



HAL
open science

Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental

Bertrand Sancey

► To cite this version:

Bertrand Sancey. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental. Ecologie, Environnement. Université de Franche-Comté, 2011. Français. NNT : 2011BESA2016 . tel-01062560

HAL Id: tel-01062560

<https://theses.hal.science/tel-01062560v1>

Submitted on 10 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée à

L'UFR des sciences & techniques de l'université de Franche-Comté

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ
Spécialité : Sciences de la Vie et de l'Environnement - Label européen
École Doctorale Homme - Environnement - Santé

**Développement de la bio-adsorption pour décontaminer
des effluents de rejets industriels :
Abattement chimique et gain environnemental**

par

Bertrand SANCEY

Chrono-Environnement UMR 6249 CNRS/UFC usc INRA

Soutenue le 01 juillet 2011 devant le jury composé de :

Mr. **Jacques Desbrières**, professeur, université de Pau : **Président - Rapporteur**

Mr. **Giangiacomo Torri**, directeur de recherches, Institut Ronzoni, Milan : **Rapporteur**

Mr. **Ion Udréa**, professeur, université de Bucarest, Roumanie : **Rapporteur**

Mme. **Corina Bradu**, chargée de recherches-HDR, université de Bucarest, Roumanie : **Examinatrice**

Mr. **François Degiorgi**, professeur associé, université de Franche-Comté : **Examineur**

Mr. **Ludovic Janus**, maître de conférences-HDR, université de Lille : **Examineur**

Mr. **Pierre-Marie Badot**, professeur, université de Franche-Comté : **Co-directeur de thèse**

Mr. **Grégorio Crini**, ingénieur d'études-HDR, université de Franche-Comté : **Directeur de thèse**

Mr. **Michel De Carvalho**, directeur général, Electrolyse Abbaye d'Acéy : **Invité**

Mme. **Sophie Gavoille**, chargée de missions, Agence de l'Eau-Besançon : **Invitée**

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	8
PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS ORALES ET AFFICHÉES	10
Articles publiés	10
Chapitre d'ouvrage	10
Communications orales	11
Communications par affiches	11
RÉSUMÉ	12
SUMMARY	13
AVANT-PROPOS	14
INTRODUCTION	16
SECTION I : ÉTAT DE L'ART BIBLIOGRAPHIQUE	24
PARTIE 1 : ÉTAT DE L'ART SUR LES PROBLÉMATIQUES INDUSTRIELLES DE LA POLLUTION DE L'EAU	26
CHAPITRE 1 : PROBLÉMATIQUES DES EAUX INDUSTRIELLES	26
1. ÉPURER : POURQUOI ?	26
1.1. Chronologie des politiques environnementales nationales	26
1.2. Protection et la gestion des ressources en eau	28
1.3. Recyclage des eaux	29
1.4. Les différents types d'eaux	32
1.5. Notion de pollution	34
1.6. Variabilité des pollutions	35
2. PRINCIPAUX POLLUANTS RENCONTRÉS DANS LES EAUX INDUSTRIELLES	40
2.1. Matières en suspension	41
2.2. Matières colloïdales	41
2.3. Pollution dissoute	42
2.4. Pollution non-miscible	45
CHAPITRE 2 : ASPECTS RÉGLEMENTAIRES	46
1. RÉGLEMENTATION POUR LES REJETS AQUEUX INDUSTRIELS	47
1.1. Notion de norme	47
1.2. Directive Cadre sur l'Eau	47
1.3. Programme Répertoire, Evaluer, Autoriser les substances Chimiques	50
1.4. Campagne Recherche et Réduction des Substances Dangereuses dans l'Eau	52
2. CADRE RÉGLEMENTAIRE POUR LES EAUX ISSUES DE TRAITEMENT DE SURFACES	57
2.1. Installations classées	57
2.2. Arrêtés	59
2.3. Les obligations des industriels	61
2.4. Redevances	61
PARTIE 2 : ÉVALUATION DE LA TOXICITÉ ET DE L'ÉCOTOXICITÉ DES REJETS INDUSTRIELS	64
CHAPITRE 1 : TOXICITÉ DES EAUX	64
1. NOTION DE TOXICITÉ	64
1.1. Toxicité des ETM	66
1.2. Toxicité des substances organiques	67
2. TOXICITÉ DES MÉLANGES DE POLLUANTS	68
CHAPITRE 2 : ÉCOTOXICITÉ DES EAUX	69
1. NOTION D'ÉCOTOXICITÉ	69
2. TESTS BIOLOGIQUES OU BIOTESTS	70

2.1. Bio-indicateurs	73
2.2. Test daphnies.....	74
2.3. Bio-indicateur <i>Lactuca sativa</i>	75
PARTIE 3 : TECHNIQUES DE DÉCONTAMINATION DES EAUX INDUSTRIELLES.....	78
CHAPITRE 1 : ÉPURER : COMMENT ?	78
1. CHOIX D'UN PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION.....	78
2. SCHÉMA GÉNÉRAL DU TRAITEMENT DES EAUX USÉES INDUSTRIELLES	79
3. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES PRINCIPALES MÉTHODES DE TRAITEMENT DES EAUX	82
4. MÉTHODES DE FINITION UTILISABLES DANS LES STATIONS DE TRAITEMENT	85
4.1. Méthodes conventionnelles de finition	85
4.2. Techniques émergentes de finition	86
4.3. Procédés innovants de finition	88
CHAPITRE 2 : DÉCONTAMINATION DES EAUX USÉES PROVENANT DE LA FILIÈRE TRAITEMENT DE SURFACES	90
1. LE TRAITEMENT DE SURFACES	90
1.1. Qu'est-ce que le traitement de surfaces ?.....	90
1.2. Le traitement de surfaces en Franche-Comté.....	92
1.3. Les étapes d'une chaîne de production traitement de surfaces	93
1.4. Description d'un atelier de traitement de surfaces	95
2. PROBLÉMATIQUES DE LA FILIÈRE	98
2.1. Provenance des polluants	98
2.2. Nature des polluants présents dans les rejets liquides.....	99
2.3. Cadre réglementaire pour les effluents de traitement de surfaces	100
3. L'ÉTAPE PHYSICO-CHIMIQUE DE TRAITEMENT DES EAUX.....	103
3.1. La physico-chimie pour traiter des effluents	103
3.2. Avantages de l'insolubilisation	107
3.3. Inconvénients de l'insolubilisation.....	107
4. COMMENT AMÉLIORER LE FONCTIONNEMENT D'UNE STATION DE TRAITEMENT POUR TENDRE VERS LE REJET ZÉRO POLLUTION ?	108
4.1. Avant de décontaminer : dépolluer à la source	109
4.2. Optimisation physico-chimique	110
4.3. Quelle étape de finition choisir ?.....	111
PARTIE 4 : L'ADSORPTION POUR TRAITER DES REJETS AQUEUX INDUSTRIELS	112
CHAPITRE 1 : TECHNIQUE DE L'ADSORPTION	113
1. DÉFINITION ET PRINCIPE	113
1.1. Système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant	113
1.2. Les deux principales méthodes d'analyse de l'adsorption	114
1.3. La mesure de l'efficacité de l'adsorption	115
2. MÉCANISMES D'ADSORPTION.....	116
2.1. Physisorption et chimisorption	116
2.2. Mécanisme par diffusion	117
2.3. Modélisation des données expérimentales.....	118
2.4. Principales interactions rapportées dans la littérature	120
2.5. Facteurs influençant l'adsorption	122
CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX ADSORBANTS	123
1. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ADSORBANTS	124
2. CHARBONS ACTIFS	125
3. AUTRES ADSORBANTS CONVENTIONNELS	128

4. ADSORBANTS NON-CONVENTIONNELS	130
5. BIO-ADSORBANTS	133
CHAPITRE 3 : LES BIOPOLYMÈRES POUR TRAITER DES EAUX USÉES	136
1. QU'EST-CE QU'UN BIOPOLYMÈRE ?	136
2. CHITINE ET CHITOSANE	136
3. ALGINATES	140
4. AMIDON	143
5. CYCLODEXTRINES	145
CHAPITRE 4 : BIO-ADSORBANTS À BASE D'AMIDON	149
1. MATÉRIAUX HYDROGELS	149
2. AMIDONS RÉTICULÉS	150
3. CYCLODEXTRINES RÉTICULÉES	152
4. COMPLEXATION DE POLLUANTS PAR DES MATÉRIAUX À BASE D'AMIDON	153
SECTION II : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	162
PARTIE 5 : MATÉRIELS & MÉTHODES	164
CHAPITRE 1 : PRODUITS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉS	164
1. PRODUITS	164
1.1. Bio-adsorbants	164
1.2. Charbon actif	166
1.3. Résines organiques	166
1.4. Rejets industriels	167
1.5. Matériel végétal pour les tests écotoxicologiques	168
2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	168
2.1. Méthode d'analyse en mode cuvée dite méthode batch	168
2.2. Oxydation chimique	169
2.3. Méthode de préparation des échantillons à doser	170
2.4. Méthode de minéralisation de l'espèce végétale	170
2.5. Test de germination	171
2.6. Test de croissance	172
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES ET PARAMÈTRES ANALYTIQUES DE L'EAU	173
1. PHOTOMÉTRIE	173
2. PARAMÈTRES DE SUIVI	174
3. DOSAGE DES POLLUANTS	178
3.1. Mesure en ETM	178
3.2. Dosage des fluorures	179
3.3. Dosage des autres éléments minéraux	180
3.4. Analyse des substances organiques	180
PARTIE 6 : RÉSULTATS D'ABATTEMENT CHIMIQUE SUITE À L'UTILISATION DE LA BIO- ADSORPTION COMME ÉTAPE INNOVANTE DE FINITION	184
CHAPITRE 1 : CHARGES POLLUANTES PRÉSENTES DANS LES DIFFÉRENTS REJETS	184
1. CARACTÉRISTIQUES DES REJETS DE TRAITEMENT DE SURFACES	184
2. SUIVI ANALYTIQUE DES DIFFÉRENTS REJETS INDUSTRIELS	188
3. REJETS INDUSTRIELS EXPRIMÉS EN FLUX	193
4. AUTRES PARAMÈTRES MESURÉS	195
CHAPITRE 2 : TRAITEMENT DE FINITION PAR BIO-ADSORPTION	198
1. ÉTUDES DES PARAMÈTRES DU BATCH	198
1.1. Influence du temps de contact	199
1.2. Influence de la quantité de bio-adsorbant	200

1.3. Influence du type de rejet provenant de chaque unité industrielle	202
1.4. Mécanisme d'adsorption	203
2. ÉTUDE DE LA VARIABILITÉ CHIMIQUE DE LA POLLUTION SUR LES RÉSULTATS DE BIO- ADSORPTION.....	204
2.1. Abattement des métaux par bio-adsorption et suivi journalier	204
2.2. Abattement de la DCO par bio-adsorption et suivi journalier	208
2.3. Abattement des autres paramètres par bio-adsorption	209
3. INTÉRÊT DE LA BIO-ADSORPTION	211
3.1. Abattement supplémentaire obtenu grâce à la bio-adsorption	211
3.2. Résultats avant et après bio-adsorption exprimés en flux.....	212
3.3. Régénération du bio-adsorbant.....	214
4. COMPARAISON DES RÉSULTATS AVEC DES ADSORBANTS CONVENTIONNELS	215
4.1. Rôle des motifs de cyclodextrines	215
4.2. Charbon actif et résines organiques	219
CHAPITRE 3 : RÔLE DE L' OXYDATION CATALYTIQUE	225
1. INTÉRÊT DE L' OXYDATION SUR LES REJETS NON TRAITÉS	226
1.1. Abattement chimique obtenu sur deux substances organiques	226
1.2. Rejets industriels.....	229
2. INTÉRÊT DE L' OXYDATION SUR LES REJETS BIO-ADSORBÉS	231
PARTIE 7 : GAIN ENVIRONNEMENTAL OBTENU SUITE À L' UTILISATION DE LA BIO- ADSORPTION COMME ÉTAPE DE FINITION	234
CHAPITRE 1 : BIO-ESSAIS SUR LES REJETS INDUSTRIELS	236
1. TESTS DAPHNIES	236
2. RÉSULTATS DES TESTS DE GERMINATION	238
2.1. Influence du type de rejet sur la germination.....	238
2.2. Suivi des résultats dans le temps	240
2.3. Relation entre toxicité des rejets et concentrations en polluants	241
3. RÉSULTATS DES TESTS DE CROISSANCE	243
3.1. Effets des différents rejets des 4 unités industrielles	243
3.2. Accumulation des métaux dans les végétaux.....	246
4. INTÉRÊT DE L' OXYDATION SUR LES RÉSULTATS DE GERMINATION	248
CHAPITRE 2 : BIO-ESSAIS APRÈS EXPOSITION À DES SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES	250
1. TESTS DE GERMINATION	250
2. COURBES DOSE-RÉPONSE RÉALISÉES À L' AIDE DE SOLUTIONS MONOMÉTALLIQUES	253
3. RÉSULTATS ÉCOTOXICOLOGIQUES OBTENUS À PARTIR DE SOLUTIONS POLYCONTAMINÉES	254
4. TESTS DE GERMINATION LORS DE L' EXPOSITION À DEUX SUBSTANCES ORGANIQUES : LE 1,2 DICHLOROBENZÈNE ET LE NONYLPHÉNOL DIÉTHOXYLATE	259
5. RÉSULTATS DES TESTS DE GERMINATION APRÈS OXYDATION	260
CHAPITRE 3 : RÔLE DE LA BIO-ADSORPTION SUR LES RÉSULTATS DES BIO-ESSAIS	261
1. RÉSULTATS DU TEST DAPHNIA MAGNA APRÈS BIO-ADSORPTION	261
2. EFFET D' UN TRAITEMENT PAR BIO-ADSORPTION SUR LA TOXICITÉ DES DIFFÉRENTS REJETS INDUSTRIELS ÉTUDIÉS - MISE EN ÉVIDENCE D' UNE DIMINUTION DE LA TOXICITÉ A L' AIDE DE BIO-ESSAIS SUR DES GRAINES DE LAITUES LACTUCA SATIVA	262
2.1. Diminution de la toxicité des rejets traités par un bio-adsorbant.....	262
2.2. Augmentation de la croissance des plants après bio-adsorption.....	264
3. COMPARAISON DES RÉSULTATS DES BIO-ESSAIS VÉGÉTAUX OBTENUS AVEC D' AUTRES ADSORBANTS	267

4. INFLUENCE DU CHAÎNAGE OXYDATION-ADSORPTION SUR LES RÉSULTATS DES BIO- ESSAIS	269
SECTION III : DISCUSSION GÉNÉRALE	272
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	282
BIBLIOGRAPHIE	286
GLOSSAIRE & ABRÉVIATIONS	306
ANNEXES	308

REMERCIEMENTS

Monsieur Grégorio Crini a dirigé mon travail depuis mon entrée au laboratoire Chrono-environnement. Je tiens à le remercier chaleureusement, non seulement pour son degré d'implication dans ces travaux, la qualité de son encadrement et la pertinence de ses remarques, mais également pour sa disponibilité et sa bonne humeur quotidiennes. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mes plus vifs remerciements, en espérant qu'il trouvera des résultats à la mesure de la confiance et du dévouement qu'il m'a accordés.

Je tiens à remercier Pierre-Marie Badot, professeur à l'université de Franche-Comté, qui a co-dirigé ce travail, pour son investissement de qualité dans le suivi scientifique des résultats. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.

J'adresse mes profonds et sincères remerciements à Monsieur Ion Udréa, professeur à l'université de Bucarest, pour l'accueil qu'il m'a réservé lors de mon stage de 3 mois au sein de son laboratoire de recherche et pour l'honneur qu'il me fait de rapporter ce travail.

Messieurs Jacques Desbrières, professeur à l'université de Pau, et Giangiacomo Torri, directeur de recherches et directeur de l'institut Ronzoni de Milan ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail en étant rapporteurs. Je leur adresse mes remerciements les plus respectueux.

Je suis profondément reconnaissant à Madame Dr Corina Bradu, chargée de recherches-HDR à l'université de Bucarest, pour m'avoir consacré beaucoup de temps tout au long de mon stage et de m'avoir fait découvrir la Roumanie. Ces trois mois resteront pour moi une très belle expérience scientifique et humaine.

Messieurs Ludovic Janus, maître de conférences-HDR à l'université de Lille, François Degiorgi, professeur associé à l'université de Franche-Comté, Michel De Carvalho, directeur d'Electrolyse Abbaye d'Acéy, et Madame Sophie Gavaille, chargée de missions à l'Agence de l'Eau de Besançon, me font l'honneur de participer au jury. Qu'ils veuillent bien accepter mes plus vifs remerciements.

Je souhaite remercier tout particulièrement Madame Nadia Crini, responsable du pôle analytique du laboratoire Chrono-environnement, sans qui ce travail n'aurait pu aboutir, et en particulier pour les centaines d'analyses réalisées et les nombreux échanges scientifiques. Je la remercie également pour sa disponibilité permanente, son implication, ses conseils et son soutien amical au cours de ces 3 années.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les partenaires industriels qui ont participé à ce travail au travers du projet METALDEX : Messieurs Jean-François Minary et Emmanuel Grosjean de Zindel Industrie (Devecey), Messieurs Xavier Hutinet et Thierry Barthelet de Silac Industrie (Champlitte), Messieurs Michel De Carvalho, Albert Colin et Mickael Rietmann d'Electrolyse Abbaye d'Accey (Vitreux) et Madame Nadia Chauvin de Cœur d'Or Industrie (Maîche). Leur accueil, leur confiance, leur aide, leur sympathie et la totale liberté accordée au sein de leur entreprise m'ont été d'un apport des plus profitables.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans le soutien financier de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse, le CNRS et la région de Franche-Comté.

J'adresse mes remerciements à toute l'équipe chrono-environnement, et en particulier à mes deux collègues doctorants, Jérémie Charles et François Renault, pour tous les échanges techniques et scientifiques quotidiens, dans la bonne humeur. Je tiens à remercier chaleureusement le post-doctorant Giuseppe Trunfio de l'université de Messine pour ses nombreux conseils, sa disponibilité et son amitié. Je remercie tous les stagiaires pour leur aide précieuse et leur participation aux résultats : Aurélie Zeller, Michel Pareira, Julien Cornu, Aurélie Heulin, Benoit Bellot, Jean-Yves Morosolli, et plus particulièrement Louis-Fabien Lucas. Un grand merci à Marion Jacquot pour l'aide apporté dans le traitement statistique des données. Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont pris de leur temps pour relire cette thèse.

Je terminerais en remerciant tout particulièrement ma famille et ma conjointe, Anne Catherine, qui m'ont soutenu et donné le courage de surmonter les moments difficiles. Merci également à tous mes amis du Haut-Doubs.

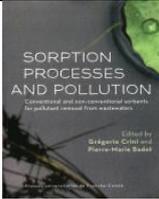
PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS ORALES ET AFFICHÉES

Ce travail de thèse a fait l'objet de plusieurs articles et de communications dans des congrès nationaux, européens et internationaux.

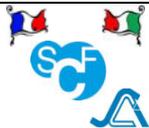
ARTICLES PUBLIÉS

	Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity. In: Journal of Environmental Management (FI = 2,3) Vol. 92 (2011) p. 765-772. B. Sancey , G. Trunfio, J. Charles, J.F. Minary, S. Gavaille, P.M. Badot and G. Crini
	Effect of additional sorption treatment by cross-linked starch of wastewater from a surface finishing plant. In: Industrial & Engineering Chemistry Research (FI = 1,7) Vol. 50 (2011) p. 1749-1756. B. Sancey , J. Charles, G. Trunfio, P.M. Badot, M. Jacquot, X. Hutinet, S. Gavaille and G. Crini
	Traitements conventionnels et émergents des eaux usées de la filière traitement de surface. Dans : Traitement et Matériaux, n° 408 (2011) p. 14-21. G. Crini, M. De Carvalho, S. Gavaille et B. Sancey
	Sorption onto crosslinked cyclodextrin polymers for industrial pollutants removal: An interesting environmental approach. In: Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry 70 (2011) 315-320. B. Sancey , G. Trunfio, J. Charles, P.M. Badot and G. Crini
	Biosorption on crosslinked starch for metal removal from industrial effluents. In: Journal of Water Science 23 (2010) 275-283. Sancey B. , Morin-Crini N., Lucas L.F., Degiorgi F., Minary J.F., Badot P.M., Crini G

CHAPITRE D'OUVRAGE

	Cross-linked cyclodextrins for pollutant removal. In: Sorption Process and Pollution. G. Crini and P.M. Badot, eds. Besançon: PUFC, chap. 13 (2010) p. 335-358. B. Sancey , G. Crini, G. Trunfio, N. Morin-Crini and P.M. Badot
---	--

COMMUNICATIONS ORALES

	<p>16^{ème} Forum des jeunes chercheurs, Besançon, 7-8 Juin 2010 : Décontamination d'effluents industriels sur des matériaux nouveaux matériaux adsorbants : approche chimique et impact environnemental. B. Sancey, P.M. Badot et G. Crini</p>
	<p>GIFC-2010, Journées franco-italiennes de chimie, Gênes, Italie, 26-27 avril 2010 : Industrial wastewater treatment by biosorption on starch-based material: Chemical abatement and environmental impact. B. Sancey, P.M. Badot and G. Crini</p>
	<p>IX^{ème} Colloque franco-roumain sur les polymères, Alba Iulia, Roumanie, 27-29 août 2009 : La bioadsorption pour traiter les métaux présents dans les effluents de rejets de la filière traitement de surfaces : une approche écologiquement intéressante. B. Sancey, G. Crini et P.M. Badot</p>

COMMUNICATIONS PAR AFFICHES

	<p>10^{ème} Journée scientifique du GFP du Grand Est, Reims, 9 septembre 2010 : Cyclodextrines modifiées pour traiter des eaux industrielles : Abatement chimique et gain environnemental. G. Crini, J. Charles, B. Sancey, G. Trunfio, N. Crini-Morin, F. Degiorgi, P.M. Badot, M. Rietmann, M. De Carvalho, A. Colin, S. Gavaille, C. Lagarrigue, C. Bradu, I. Udrea, C. Gardini, C. Cosentino, G. Eisele, E. Urso, S. Bertini, M. Guerrini, A. Naggi et G. Torri</p>
	<p>Colloque de la SEFA, Versailles, 31 mars et 1^{er} avril 2010 : Décontamination d'effluents industriels a l'aide de matériaux bioadsorbants : approche chimique et impact environnemental. B. Sancey, G. Trunfio, J. Charles, G. Torri, C. Bradu, I. Udrea, F. Degiorgi, J.-F. Minary, P. M. Badot et G. Crini</p>
	<p>15th International Cyclodextrin Symposium, Vienne, Autriche, 09-12 May 2010: Sorption onto crosslinked cyclodextrin polymer for industrial pollutant removal: An interesting environmental approach. B. Sancey, G. Crini, G. Trunfio, J. Charles, X. Hutinet, G. Torri and P.M. Badot</p>

RÉSUMÉ

L'industrie de traitement de surfaces (TS) utilise de nombreux produits chimiques, en particulier des métaux toxiques et des substances organiques, qui sont connus pour être nocifs vis-à-vis des humains et de l'environnement. En raison d'une réglementation de plus en plus stricte, les effluents contenant des métaux lourds (Zn, Cu, Ni, Fe, Al, Cr, etc.) et de la charge organique caractérisée par le paramètre DCO (demande chimique en oxygène) doivent être traités. Il existe une grande variété de procédés de traitement des eaux usées provenant de la filière traitement de surface. En général, les systèmes conventionnels de détoxification se composent principalement d'un ajustement de pH, d'une oxydation des cyanures et d'une réduction des chromes, suivi d'une précipitation sous forme d'hydroxydes et d'une clarification, et parfois d'une étape d'adsorption sur charbon pour enlever la DCO résiduelle. Cependant, la technologie sur charbon actif présente plusieurs problèmes tels que la saturation rapide et des problèmes de colmatage et de régénération des réacteurs. Comme les résines d'échange d'ions, leur utilisation est restreinte due au coût élevé. Pour ces raisons, la plupart des petites et moyennes entreprises ne peuvent pas utiliser de tels traitements. Ainsi, afin de répondre à ces problématiques, de nombreuses études sont menées pour trouver des alternatives peu coûteuses, qui soient efficaces et acceptables pour un usage industriel. Dans cette étude, la bio-adsorption sur un bio-adsorbant d'amidon réticulé a été utilisée pour retenir les métaux et la DCO contenus dans différents effluents industriels. L'adsorption a été étudiée en fonction du temps de contact, de la masse d'adsorbant et de la charge polluante (concentration, nature). L'influence de ces paramètres sur l'efficacité d'adsorption a été évaluée en utilisant une méthode conventionnelle en mode cuvée dite méthode en batch. Les résultats ont montré que le matériau présente des capacités d'adsorption élevées vis-à-vis des ions métalliques, ce qui permet de diminuer les concentrations métalliques en dessous des valeurs réglementaires. Des résultats similaires ont été obtenus vis-à-vis de la charge organique, et ceci quelque soit le type d'effluent. Afin d'évaluer l'impact des rejets industriels provenant de quatre entreprises différentes de TS, nous avons effectué des tests écotoxicologiques normalisés basés sur l'utilisation de graines de laitue *Lactuca sativa*. Nous avons mesuré le taux de germination, la longueur et la masse des laitues. Les résultats ont permis de comparer la toxicité des quatre rejets : les rejets contenant du cuivre et du nickel ont un impact beaucoup plus élevé que ceux contenant du zinc ou de l'aluminium. De plus, les tests de germination effectués à l'aide de solutions synthétiques ont confirmé que les mélanges de métaux présentent une toxicité plus élevée que celle de leurs constituants considérés isolément. Les tests de phytotoxicité ont été également réalisés sur les rejets industriels avant et après adsorption. Ces tests biologiques ont confirmé l'efficacité du procédé pour diminuer fortement la toxicité du rejet. L'abattement chimique et la réduction de la toxicité ont démontré que la bio-adsorption sur un matériau non-conventionnel peut être une étape de finition intéressante pour la détoxification des rejets industriels. Enfin, les tests biologiques normalisés sont rapides, faciles à mettre en œuvre et parfaitement reproductibles. Ils pourraient être utilisés en routine pour évaluer les impacts d'un rejet industriel, même lorsque celui-ci satisfait aux exigences réglementaires.

Mots-clés : effluent industriel, épuration, bio-adsorption, amidon, métaux, DCO, tests écotoxicologiques, *Lactuca sativa*

SUMMARY

The surface-treatment industry consumes an important range of chemicals, in particular toxic metals and organics that are known to be harmful to humans and the environment. Because of more and more stringer regulations, effluents polluted with heavy metals (Zn, Cu, Ni, Fe, Al, Cr, etc.) and organics characterized by COD (chemical oxygen demand) must be treated. There are a variety of treatment processes for wastewater from surface-treatment industry. In general, conventional treatment detoxification systems mainly consist of pH adjustments, oxidization of cyanide and reduction of chromium bearing wastewaters, followed by hydroxide precipitation, clarification, and sometimes carbon sorption for COD removal. However, active carbon technology presents several problems such as rapid saturation and clogging of the reactors. Like ion-exchange resins, their widespread use is restricted due to high cost. For these reasons, most small and medium-size enterprises cannot employ such treatments. Thus, in order to overcome these problems, many attempts have been made to find inexpensive alternative sorbent, that are both effective and acceptable for industrial use. In this study, biosorption using a starch-based crosslinked adsorbent is used for the removal of heavy metals and COD from industrial effluents. The adsorption of metals was studied as a function of contact time, adsorbent mass and pollutant load. The influence of these parameters on the adsorption efficiency was evaluated using a conventional batch method. Batch experiments showed that the material exhibited high sorption capacities toward metal ions, leading to concentrations under current regulation values. Similar results were obtained for COD removal. To assess the impact of industrial effluent from four different surface treatment companies, we performed standardized bioassays using seeds of the lettuce *Lactuca sativa*. We measured the rate of germination, and the length and mass of the lettuce plantlet. The results were used to compare the overall toxicity of the different effluents: effluents containing copper and nickel had a much higher impact than those containing zinc or aluminum. In addition, germination tests conducted using synthetic solutions confirmed that mixtures of metals have higher toxicity than the sum of their separate constituents. Phytotoxicity tests were also carried out on discharged industrial waters before and after the finishing sorption treatment. Germination tests confirmed the efficiency of the sorption to radically decrease the effluent toxicity. Both the chemical abatement and toxicity mitigation of waste water showed that biosorption onto a non-conventional sorbent may constitute an interesting additional treatment step for the detoxification of industrial wastewater. These biological tests are fast, easy to implement and reproducible. They could be routinely used to check the impact of industrial discharges, even when they meet regulatory requirements.

Key-words: industrial effluents, removal, biosorption, starch, metals, COD, bioassays, *Lactuca sativa*

AVANT-PROPOS

Ce travail de thèse, réalisé au laboratoire Chrono-environnement UMR 6249 usc INRA de l'université de Franche-Comté, s'inscrit dans le cadre du **projet METALDEX** « Métaux Lourds et Effluents Industriels » (2009-2012) financé par l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse. C'est un **partenariat original** qui associe l'équipe universitaire à un établissement public et à des industries régionales. L'objectif principal du projet est de réduire les pollutions par les substances dangereuses, notamment les métaux et les polluants organiques, en proposant des solutions innovantes de décontamination économiquement viables et ayant peu ou pas d'impact sur l'environnement.

Industriels partenaires du projet METALDEX :

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">• ZINDEL à Devecey (Doubs)• Papeterie de Novillars (Doubs)• SILAC (Champlitte, Haute-Saône)• Électrolyse Abbaye d'Acey (Vitreux, Jura)• Cœur d'Or (Maiche, Doubs) |
|---|

La Région Franche-Comté est particulièrement concernée par les rejets des industries du traitement de surfaces. C'est un secteur industriel en pleine mutation et soumis

à des bouleversements importants, notamment dans le domaine de l'environnement. La filière doit innover pour réduire la pollution des eaux et préserver les milieux aquatiques. La réduction de la présence de substances dangereuses dans ses rejets constitue, en effet, un enjeu environnemental majeur. **Ce type d'action est encouragé par les agences de l'eau.**

Actuellement, il n'existe pas de solutions à la fois économiquement viables pour de petites structures industrielles, techniquement réalisables à l'échelle industrielle et environnementalement satisfaisantes. **La bio-adsorption pourrait être une technique de décontamination prometteuse.** Ainsi, à travers le projet METALDEX, le laboratoire **Chrono-environnement** apporte son expertise scientifique auprès de cinq industriels de la région de Franche-Comté de manière à limiter l'impact de leurs rejets sur les milieux aquatiques en proposant des solutions innovantes par bio-adsorption, industriellement réalisables et environnementalement satisfaisantes.

INTRODUCTION

La **filière industrielle de traitements de surfaces** (TS) utilise dans ses procédés de fabrication des volumes importants d'eau et de produits chimiques, principalement des formulations à base de complexants, dégraissants, décapants, tensio-actifs et/ou de démétallisants. Elle est considérée comme l'une des plus polluantes en matière de rejets dans les milieux aquatiques.

Le **principal problème environnemental** auquel est confrontée la filière TS est surtout celui de la **forte charge polluante des eaux issues de leurs procédés** industriels. Ce sont les bains de dépôts et de rinçage qui posent problème car ils donnent naissance à des effluents complexes et fortement chargés notamment d'un cocktail d'éléments traces métalliques (ETM). Une partie des substances indésirables est entraînée par les pièces traitées dans les bains de rinçage successifs et une autre partie est évacuée avec les bains de procédés usés qui sont éliminés lorsqu'ils ne contiennent plus suffisamment d'éléments actifs.

Ces bains acides et/ou basiques contiennent non seulement un mélange d'ETM (Ni, Zn, Pb, Cr, Cu, Fe, As...), mais également des cyanures libres et/ou complexés, du bore et du fluor, des sels (Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} ...), de la turbidité et de la charge organique composées de matières en suspension et/ou dissoutes et de nature chimique variée (hydroxydes, acide chloroacétique, trichloroéthylène, pentachlorobenzène, trichlorobenzènes, nitrotoluène, chloroforme, nonylphénols...). La présence de substances organiques provient notamment de la présence d'huiles et/ou de l'utilisation de solvants et de dégraissants.

Lorsqu'elles sont présentes dans les rejets, ces substances sont libérées dans le milieu sous des formes assez facilement assimilables par la faune et la flore. Certaines de ces substances sont connues pour être toxiques pour l'Homme et l'environnement. Elles peuvent s'accumuler dans les organismes et présenter des phénomènes de biomagnification tout au long des réseaux trophiques.

Il existe de **nombreuses méthodes physico-chimiques de traitement des eaux** pour séparer les ETM et la charge organique de l'eau dans les effluents industriels, et les récupérer avant le rejet dans le milieu aquatique.

On peut citer l'insolubilisation chimique, la co-précipitation, l'échange d'ions sur résines chélatantes, l'oxydation chimique, les techniques membranaires comme l'osmose inverse, les méthodes électrochimiques ou électro-membranaires comme l'électrocoagulation, l'adsorption sur charbon actif ou encore l'évaporation. Certaines de ces méthodes (osmose inverse, électrocoagulation, évaporation, etc.) sont très efficaces. Cependant, elles ne sont pas utilisées à l'échelle industrielle pour des raisons à la fois technologiques et économiques. En effet, pour les petites structures industrielles, ces techniques de traitement représentent des coûts économiques en investissement et en fonctionnement incompatibles avec leur équilibre économique. Ceci oblige donc les industriels, notamment les PME/PMI, **à s'intéresser à de nouvelles méthodes d'épuration qui doivent être plus efficaces sans être trop onéreuses.**

Il est bien connu que la **précipitation chimique**, technique dite de l'insolubilisation, est encore actuellement le procédé le plus largement utilisé pour l'enlèvement des métaux des effluents, suivi des techniques de filtration. Pour respecter les réglementations en vigueur, la filière TS met souvent en œuvre un système d'épuration en deux étapes pour abattre les pollutions métalliques, colloïdale et organique. La première étape est un prétraitement spécifique (déchromatation, décyanuration, oxydation, réduction) suivi d'une neutralisation. La deuxième étape consiste à insolubiliser les métaux par alcalinisation ; cette étape est suivie d'une floculation par des polymères synthétiques, en général anioniques. Une décantation permet ensuite de séparer l'eau épurée et la boue chimique qui est envoyée dans un centre d'enfouissement contrôlé. Ce traitement chimique est parfois, mais rarement, complété par un traitement de finition par filtration sur sable ou adsorption sur matériau adsorbant (charbons actifs ou résines organiques commerciales).

Les industries TS rencontrent différents problèmes dans l'épuration de leurs effluents. Les méthodes classiques d'insolubilisation ne permettent pas d'abattre la totalité de la charge polluante. En outre, les procédés de traitement utilisés pour réduire les impacts environnementaux des filières TS constituent eux-mêmes une source de préoccupations car ils présentent deux principaux inconvénients, à savoir l'utilisation au cours des étapes de précipitation/floculation de produits chimiques et polymères synthétiques (polyacrylamides, polyacryliques, polymères métalliques) potentiellement toxiques, et une production importante de boues chimiques, qui sont des déchets qu'il faut mettre en centre d'enfouissement contrôlé.

La filtration sur sable pose quant à elle le problème du colmatage des filtres, ce qui décourage souvent les industriels. Les performances épuratoires des différents procédés d'adsorption sont variables. Elles sont très liées aux procédés industriels et à leur variabilité qui modulent la nature et la complexité chimique (présence d'un cocktail de métaux et d'autres substances organiques et/ou minérales) des eaux usées. De plus, les adsorbants classiques tels que les charbons actifs et polymères organiques présentent l'inconvénient de se saturer assez rapidement. Il faut donc les renouveler régulièrement, ce qui constitue également un coût financier important. Dans tous les cas, l'utilisation de ces adsorbants représente un coût environnemental élevé puisque des dépenses énergétiques importantes sont consenties pour les produire ou les régénérer. **Il existe donc un besoin de développer de nouveaux systèmes adsorbants plus performants du point de vue de l'abattement de l'ensemble de la pollution et restant économiquement viables.**

La littérature montre que **la bio-adsorption semble être une voie prometteuse** (Crini, 2006a, 2005 ; Guibal 2004). En effet, la bio-adsorption sur des matériaux non-conventionnels dits bio-adsorbants a été proposée comme une option intéressante particulièrement lorsque l'adsorbant employé est naturel, abondant et peu onéreux. On peut citer les biomasses algales, la tourbe ou encore les déchets issus de l'industrie du bois ou de la pêche. L'amidon fait également l'objet de nombreuses études dans la littérature. Cependant, il faut souligner que la plupart des études ont été réalisées sur des échantillons ne contenant qu'un ou deux polluants. Il existe, en effet, très peu de travaux sur les mélanges industriels complexes. Ce dernier point constitue un verrou scientifique important.

Depuis plusieurs années, **notre laboratoire développe de nouvelles méthodes de biofloculation et de bio-adsorption visant à abattre la charge polluante des effluents industriels** issus des filières papetières, textiles ou bois, tout en s'inscrivant dans un cadre d'écotechnologie environnementale centrée sur le respect de la qualité des milieux aquatiques (Renault, 2010 ; Adam et al., 2009). Les biofloculants et bio-adsorbants utilisés dans ces bioprocédés de décontamination proviennent de substances naturelles. Ce sont des **biopolymères** ou polysaccharides comme l'amidon et la chitine, et leurs principaux dérivés, respectivement les cyclodextrines et le chitosane.

L'objectif principal des recherches est de valoriser des produits et coproduits d'origine animale ou végétale, enrichis en biopolymères, en matériaux valorisables, ayant peu ou pas d'impact sur notre environnement, pour piéger et transporter des molécules ou ions polluant(e)s. Ce projet répond à des besoins des industries de la pêche et agroalimentaire en valorisant des coproduits, tout en s'inscrivant dans une préoccupation environnementale durable (dépollution de l'eau). **L'intérêt réside dans la possibilité de concilier valorisation et dépollution en associant recherche universitaire fondamentale et recherche industrielle appliquée.**

Dans ce travail de thèse, **nous avons étudié la possibilité d'utiliser des coproduits d'origine végétale comme systèmes adsorbants de polluants environnementaux.** Ces matériaux sont des farines de blé enrichies en amidon et déprotéinées. Ces farines de blé sont intéressantes à utiliser pour trois raisons. La première concerne le **développement de matériaux naturels** pour des applications spécifiques dans la dépollution des eaux. La majorité des flocculants, coagulants et adsorbants organiques utilisés dans le domaine du traitement de l'eau sont obtenus à partir de ressources synthétiques (pétrolières). Depuis plusieurs années, il y a un intérêt croissant pour utiliser des ressources renouvelables et non synthétiques, ayant peu ou pas d'impact sur notre environnement. Les farines que nous modifions sont des produits abondants et bon marché, issus de matières premières agricoles renouvelables, biodégradables et biocompatibles.

La seconde raison s'inscrit dans le cadre du **développement de la chimie durable.** Les farines de blé que nous utilisons sont des fractions déprotéinées enrichies en amidon, polysaccharide qui présentent une chimie de modification très intéressante. D'un point de vue chimique, ce sont des polymères hydrophiles, possédant une structure particulière et des groupements réactifs qui permettent de les modifier en fonction des applications désirées. Cependant, l'amidon ne possède pas naturellement de bonnes capacités d'adsorption. Comme pour les charbons, il faut donc les transformer chimiquement pour leur conférer des propriétés spécifiques de complexation, de chélation et/ou de floculation.

La dernière raison concerne la **valorisation d'un coproduit industriel** afin de répondre à des problématiques industrielles. Dans un contexte économique difficile, caractérisé par une concurrence accrue sur le marché des polysaccharides, les producteurs de céréales s'interrogent sur les possibilités de nouveaux débouchés pour les produits et déchets de ce secteur d'activité.

La plupart des réponses qui leur sont faites évoquent des perspectives de développement dans les domaines de l'agroalimentaire et surtout des biotechnologies. En particulier, les produits à base d'amidon trouvent des applications dans de nombreux domaines industriels (bioplastiques, colles, cosmétologie...). Cependant, **l'amidon est peu utilisé dans le secteur de la dépollution en tant que système adsorbant**. C'est ce dernier aspect qui motive le plus notre démarche.

Le laboratoire a breveté un nouveau matériau biodégradable à base d'amidon réticulé capable de complexer divers polluants dont les dérivés benzéniques, les phénoliques, et les colorants présents dans des rejets industriels (Crini, 2006b). **Le présent travail de thèse tente d'élargir les applications de ce nouveau matériau vers d'autres effluents industriels**, et notamment ceux issus des stations de traitement de filières traitement de surfaces. L'objectif principal est de démontrer l'intérêt, à la fois chimique et écotoxicologique, d'utiliser un système bio-adsorbant innovant non-conventionnel pour compléter le traitement des eaux usées industrielles de TS et ainsi répondre aux impératifs décrits précédemment. **Cette thèse s'inscrit dans une démarche de développement de méthodes innovantes de décontamination d'effluents par des substances naturelles, en réponse à l'évolution des autorisations réglementaires de rejets**.

Pour atteindre notre objectif, nous avons étudié et optimisé d'une part les propriétés adsorbantes d'un nouveau matériau vis-à-vis de différents polluants, et d'autre part, nous avons évalué l'intérêt du procédé de bio-adsorption en matière d'efficacité environnementale en mettant en œuvre des tests biologiques de phytotoxicité, basés sur l'utilisation de graines de laitue *Lactuca sativa*. Cet outil biologique a été utilisé afin d'évaluer l'impact des rejets industriels provenant de quatre entreprises différentes de TS.

Il y a un intérêt évident à coupler **deux approches différentes mais complémentaires** comme la **chimie environnementale** et l'**écotoxicologie**, pour évaluer la qualité environnementale. En effet, l'analyse chimique se limite à la détermination des niveaux de contamination par tel ou tel polluant des biotopes, sans prendre en considération l'effet de ces polluants sur la composante vivante des écosystèmes. Elle suppose que les polluants, dont on cherche à se prémunir, sont identifiables et en nombre restreint, ce qui est rarement le cas.

En outre, les analyses chimiques ne donnent aucune indication sur les phénomènes de synergie et d'antagonisme entre les polluants, sur les quantités biodisponibles ou déjà stockées dans les organismes vivants et potentiellement relargables dans le milieu ou accumulables dans la chaîne alimentaire. L'utilisation d'outils écotoxicologiques, et donc de la réponse biologique globale par le biais de bio-essais, pallie cette limite et reflète les phénomènes d'interactions entre les polluants présents dans un mélange ainsi que leur réelle biodisponibilité dans les écosystèmes pollués.

Dans ce travail de thèse, la **démarche scientifique, à la fois chimique et écotoxicologique**, mise en place est la suivante :

- analyser et suivre les paramètres chimiques de caractérisation des eaux industrielles afin de mieux comprendre le fonctionnement des stations de décontamination (volet **analyse chimique**) ;
- étudier et valider un nouveau bio-adsorbant récemment breveté par le laboratoire pour traiter des eaux industrielles par le procédé de bio-adsorption (volet **ingénierie et traitement des eaux**) ;
- démontrer à la fois la toxicité des rejets industriels et l'intérêt environnemental de la bio-adsorption par l'utilisation d'un outil écotoxicologique (volet **écotoxicologie**) ;
- mettre en évidence une éventuelle relation entre l'abattement chimique et le gain écotoxicologique obtenus, pour ainsi évaluer l'impact environnemental des procédés de traitement des eaux (volet **évaluation environnementale**).

Le **mémoire** s'articule autour de **trois grandes sections**, chacune des deux premières sections comportent plusieurs parties, elles-mêmes divisées en plusieurs chapitres.

La première section est un état de l'art bibliographique sur le sujet et est constituée de 4 grandes parties. La première partie composée de deux chapitres expose les problématiques industrielles de pollution de l'eau. Le premier chapitre décrit les problèmes de contamination de l'eau, et en particulier, présente les principales pollutions rencontrées dans les eaux industrielles. Le second chapitre aborde les aspects réglementaires et détaille le cadre réglementaire pour les eaux issues de TS.

La seconde partie s'intéresse à l'évaluation de la toxicité et de l'écotoxicité des rejets industriels. Les deux chapitres de cette partie décrivent l'utilisation de bio-indicateurs comme outils de caractérisation de l'impact environnemental des eaux industrielles. L'intérêt d'utiliser le bio-indicateur *Lactuca sativa* sera ainsi mis en évidence. Le premier chapitre de la troisième partie du manuscrit décrit les techniques de décontamination des eaux industrielles. Il dresse un état de l'art sur les avantages et les inconvénients des principales techniques de décontamination pour traiter des effluents. Le second chapitre décrit le métier de traiteur de surfaces et aborde les problématiques de traitement des eaux provenant de la filière TS. Nous évoquerons, notamment, les problèmes de la physicochimie, principale technique utilisée par ce secteur industriel. Ce chapitre présente également les méthodes dites de finition susceptibles d'être utilisées pour compléter le traitement des eaux. La quatrième partie est un état de l'art sur le traitement des eaux par adsorption. Les matériaux adsorbants sont décrits, avec une attention particulière pour les bio-adsorbants à base d'amidon.

La seconde section du manuscrit expose les protocoles expérimentaux et tous les résultats chimiques et écotoxicologiques. Dans les deux chapitres de la cinquième partie sont décrits les produits et techniques utilisés, ainsi que tous les paramètres analytiques de l'eau qui ont servi à caractériser les rejets. L'outil méthodologique biologique utilisé pour caractériser l'écotoxicité des effluents est également décrit. Dans la sixième partie, nous présenterons les résultats des études expérimentales de bio-adsorption que nous avons réalisées. Dans le premier chapitre, nous décrivons les charges polluantes présentes dans les différents rejets industriels. Le second chapitre démontre l'intérêt d'utiliser la bio-adsorption comme étape de finition dans le traitement des effluents industriels. Les troisième et quatrième chapitres montrent respectivement une comparaison des résultats avec d'autres matériaux conventionnels et le rôle de l'oxydation chimique proposée dans nos études. La septième et dernière partie est consacrée à l'approche écotoxicologique et aux résultats des bio-essais végétaux obtenus à la fois sur les rejets industriels et sur des solutions synthétiques. Elle présente également les résultats écotoxicologiques obtenus après bio-adsorption et oxydation chimique.

Les points essentiels des résultats, tant d'un point de vue chimique que écotoxicologique, seront discutés dans la discussion générale présentée dans la **troisième section du manuscrit** afin de **tenter de relier efficacité chimique et gain écotoxicologique.**

SECTION I :
ÉTAT DE L'ART
BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE 1 : ÉTAT DE L'ART SUR LES PROBLÉMATIQUES INDUSTRIELLES DE LA POLLUTION DE L'EAU

Cette première partie a pour principal objectif de décrire un état de l'art sur les problématiques industrielles de la pollution de l'eau. Elle est composée de deux chapitres : le premier décrit les principales problématiques des eaux industrielles, en s'intéressant tout particulièrement aux principales pollutions rencontrées dans les eaux industrielles ; le second chapitre s'intéresse aux aspects réglementaires, et décrit le cadre réglementaire pour les eaux issues de traitement de surfaces.

CHAPITRE 1 : PROBLÉMATIQUES DES EAUX INDUSTRIELLES

1. ÉPURER : POURQUOI ?

1.1. CHRONOLOGIE DES POLITIQUES ENVIRONNEMENTALES NATIONALES

En France, le cadre législatif et réglementaire relatif à la protection de l'eau a été mis en place progressivement. Si certains fondements de la politique de l'eau remontent au XVIème siècle, l'organisation actuelle repose essentiellement sur la loi du **16 décembre 1964** (loi n° 64-1245), qui a ensuite été complétée et amendée à de nombreuses reprises. Cette loi organise la gestion de l'eau par bassin versant en établissant trois principes essentiels, novateurs à l'époque, et qui sont maintenant largement reconnus. Ces trois principes sont d'abord une gestion décentralisée au niveau des grands bassins hydrographiques, ensuite une gestion concertée et enfin des outils financiers incitatifs. Pour organiser la concertation et le partage des responsabilités, des structures consultatives (les comités de bassin) et des organismes exécutifs (les Agences de l'Eau) ont été alors créés dans chaque grand bassin (Melquiot, 2004 ; Genin et al., 2003 ; Morand-Deville, 2000).

Une autre loi importante dite « loi Pêche » (**loi du 29 juin 1984**) a organisé la pêche en eau douce et la gestion des ressources piscicoles. Avec cette loi, la prise en compte du milieu aquatique a fortement progressé. Elle a introduit l'obligation de « débit réservé », c'est-à-dire un débit considéré comme débit minimal écologique, qui est imposé aux gestionnaires de barrages, afin de garantir le fonctionnement des écosystèmes aquatiques en aval des ouvrages.

La **loi du 3 janvier 1992** dite loi sur l'Eau a posé les principes d'une véritable gestion intégrée de l'eau en mettant en avant le caractère patrimonial de l'eau (« l'eau est patrimoine commun de la Nation »), une gestion équilibrée entre les différents usages de l'eau, une gestion globale de l'eau sous toutes ses formes (superficielle, souterraine, marine, côtière), la préservation des écosystèmes aquatiques et des zones humides, la valorisation de l'eau comme ressource économique, et la priorité de l'alimentation en eau potable. Cette loi a également mis en place des instruments de planification à l'échelle des bassins versants comme le Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) pour les grands bassins versants et le Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux) pour les sous-bassins (SAGE).

La **loi du 21 avril 2004** a transposé en droit français la **Directive Cadre sur l'Eau** promulguée par la commission européenne le 23 octobre 2000 (DCE, 2000/60/CE). Cette directive établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Elle vise à donner une cohérence d'ensemble à une législation européenne déjà très fournie (une trentaine de directives et de règlements depuis les années 1970). La DCE fixe notamment des objectifs, un calendrier et une méthode de travail communs aux 27 Etats membres de l'Union Européenne. Elle pose en préambule un principe très important, à savoir que « l'eau n'est pas un bien marchand comme les autres, mais un patrimoine qu'il faut protéger, défendre et traiter comme tel ».

En France, une nouvelle loi plus complète sur l'eau et les milieux aquatiques a été votée le **30 décembre 2006** afin de se donner les moyens d'atteindre les objectifs de la DCE. Cette loi rénove l'ensemble de la politique nationale sur l'eau en établissant des objectifs à la fois pour les eaux urbaines, industrielles, souterraines et superficielles. Les priorités sont, en particulier, d'améliorer les conditions d'accès à l'eau, d'apporter plus de transparence au fonctionnement du service public de l'eau, de rénover l'organisation de la pêche en eau douce, de faire évoluer les pratiques agricoles et industrielles, et de protéger les eaux (Flajolet et Chassaigne, 2008 ; Lambert, 2007).

La loi de 2006 a également apporté deux avancées significatives concernant la reconnaissance du droit à l'eau pour tous et la prise en compte de l'adaptation au changement climatique dans la gestion des ressources en eau (Flajolet et Chassaing, 2008 ; Nicolazo et Redaud, 2007). Elle a réformé le système de financement des Agences de l'Eau en modifiant le mode de calcul de la redevance pour les industriels, calcul qui dorénavant i) prend en compte les paramètres demande chimique en oxygène DCO et demande biochimique en oxygène DBO au lieu du paramètre matières oxydables MO, ii) introduit une pondération pour le mois d'activité maximale au lieu du mois moyen, iii) applique un seuil par paramètre et non plus un seuil global, et iv) augmente le taux du paramètre matières inhibitrices MI en lien avec les objectifs du SDAGE de lutte contre les toxiques. Cette loi a également créé le nouvel Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA).

1.2. PROTECTION ET LA GESTION DES RESSOURCES EN EAU

L'eau est considérée comme un patrimoine commun à toute l'humanité, et l'Homme, est dépendant de l'eau et des milieux aquatiques à la fois pour son alimentation et ses autres activités. L'augmentation des activités génératrices de pollution et la diversification des sources de contamination (secteur agricole, industrie, urbanisation, transports...) ont augmenté les pressions s'exerçant sur les milieux aquatiques, et accentué les problèmes de disponibilité et de qualité générale de l'eau. L'eau, ressource vitale, est un enjeu stratégique mondial. Tous les acteurs impliqués dans la gestion de cette ressource sont unanimement convaincus qu'il faut la protéger.

Au sein du secteur industriel, des efforts visant à contrôler et à réduire de façon importante les volumes d'eau utilisés et les quantités d'eau usée rejetées dans le milieu ont été réalisés depuis plus de 20 ans (Argillier et Lepage, 2010 ; Dufresne et Flamand, 2009 ; Roche et al., 2005). Ces efforts ont été le résultat des directives européennes (directives du 4 mai 1976, du 23 octobre 2000...). En particulier, la DCE de 2000 a imposé aux états membres d'atteindre le bon état écologique et chimique des masses d'eau superficielles et souterraines d'ici 2015 (Communauté Européenne, 2000). Les pays européens ont donc mis en place des programmes d'actions afin d'atteindre cet objectif (Argillier et Lepage, 2010 ; Dufresne et Flamand, 2009 ; Roche et al., 2003 ; Barraqué, 2001).

Pour préserver la qualité des milieux aquatiques et maîtriser les effets causés par les activités industrielles et urbaines, la France a été structurée en 6 grands territoires correspondant aux bassins des grands fleuves français. Ces zones ont été placées sous la gestion des Agences de bassins (**Figure 1**). Ces établissements publics, sous tutelle du ministère de l'Environnement, du Développement et de l'Aménagement Durable ont, en effet, pour principale mission la gestion de la ressource en eau dans ces bassins.



Figure 1 : Les limites des bassins hydrographiques français.

Les différentes politiques menées pour protéger les milieux aquatiques ont conduit à des résultats notables non seulement en ce qui concerne les volumes d'eau prélevés et utilisés mais également en matière de réduction des flux de polluants rejetés. Un autre aspect a été pris en compte par les différents acteurs de l'eau, et en particulier par les industriels, celui du recyclage des eaux.

1.3. RECYCLAGE DES EAUX

Utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer (Crini et Badot, 2007). Toute activité, quelle soit domestique, agricole ou encore industrielle engendre des rejets polluants indésirables. Il faut donc continuellement chercher à protéger cette ressource. Après prélèvement dans le milieu et suite à son utilisation dans une activité humaine, toute eau devenue usée doit être ainsi retraitée. Une fois épurées, les eaux industrielles traitées sont envoyées soit dans le milieu naturel soit dans une station d'épuration urbaine.

La réutilisation dans les procédés industriels des eaux traitées est un aspect qui est de plus en plus pris en compte par les industriels, en particulier parce que le poste « approvisionnement en eau » représente des coûts importants. Le recyclage des eaux usées est progressivement devenu une priorité pour de nombreux utilisateurs de l'eau. De nombreuses technologies de traitement des eaux usées qui permettent d'obtenir une eau capable d'être réutilisée dans un usage précis sont disponibles : on peut citer les biofiltres, les séparations membranaires, les traitements d'oxydation avancée, l'évaporation ou encore l'échange d'ions (Crini et Badot, 2007).

Il existe **deux grands types de réutilisation de l'eau** :

- la **réutilisation directe** qui fait référence à un système dans lequel l'eau traitée est transportée jusqu'aux points où elle sera réutilisée ;
- et la **réutilisation indirecte** qui concerne l'évacuation des eaux traitées dans des milieux récepteurs.

Selon le rapport publié par le Global Water Intelligence Institute (2005), sur les 369 milliards de m³ d'eaux usées collectées chaque année dans le monde seul 7,1 m³ sont réutilisés, ce qui représente 2 %. D'ici 2015, on estime que le volume d'eau réutilisée devrait être multiplié par 2. En Europe, et notamment en France, **plusieurs utilisations** sont possibles : des utilisations agricoles, des utilisations industrielles, des utilisations urbaines et des utilisations pour améliorer les ressources et la qualité des eaux.

Le **secteur agricole** regroupe la majorité des projets internationaux de réutilisation des eaux usées. Ces projets ont pour principal objectif d'améliorer les rendements des cultures, notamment en période de grande sécheresse. Cependant, les eaux usées réutilisées doivent répondre à des réglementations spécifiques, et ceci afin d'éliminer tous risques sanitaires. En France, différents facteurs font que cette voie de réutilisation est peu développée. En effet, l'expérience actuelle se limite à des projets de faible taille (irrigation jusqu'à 320 ha) situés surtout dans les zones côtières de l'Atlantique et de la Méditerranée comme par exemple l'irrigation de cultures dans la région de Montpellier (Renaud et al., 1997).

Dans le **secteur industriel**, le recyclage et la réutilisation des eaux usées sont devenus une pratique courante. On estime qu'un système de recyclage des eaux bien mené peut satisfaire jusqu'à 85 % des besoins en eau. Certains secteurs comme les papeteries, les industries des plastiques ou encore les filières du pétrole et du charbon affichent les taux de réutilisation les plus élevés. À titre d'exemple, la papeterie du Doubs qui traite 140 m³ d'eau par heure arrive à en recycler entre 100 et 110 m³ (Renault, 2010). À l'inverse, les industries du traitement du bois, les filières agro-alimentaires et les industries TS ont les taux de réutilisation les plus faibles voire inexistantes (Environment Canada, 2004 ; Aviron-Violet, 2000).

Cependant, il faut souligner que, pour être réutilisée, la qualité de l'eau doit répondre à un cahier des charges très stricte, ce qui explique les difficultés à la fois économiques et techniques pour ces filières à développer la réutilisation des eaux. Néanmoins, dans le secteur du TS, l'arrêté de 1985 concernant le volume d'eau utilisable par m² de surface traitée (8 L par m²) a permis de diminuer fortement la consommation d'eau et des efforts en matière de réutilisation d'eau ont été effectués. Ces 10 dernières années, le développement de techniques particulières comme l'évaporation ou le rinçage sur résines échangeuses d'ions a permis d'obtenir des résultats très intéressants malgré des coûts d'exploitation importants. L'évolution récente de la législation incite certains secteurs industriels à faire évoluer leurs pratiques : circuits fermés obligatoires pour les eaux de refroidissement, circuits en boucle pour les eaux de lavage agro-alimentaires, etc.

Renaud et al. (1997) ont montré que la réutilisation des eaux pour des **usages urbains et périurbains** est devenue une pratique courante et un élément fondamental de la politique de gestion intégrée de l'eau dans les grandes agglomérations. Les applications les plus courantes sont l'irrigation des espaces verts (parcs, golfs, terrains sportifs), l'aménagement paysager (cascades, fontaines, plans d'eau), le lavage des rues ou des véhicules, ou encore la protection contre les incendies. Une nouvelle application concerne le recyclage des eaux en immeuble (lavage des sanitaires...). Les normes qui régissent la qualité de ces eaux sont très sévères et proches de celles en vigueur pour l'eau potable (Lazavora, 1998). Actuellement, la réutilisation des eaux provenant des stations d'épuration urbaines ne dépasse pas 15 % du volume total des eaux traités (Lazavora et al., 1998).

Le **Tableau 1** décrit les principales applications pour la réutilisation des eaux usées traitées (Lazarova, 1999).

Utilisations	Exigences	Facteurs déterminants
Production d'eau potable : <ul style="list-style-type: none"> • directe • indirecte 	<ul style="list-style-type: none"> • qualité de l'eau • traitement avancé • dilution avec de l'eau naturelle 	<ul style="list-style-type: none"> • sécheresse • autonomie en eau • réapprovisionnement des nappes • augmentation de la population • pénurie d'eau
Autres utilisations : <ul style="list-style-type: none"> • irrigation en agriculture • utilisations industrielles • utilisations urbaines (irrigation des parcs, golfs...) • protection incendie 	<ul style="list-style-type: none"> • qualité de l'eau • traitement avancé • système de distribution double 	<ul style="list-style-type: none"> • sécheresse • alternative aux rejets • réduction des coûts • politiques publiques • amélioration de l'environnement

Tableau 1 : Les principales applications pour la réutilisation des eaux usées traitées (Lazarova, 1999).

1.4. LES DIFFÉRENTS TYPES D'EAUX

On distingue généralement **plusieurs types d'eaux** : les **eaux pluviales** ou eaux de ruissellement sur les surfaces imperméabilisées ; les **eaux domestiques** ou eaux ménagères ; les **eaux agricoles** ; et les **eaux industrielles**. Parmi la famille des eaux industrielles, on trouve les eaux de refroidissement, les eaux de lavage, les eaux de fabrication ou de procédé, et les eaux domestiques.

Les **eaux pluviales** sont constituées par les eaux de ruissellement suite aux précipitations. En ruisselant l'eau lave les supports sur lesquels elles s'écoulent et se chargent en polluants. 90 % de la charge polluante est sous forme solide et non, dissoute. Cette pollution est principalement liée au trafic automobile. La majorité de l'eau qui a ruisselé sur les surfaces imperméables (chaussées, toitures...) est collectée et évacuée par les canalisations du système d'assainissement. Il existe aujourd'hui deux types de réseaux, unitaires et séparatifs qui collectent les eaux de ruissellement. Dans un système unitaire, les eaux pluviales rejoignent les eaux usées et sont traitées en station d'épuration. Dans un système séparatif, les eaux pluviales sont déversées soit directement dans un cours d'eau engendrant souvent une pollution conséquente soit dans un bassin de décantation pour éliminer toutes les particules en suspension.

Les **eaux domestiques** proviennent des différents usages domestiques. Elles constituent une pollution organique et sont souvent considérées, à tort ou à raison, comme biodégradables et donc ayant peu d'impact sur l'environnement. Les eaux usées se répartissent en eaux vannes (rejets des toilettes chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux, et en eaux ménagères qui ont pour origine les cuisines et les salles de bain et qui peuvent être chargées de détergents de graisses ou encore de solvants. Ainsi, certains polluants chimiques, plus ou moins persistants, comme les résidus médicamenteux, les cosmétiques ou encore les produits de traitement des eaux de piscines peuvent se retrouver dans ces eaux.

Les **eaux agricoles** constituent actuellement une source importante de préoccupations car elles représentent une importante source de pollution. La pollution agricole s'est, en effet, fortement intensifiée depuis que les agriculteurs utilisent massivement des engrais (nitrates et phosphates), des herbicides et des insecticides pour améliorer le rendement de leurs cultures. Or, les matières épandues sur les terres agricoles ne sont pas toutes absorbées et retenues par les sols et les plantes cultivées. Elles sont en partie transférées vers les milieux aquatiques. Destinés à protéger les végétaux, les produits phytosanitaires pénètrent le sol et sont transférés dans les eaux souterraines. Ces substances ou leurs métabolites ont un impact sur les milieux et les organismes et peuvent aussi exercer des effets toxiques sur l'homme. La potabilisation de l'eau contaminée par ces produits nécessite la mise en place de traitements spécifiques adaptés et donc coûteux. De la même manière, l'emploi excessif d'engrais et de matières fertilisantes se traduit par des transferts d'éléments minéraux vers les eaux superficielles et souterraines, transferts qui peuvent engendrer diverses pollutions minérales (azote, phosphore, etc.) ou organique.

Une autre problématique importante concerne les **eaux industrielles**. Une eau ou un effluent peut être non traité ou traité alors qu'un rejet correspond à une eau traitée destinée à être déversée dans le milieu aquatique ou envoyée en station d'épuration. Si, dans les années 60-70, les seules exigences strictes sur la qualité de l'eau ne portaient que sur les eaux destinées à la consommation humaine, peu à peu une évolution réglementaire s'est dessinée pour transformer le principe mais peu respecté de « **qui pollue paie** » en « **qui pollue dépollue** » (Crini et Badot, 2007). Cette évolution réglementaire a eu pour conséquence la mise en place de stations de traitement de plus en plus performantes dans le secteur industriel.

En effet, les règlements en matière de rejet d'eaux usées ont incité puis contraint les industriels à traiter leurs effluents. Le traitement des eaux usées est ainsi progressivement devenu une obligation pour de nombreuses industries. Contrairement aux autres types d'eaux, les eaux usées industrielles sont difficiles à traiter car elles sont de nature et de composition extrêmement variables. En général, ce sont les eaux de fabrications qui sont à l'origine des difficultés les plus importantes. En effet, certaines eaux usées (bains de traitement de surface, eaux de cokerie...) posent de sérieux problèmes de dépollution, alors que d'autres comme ceux des secteurs agro-alimentaires (laiterie, sucrerie...) sont, certes fortement chargés, mais facilement biodégradables, et donc valorisables.

1.5. NOTION DE POLLUTION

Il existe de très nombreuses définitions de la **pollution de l'eau**. Celle proposée par Boeglin en 1997 « correspond à une modification de ses propriétés naturelles (physique, chimique, biologique et microbiologique), suite entre autres au rejet de substances solubles ou insolubles pouvant entraîner des perturbations sur l'environnement et la santé humaine ». Ces perturbations peuvent déséquilibrer le milieu et modifier profondément les communautés animales et végétales. Elles peuvent aussi rendre l'eau impropre à une quelconque utilisation.

La DCE définit quant à elle la pollution comme « l'introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier ». Dans cette même directive, un polluant est défini comme « toute substance artificielle produite par l'Homme et dispersée dans l'environnement susceptible de pouvoir engendrer un impact ».

On distingue la **pollution accidentelle** et la **pollution chronique**. Une pollution accidentelle est une pollution ponctuelle, souvent de grande envergure, comme une marée noire. Une pollution chronique correspond quant à elle au rejet de matières permanentes de faibles doses de polluants dans un écosystème (émissions urbaines, activités agricoles, rejets industriels).

1.6. VARIABILITÉ DES POLLUTIONS

Les problèmes de pollution que nous connaissons proviennent de l'ensemble des activités humaines, et sont le fait non seulement de produits d'origine naturelle (pétrole, minerais...) ou anthropogénique (boues de stations d'épuration, polluants provenant de l'incinération des déchets...), mais aussi et surtout de substances synthétiques produites par la chimie (engrais, pesticides, colorants, matières plastiques...) (Crini et Badot, 2007). Les **Tableaux 2** et **3** montrent des exemples respectivement de contaminants importants des eaux usées, ainsi que leurs sources, et les pollutions susceptibles de se retrouver dans les rejets domestique, industriel et agricole.

Contaminants	Source(s)
solides (en suspension notamment)	domestique, industries, infiltration
matières organiques biodégradables	domestique, industries
matières organiques réfractaires	industries
métaux lourds	industries, mines
engrais, pesticides	secteur agricole
nutriments	domestique, industries, secteur agricole
solides dissous inorganiques	domestique, industries
organismes pathogènes	domestique

Tableau 2 : Contaminants des eaux usées et leurs sources, d'après Crini et Badot (2007).

Rejet	Exemples de polluants
domestique	<ul style="list-style-type: none"> • phosphore (30 %) • matières organiques (40 %) • hydrocarbures aromatiques polycycliques (93 %)
industriel	<ul style="list-style-type: none"> • métaux (30 %) • pyralène (40 %) • hydrocarbures aromatique polycycliques (93 %) • micropolluants organiques (4%)
agricole	<ul style="list-style-type: none"> • nitrates (50 %) • phosphore (30 %) • pesticides (36 %)

Tableau 3 : Exemples de polluants retrouvés dans les trois grandes sources de pollution (Source, IFEN, 2006 ; chaque pourcentage indique la proportion de points de contrôle en France présentant une concentration élevée du polluant concerné).

La **Figure 2** illustre les différentes sources de pollution : domestique, industrielle, urbaine (transport) et agricole.

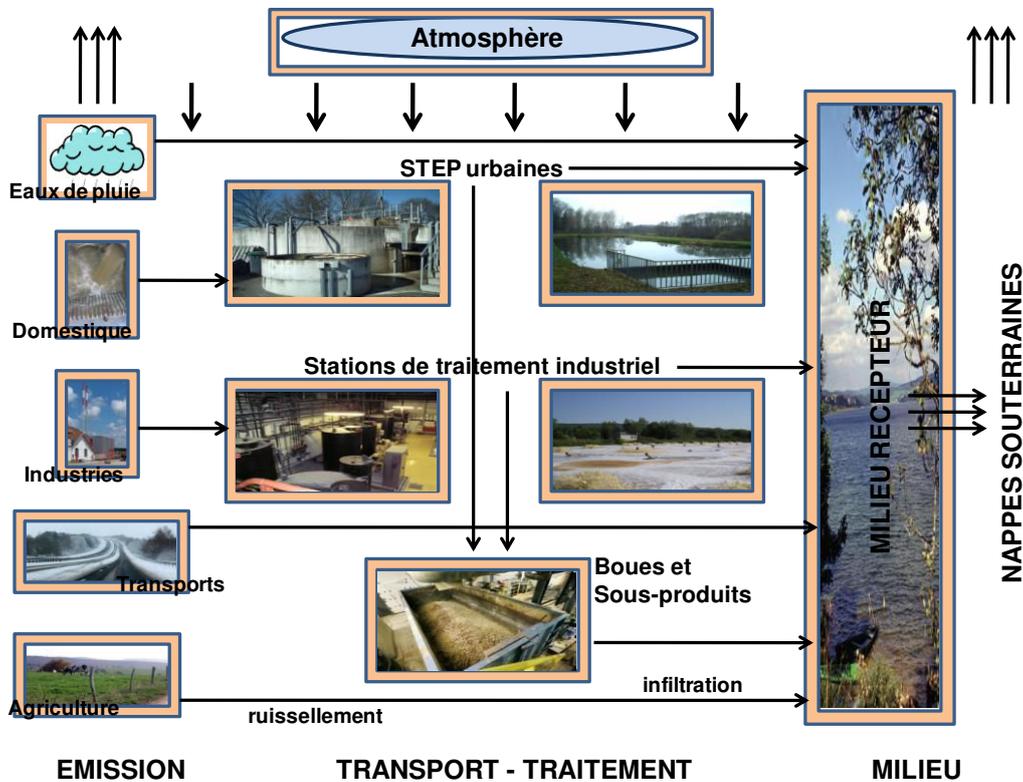


Figure 2 : Les principales sources de pollution.

Les exemples de polluants connus du public que l'on retrouve dans les eaux, sont nombreux et très variés, allant des **nitrate**s, **phosphate**s, **détergents**, **pesticides**, en passant par les **métaux** (plomb, mercure, chrome...), les cyanures et les **agents bactériologiques**. D'autres sont moins connus mais sont considérés comme substances dangereuses et sont souvent reconnus par une abréviation (**Tableau 4**). On peut citer les **HAP** pour hydrocarbures aromatiques polycycliques, les **COV** pour les composés organiques volatiles ou les **POP** pour les polluants organiques persistants (**Figure 3**).

Abréviation	Nom du/des polluant(s)
AOX	composés organo-halogénés adsorbables sur charbon
HAP	hydrocarbures aromatiques polycycliques
HAM	hydrocarbures aromatiques monocycliques
COV	composés organiques volatiles
COHV	composés organiques halogénés volatiles
COVNM	composés organiques volatiles non méthaniques
POP	polluants organiques persistants
PCB	polychlorobiphényles
PBB	polybromobiphényles
DDT	dichloro-diphényl-trichloroéthane
CFC	chlorofluorocarbones
HCB	hexachlorobenzène
OCTABDE	octabromodiphényléther
PECB	pentachlorobenzène
PCDD	polychlorodibenzo-p-dioxines (dioxines)
PCDF	polychlorodibenzofurannes (furannes)
TPC	triphényles polychlorés
BTX	benzène, toluène, xylènes
BTEX	benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes
TEX	toluène, éthylbenzène, xylènes
EDTA	acide éthylènediamine tétraacétique
PCP	pentachlorophénol
RFB	retardateur bromé de flamme
PE	perturbateurs endocriniens

Tableau 4 : Quelques exemples de polluants et leur abréviation connue (Crini et Badot, 2007).

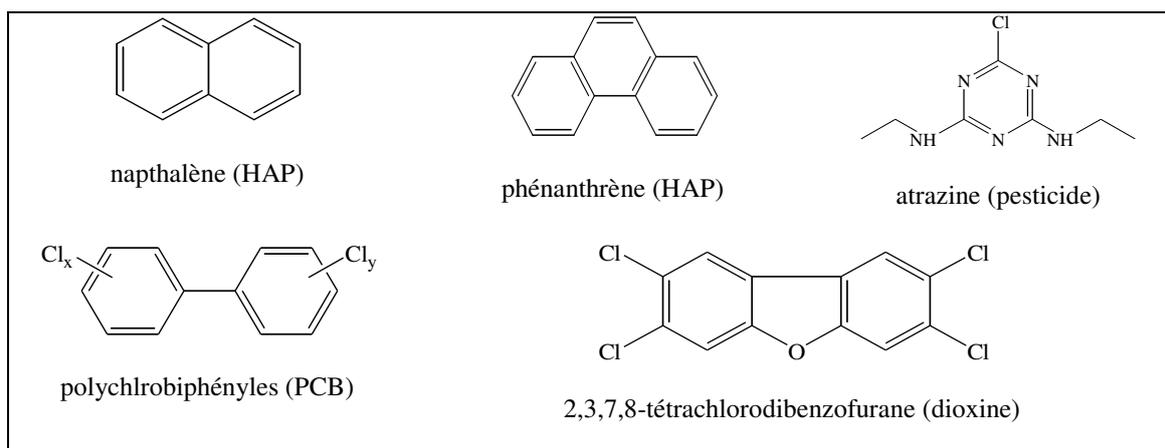


Figure 3 : Structures chimiques de quelques polluants.

Parmi les **polluants chimiques ou micropolluants** plus ou moins solubles, on distingue les familles suivantes :

- les **micropolluants minéraux** : métaux et métalloïdes, sels, fluor, bore... ;
- les **micropolluants organiques** : benzène et dérivés, phénol et dérivés, composés aromatiques, pesticides, solvants chlorés... ;
- les **substances pharmaceutiques** : antibiotiques, stéroïdes... ;
- et les **radioéléments** : isotopes radioactifs.

On estime à environ 100000 le nombre de molécules chimiques commercialisées sous plus d'un million de formes différentes. Toutes ne sont pas toxiques, mais leurs produits de dégradation peuvent l'être. De nombreuses informations et données peuvent être trouvées dans les fiches de données toxicologiques et environnementales de substances chimiques de l'INERIS (www.ineris.fr) et de l'INRS (www.inrs.fr).

Ces exemples montrent la diversité de la nature chimique des polluants qui peut être organique ou minérale (métallique). Cependant, la **pollution des eaux** est d'origine et de nature encore plus diverses et variées car elle peut être également physique (pollution thermique, pollution radioactive), biologique (pollution microbiologique, pollution nutritive) et/ou chimique (pollution organique, métallique, etc.). A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité (notamment chimique) du polluant (molécule ou ion), de son état physico-chimique dans l'eau (forme chimique) et de biodégradabilité.

Les **substances chimiques** présentes dans les rejets peuvent se retrouver dans le milieu aquatique sous **plusieurs formes** :

- **dissoutes dans l'eau ;**
- **adsorbées sur les matières en suspension (MES) ;**
- **adsorbées sur les sédiments ;**
- **accumulées dans les tissus des organismes** (animaux ou végétaux).

Par exemple, dans l'environnement, les métaux peuvent se retrouver soit sous forme soluble, soit sous forme d'hydroxyde ou complexer avec des colloïdes. Ils se retrouvent ainsi dans l'air, les eaux, les sols et les sédiments, ou encore dans les organismes végétaux et animaux. Ils peuvent alors s'accumuler dans la chaîne alimentaire et peuvent ainsi devenir toxiques pour l'homme.

La **Figure 4** illustre ainsi de façon très simplifiée le cycle des ETM depuis leurs émissions jusqu'à l'exposition humaine.

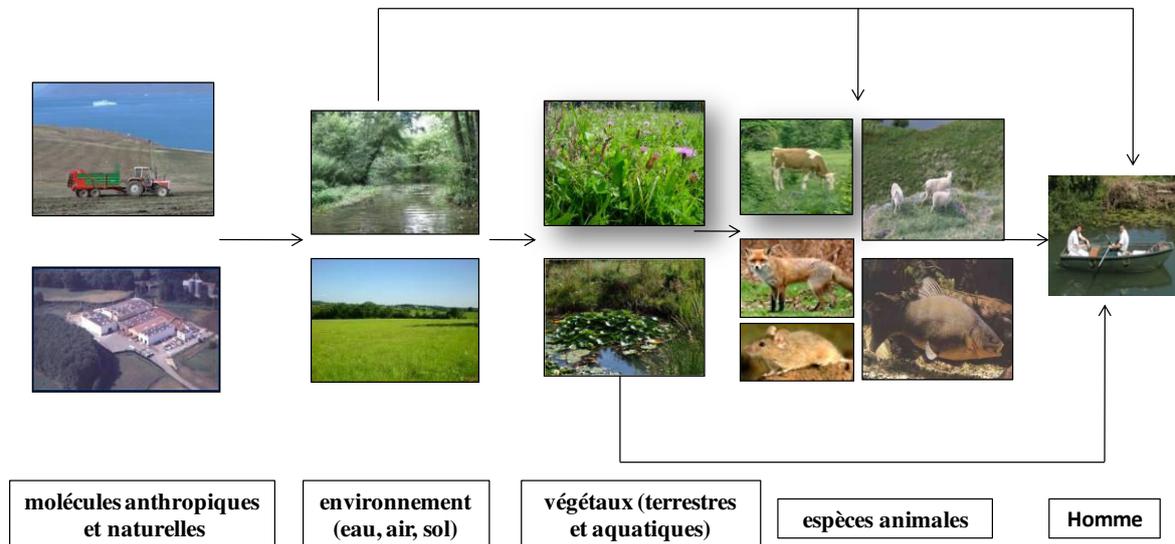


Figure 4 : Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine.

En conclusion, la pollution peut provenir des rejets ponctuels (industries, stations d'épuration urbaines), de rejets ponctuels dispersés (nombreuses PME/PMI, artisans), et/ou de rejets diffus (épandages, lessivages des infrastructures routières...). Cependant, malgré l'existence de différentes sources de contamination de l'eau, et un nombre important de polluants, un des plus importants problèmes reste son utilisation à grande échelle au niveau industriel.

2. PRINCIPAUX POLLUANTS RENCONTRÉS DANS LES EAUX INDUSTRIELLES

Un **polluant** peut être soit **insoluble** dans un rejet (on a alors des matières flottantes, des précipités ou des matières en suspension donnant des mélanges hétérogènes), soit **soluble** (présence de matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue). Dans le premier, on parle de **pollution particulaire** et dans le second de **pollution dissoute**. La pollution particulaire (MES et colloïdes) est, par exemple, émise par les filières agroalimentaires (abattoirs, fromageries, laiteries...), l'industrie chimique, les filières papetières ou encore les stations d'épuration. Néanmoins, la majorité des rejets sont des mélanges très complexes, constitués à la fois de pollutions particulaire et dissoute, et dont la composition varie selon leur provenance.

L'évaluation de la pollution peut être basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent. La classification la plus évidente est de répertorier les composés présents dans l'eau en fonction de leur taille. En effet, les eaux à traiter contiennent de nombreux composés qui forment quatre grandes catégories :

- 1) les **matières en suspension** ou MES ;
- 2) les **matières colloïdales** et/ou supra-colloïdales ;
- 3) les **matières dissoutes** ou solubles ;
- 4) et les **matières non-miscibles**.

Une autre classification est fondée sur la capacité des substances à être dégradées. On distingue deux classes principales : i) les matières biodégradables et ii) les matières non biodégradables. Enfin, la structure chimique des composés présents dans l'eau permet également de distinguer les matières organiques des matières inorganiques. La caractéristique de la matière organique est de posséder au moins un atome de carbone lié à un atome d'hydrogène (matière grasses, huiles, pesticides, phénols, azote organique...). La matière minérale ne contient pas de carbone (métaux, nitrates, nitrites, azote ammoniacal, phosphates, sulfates, chlorures...).

2.1. MATIÈRES EN SUSPENSION

Les **matières en suspension ou MES** ont une taille supérieure à 100 μm et peuvent être d'origine minérale, organique et/ou biologique. En général, les MES représentent l'ensemble des matières solides visibles à l'œil nu : on parle de composés « grossiers ». Cependant, les matières colloïdales floculées, organiques ou minérales, pouvant être retenues par filtration ou centrifugation font parties des MES. Les matières sèches (MS) sont composées de matières minérales (MM) et de matières organiques appelées matières volatiles sèches (MVS). La concentration des MVS est généralement exprimée en pourcentage par rapport aux MS : on parle de taux de matières volatiles sèches (Bouafia, 2010).

L'excès de MES peut être à l'origine d'une dégradation de la qualité biologique des cours d'eau par la production de sédiments et le colmatage des habitats au fond des cours d'eau ; par la constitution d'une réserve de pollution potentielle dans les sédiments (accumulation et transfert de pollution) ; ou par leur effet obscurcissant par la formation d'un écran empêchant la lumière de pénétrer (les MES présentes dans les rivières diminuent la photosynthèse qui contribue à l'oxygénation des eaux). L'excès de MES peut avoir également un effet sur les organismes aquatiques : colmatage des branchies des poissons, problème d'oxygénation pour les organismes vivants du fait de la diminution de la photosynthèse, etc.

2.2. MATIÈRES COLLOÏDALES

En général, on distingue deux types de particules. Si la taille est comprise entre 1 et 100 μm , on parle de **particules supra-colloïdales** : ce sont des matières fines en suspension et visibles à l'œil nu. Si la taille est inférieure ou proche de 1 μm , on parle de **particules colloïdales**. L'ensemble constitue les **matières colloïdales**.

Les **matières colloïdales** sont des MES de même origine mais dont la décantation est extrêmement lente : ce sont, en effet, des très fines particules qui se trouvent sous forme de suspensions colloïdales très stables pratiquement impossibles à décanter sous l'effet naturel de la gravité. La stabilité de ces suspensions est liée à des phénomènes d'interface qui les soumettent à deux types de force : i) une force d'attraction dite de van der Waals, dépendante de la structure et de la forme du colloïde, et du milieu ; ii) une force de répulsion électrostatique dépendante des charges superficielle du colloïde. La charge des colloïdes est généralement négative. L'ensemble des matières colloïdales est responsable de la turbidité et de la couleur des eaux.

2.3. POLLUTION DISSOUE

La **pollution dissoute** est due à la présence de substances organiques et/ou minérales solubles de moins de quelques nanomètres. Ces matières peuvent être des molécules (composés organiques, substances biologiques...), des ions, des polymères ou encore des gaz. En général, la pollution dissoute dans un effluent industriel peut être due à la présence de :

- **charge organique ;**
- **colorants ;**
- **ETM ;**
- ou encore de **composés azotés et phosphorés.**

La quantification de l'ensemble des composés organiques (on utilise souvent l'expression de **charge organique**), présents sous forme solide, colloïdale ou dissoute ainsi que celle des minéraux oxydables, peut se faire par la mesure de la **demande chimique en oxygène ou DCO**. En effet, la DCO qui correspond à la quantité d'oxygène que l'effluent peut consommer au cours d'une réaction d'oxydation, représente tout ce qui peut être oxydé, c'est-à-dire la majeure partie des composés organiques et certains sels oxydables comme les sulfures et les sulfites. Seuls certains composés azotés et les hydrocarbures échappent à cette puissante oxydation.

Lorsque l'ensemble des composés est pris en considération on parle de **DCO totale**, et lorsque seul les composés solubles, il s'agit de la **DCO soluble**. La différence entre ces deux mesures constitue la **DCO particulaire**. On distingue également la **DCO dite dure** qui correspond à la charge non biodégradable. Par exemple, dans l'industrie de traitement de surfaces, la fraction dure non biodégradable est représentée par la présence d'huiles, de complexants, de mouillants et de sels (nitrites, ammonium, sulfures). Les composés biodégradables sont généralement peu toxiques. En revanche, dans le milieu naturel, ils sont consommateurs d'oxygène, et donc les conséquences de la DCO sur l'environnement peuvent être très variables. Il existe un autre paramètre qui permet de caractériser la charge organique : c'est la **DBO ou demande biochimique en oxygène**. La DBO permet de quantifier la matière organique, dissoute ou particulaire, pouvant être consommée par la biomasse dans un échantillon. Le résultat est obtenu au bout de 5 ou 21 jours.

Comme dans le cas des MES et des colloïdes, les principaux secteurs industriels émetteurs de DCO sont les filières agroalimentaires (abattoirs, fromageries, laiteries...), l'industrie chimique, les papeteries, les traitements de surface et les stations d'épuration. Cependant, certains effluents (traitement de surface, eaux de cokerie...) posent de sérieux problèmes de pollution organique, alors que d'autres comme ceux des secteurs agroalimentaires sont des rejets, biodégradables. D'autres, comme les eaux chargées en DCO provenant des industries du papier ou du textile, ont un impact visuel important du fait de leur coloration. De plus, il est connu que les effluents papetiers contiennent des substances qui apportent un surcroît de matières organiques aux milieux aquatiques, créant ainsi un dysfonctionnement trophique favorisant l'accroissement des végétaux (algues) au détriment des autres espèces habitant ces milieux.

Les niveaux élevés de DCO peu ou pas biodégradables sont souvent un problème lors du traitement d'eaux usées industrielles car il est difficile de l'éliminer dans des conditions technico-économiques satisfaisantes. En effet, aucun des traitements, ni la voie physico-chimie classique, ni la voie biologique, tels qu'ils sont conçus dans leur mode classique, ne sont en mesure d'éliminer la part de DCO dite dure. Les filières industrielles les plus concernées par cette problématique sont le traitement de surfaces, les producteurs de produits phytosanitaires ou de lixiviats, la filière textile et le secteur des tanneries. Des solutions existent comme l'utilisation du charbon actif, d'évaporateurs, de systèmes d'osmose inverse ou d'oxydation avancée.

De nombreuses industries utilisent des colorants organiques, solubles ou pigmentaires, pour colorer leurs produits. Les substances colorantes sont classées en deux grandes familles : les colorants solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau (on parle alors de pigments). Il existe actuellement plus de 40000 formulations commerciales fabriquées à partir de ~8000 colorants synthétiques (Source Colour Index). Ces colorants synthétiques sont responsables de la coloration des eaux et sont susceptibles de présenter une toxicité. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixants. Il en résulte alors des eaux colorées qu'il est nécessaire de traiter avant rejet. Or, les **problèmes de coloration** ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme dangereux, alors que la présence de cette couleur n'est nécessairement pas liée à une toxicité. Cependant, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables (structures aromatiques très stables) et peuvent donc constituer des risques pour la santé et des nuisances pour l'environnement. Des études sur la toxicité (mortalité, effets mutagénique et cancérigène) de plusieurs types de colorants sur des organismes aquatiques (poissons, algues, bactéries, etc.) ont été publiées (Kacha et al., 1997 ; Greene et Baughman, 1996 ; Little et Chillingworth, 1974). Une étude sur un test de mortalité des poissons effectuée sur 3000 colorants commerciaux a montré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille du triphénylméthane, sont parmi les plus toxiques (Hammami, 2008). Les colorants dispersés peuvent également causer des réactions allergiques et dermatologiques. Dans l'industrie du traitement de surfaces, les problèmes de coloration proviennent non seulement des peintures utilisées mais également des produits chimiques (aide-précipitants, décomplexants, coagulants...) utilisés dans les stations de décontamination.

De multiples activités industrielles sont à l'origine de **pollution métallique**. On peut citer les rejets des tanneries, des papeteries, des usines de fabrication de chlore, ou encore les effluents des filières chimiques et métallurgiques. Parmi les métaux souvent rencontrés, on peut citer l'aluminium, l'arsenic, le chrome, le cuivre, le nickel, le zinc, le cadmium, ou encore le mercure et le plomb. Ce type de pollution pose un problème particulier car les métaux ne sont pas biodégradables et certains comme Hg, Cd et Pb sont connus pour être fortement toxiques.

La pollution due aux **composés azotés et aux composés phosphorés** est également une problématique importante. L'azote est présent dans les eaux, et en particulier dans les eaux industrielles, sous différentes formes : azote organique, azote ammoniacal, nitrate (NO_3^-) et nitrite NO_2^- . Plusieurs analyses sont possibles :

- **azote total** qui représente la somme de tous ces composés ;
- **azote Kjeldahl** qui représente l'azote organique et azote ammoniacal ; souvent utilisé sur les sites urbains et industriels ;
- **azote ammoniacal** qui comprend les formes ammoniac (NH_3) et ammonium de l'azote (NH_4^+) ;
- **nitrites (NO_2^-)** ;
- **nitrates** qui constituent la forme oxydée finale.

2.4. POLLUTION NON-MISCIBLE

La **pollution non-miscible** est due à la présence d'huiles et de solvants utilisées dans les procédés industriels. Les huiles (huiles de coupe, dégraissants, hydrocarbures...) se dissolvent très peu. Les effets de toxicité des huiles, outre leur origine intrinsèque, sont souvent en grande partie liés aux additifs qui y ont été incorporés au stade de leur fabrication industrielle (phénols, amines aromatiques...). Dans le secteur industriel, il est courant d'utiliser des systèmes de déshuilage pour prétraiter les eaux usées avant leur traitement. En général, cette étape a lieu en même temps que la séparation des particules insolubles. Ce prétraitement est indispensable car il permet notamment de limiter l'action perturbatrice des huiles sur les traitements physico-chimique et biologique des eaux. En effet, ces composés peuvent encrasser les matériels et ont également une action néfaste sur la chimie des traitements (ex. sur la floculation).

CHAPITRE 2 : ASPECTS RÉGLEMENTAIRES

L'environnement terrestre a été influencé par les activités humaines depuis plusieurs millénaires maintenant, mais l'industrialisation des deux derniers siècles, alliée à une démographie exponentielle et à une exploitation intensive des ressources naturelles, ont entraîné des modifications importantes de l'écosystème selon un rythme jamais observé par le passé. Depuis une vingtaine d'années, on assiste à une réelle prise de conscience des problèmes de pollution des eaux par tous les acteurs concernés : les pollueurs qui doivent mettre en place des solutions de décontamination, les politiques qui en perçoivent globalement les enjeux et les risques, les scientifiques qui alertent et sensibilisent sur le sujet, les populations qui sont préoccupées par ces sujets notamment en raison notamment d'une forte médiatisation, ou encore les organisations non gouvernementales.

Parmi les nombreuses manifestations qui ont permis une prise de conscience collective, on peut citer le **sommet de la Terre de Rio de Janeiro** (1992), le **protocole de Kyoto** (1997), ou encore le **sommet de Bali** (2007). En France, lors du **Grenelle de l'Environnement** (octobre 2007), il a été déclaré qu' : « il ne s'agit pas de choisir entre croissance économique et protection de la planète mais de lier les deux ; ce nouveau chemin de croissance est largement à notre portée, car nous avons les technologies, les filières industrielles, les ingénieurs et aussi les services publics pour le faire ».

Les efforts en matière d'environnement, et en particulier de protection des ressources en eau, sont dus notamment à une réglementation de plus en plus stricte. L'Union Européenne (UE) a, par exemple, renforcé sa réglementation en matière de pollution des eaux avec la mise en place de la **Directive Cadre sur l'Eau** et le **programme REACH**. En France, la DCE a été transposée au droit français par la **campagne dite RSDE**. Dans ce chapitre, nous abordons le cadre réglementaire pour les eaux usées industrielles.

1. RÉGLEMENTATION POUR LES REJETS AQUEUX INDUSTRIELS

1.1. NOTION DE NORME

La finalité du traitement des eaux usées est d'obtenir une eau non polluée dite eau épurée qui satisfait aux normes de rejets fixées par la législation. La réglementation française sur la pollution des eaux repose essentiellement sur la loi sur l'eau du 03 janvier 1992. Il n'existe pas de définition absolue de la **notion d'eau non polluée**. Différents textes réglementaires fixent les teneurs limites, souvent appelées **normes**, à ne pas dépasser pour un certain nombre de substances nocives susceptibles d'être présentes dans l'eau (Crini et Badot, 2007). Cette **notion de limite**, édictée par la réglementation, est importante. Il est à noter qu'une eau, dont les analyses chimique et microbiologique sont conformes, n'est pas nécessairement exempte de matières polluantes.

1.2. DIRECTIVE CADRE SUR L'EAU

Les différentes informations, qui seront décrites dans les prochains paragraphes, proviennent essentiellement de documents fournis par l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse.

La **Directive Cadre sur l'Eau** (DCE 2000/60/CE) a été publiée le 23 octobre 2000 et transposée au droit français par la loi du 21 avril 2004. La DCE établit un cadre pour la protection des eaux de surfaces, souterraines et côtières (cadre pour la gestion intégrée des bassins). Son principal objectif est de maintenir ou de restaurer la qualité chimique et écologique des eaux en Europe. En effet, elle vise un **bon état chimique et écologique des masses d'eaux** en maîtrisant les effets causés par les activités industrielles et urbaines. Le « bon état » correspond à des milieux dont les peuplements vivants sont diversifiés et équilibrés. Il se rapporte aussi à une qualité des milieux aquatiques permettant la plus large panoplie d'usages : eau potable, irrigation, usages économiques, pêche, etc. Pour les eaux souterraines, l'état est évalué au regard de l'état chimique et de l'état quantitatif de l'aquifère. Le bon état quantitatif d'une eau souterraine est atteint lorsque les prélèvements ne dépassent pas la capacité de renouvellement de la ressource disponible.

La **stratégie de la DCE** se divise en deux grandes actions : **la protection des milieux aquatiques** et **la protection des ressources en eau**. Pour l'ensemble des états membres, elle propose une démarche collective avec un calendrier commun, des groupes thématiques de travail internationaux, et des étapes conjointes avec restitution et comparaison des résultats.

La DCE s'appuie sur les **principes** suivants :

- une **gestion** par district hydrographique ;
- une **planification** à l'horizon de 2015 ;
- la **protection des écosystèmes** ;
- une **analyse économique** ;
- et la **participation du public**.

La DCE instaure une **obligation de résultats** et des objectifs environnementaux :

- **atteindre le bon état des eaux** superficielles et souterraines ;
- **empêcher la détérioration des eaux** ;
- **supprimer les rejets** de substances dangereuses en 20 ans ;
- et **réduire les émissions** de substances prioritaires.

Pour le volet chimique, la DCE a défini des rejets à réduire, des substances chimiques dangereuses à surveiller (avec des objectifs de suppression ou de réduction) et des « normes de qualité environnementale » (objectif de concentration maximale dans les milieux naturels à atteindre d'ici 2015). Les **substances chimiques** (S ou SC) ont été classées en deux grandes catégories de substances (directive 2006/11/CE) :

1. les **substances prioritaires** (SP) ou substances de la liste 1 (Grey List) présentant un risque significatif pour l'environnement ;
2. les **substances dangereuses prioritaires** (SDP) ou substances de la liste 2 (Black List) considérées comme persistantes, bioaccumulables et toxiques (à long terme).

Une **substance (S)** est classée **dangereuse (SD)** selon trois critères :

- elle provoque une intoxication des organismes affectés en perturbant certaines fonctions vitales pouvant aller jusqu'à la mort ;
- elle a des effets s'exprimant à de très faibles concentrations (de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$) ;
- et elle est **toxique, persistante et bio-accumulable**.

Les origines des substances SP, SD, SDP sont multiples. Elles proviennent soit de rejets ponctuels urbains ou industriels, soit de rejets dispersés ou pollution diffuse (pollution automobile, épandage agricole...). La double distinction entre SP et SDP de la directive de 2006 n'est que la reprise du dispositif de la directive européenne de 1976 (1976/464/CE) qui avait déjà classée les substances chimiques en deux listes (Black List and Grey List). La 1^{ère} liste de substances de la DCE comportait un ensemble de 33 SP avec des objectifs de réduction dont 11 SDP qu'il fallait supprimer en 20 ans. Depuis, la liste a été sensiblement mise à jour : la **Figure 5** décrit le classement actuel des différentes substances S, SP et SDP. Le **bon état chimique** suppose le respect des normes de qualité environnementale pour une liste de 41 S : 13 SDP de la DCE, 20 SP de la DCE et 8 S non incluses dans la DCE mais présentes dans la directive de 1976. Outre des données physico-chimiques et biologiques, le **bon état écologique** est défini par la présence de 4 métaux et de 5 pesticides.

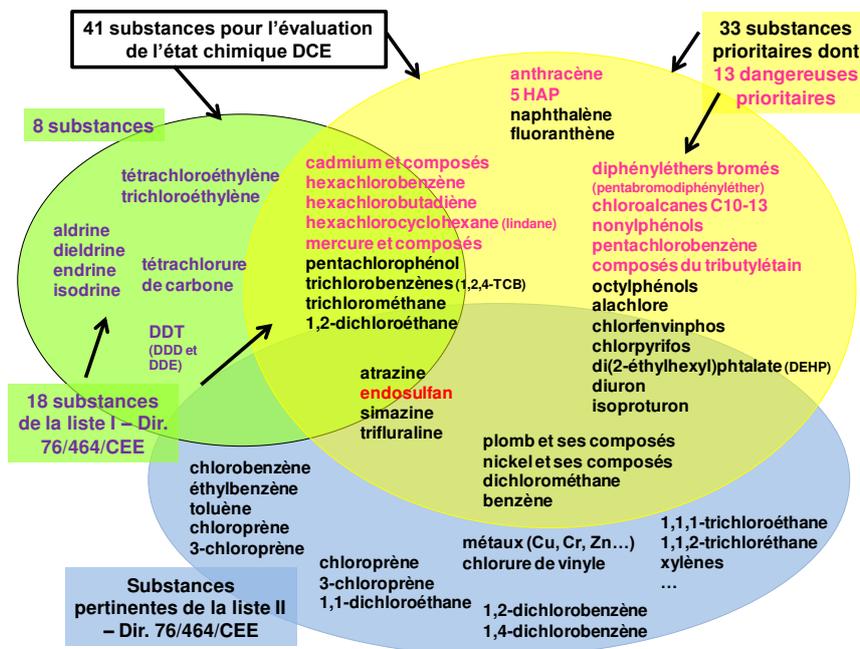


Figure 5 : Classement des différentes substances chimiques (Source : Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse).

1.3. PROGRAMME RÉPERTORIER, ÉVALUER, AUTORISER LES SUBSTANCES CHIMIQUES

Le **programme REACH** pour **R**épertorier, **É**valuer, **A**utoriser les substances **CH**imiques (Registration, Evaluation and Autorisation of CHemicals) est un règlement européen sur les substances chimiques entré en vigueur le 01 juin 2007. Ce nouveau règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques a été conçu pour améliorer l'ancien cadre réglementaire de l'union européenne sur les produits chimiques. La première réglementation sur la mise en place des règles d'évaluation systématiques des substances chimiques datait, en effet, de 1981. Or, plus de 90 % des molécules couramment utilisées ont été commercialisées avant 1981. Il n'y a pas d'effet rétroactif.

Le **principal enjeu de REACH** est de combler le déficit de connaissances des risques environnementaux et sanitaires qui peuvent résulter de la production et de l'utilisation de substances chimiques. Ainsi, toutes les substances produites ou importées à plus d'une tonne par an et par fabricant ou importateur, y compris celles qui circulent déjà, devront faire l'objet d'une analyse de risques et être testées par leurs fabricants ou importateurs dans les 11 prochaines années (2018).

Les **trois piliers du programme REACH** sont :

- **enregistrement** : producteurs et importateurs de produits chimiques doivent produire des informations sur leurs produits ; actuellement il existe une base de données de 30 000 molécules sur les 100 000 commercialisées ;
- **évaluation** : à partir des informations fournies par les industriels, un classement des substances chimiques en fonction des risques à été réalisés ; c'est ainsi qu'une liste de substances extrêmement préoccupantes a été établie ; cette liste est régulièrement mise à jour ;
- **autorisation** : les industriels qui souhaitent utiliser des substances préoccupantes doivent obtenir une autorisation.

Dans le règlement REACH, une **substance chimique** est classée comme **extrêmement préoccupante** si :

- elle peut provoquer un cancer (**substance cancérigène**) ;
- elle peut endommager le matériel génétique (**substance mutagène** pouvant causer des mutations génétiques) ;
- elle est une toxine de la reproduction (**substance reprotoxique** ayant des effets toxiques sur la reproduction).

Toute substance qui ne peut être décomposée naturellement (**substance persistante**) et s'accumule dans l'organisme des êtres vivants (**substance bioaccumulable**), hommes ou animaux, est également classée extrêmement préoccupante, même s'il n'existe pas de démonstration (mécanismes, etc.) de leur toxicité. De nombreuses substances répondant à tous ces critères se sont révélées toxiques alors même qu'on les pensait au départ inoffensives (Ex. : PCB, DDT, amiante...). Les substances connues pour interférer avec le système hormonal (appelées perturbateurs endocriniens sont le dernier groupe de substances pour lequel une autorisation est nécessaire.

Les données de sécurité seront transmises tout au long de la chaîne d'approvisionnement, de sorte que ceux qui utilisent les substances chimiques dans leur procédé de production pour fabriquer d'autres préparations ou articles pourront le faire de manière sûre et responsable, sans mettre en danger la santé des travailleurs et des consommateurs, et sans risque pour l'environnement. Cela implique que l'information soit transmise en amont et en aval de la chaîne d'approvisionnement et entre tous les acteurs qui interviennent dans cette chaîne. De plus, dans le cadre de la campagne RSDE sur l'éventuelle présence de composés indésirables dans les rejets, les données sur les substances chimiques (identification, composition et propriétés des substances, informations toxicologiques et écologiques...) sont également très utiles.

1.4. CAMPAGNE RECHERCHE ET RÉDUCTION DES SUBSTANCES DANGEREUSES DANS L'EAU

La campagne Recherche et réductions des Substances Dangereuses dans l'Eau ou **campagne RSDE** est une campagne nationale pilotée par les Agences de l'Eau qui découle de la DCE. L'objectif de la campagne est d'améliorer les connaissances qualitatives et quantitatives des rejets de substances dangereuses dans l'eau.

La **première campagne RSDE** pour le secteur industriel s'est déroulée entre 2004 et 2006. Pour la filière traitement de surface, les résultats de cette 1^{ère} campagne ont permis d'identifier la présence de 6 substances dont 5 métaux (Cu, Zn, Cr, Ni, Pb et chloroforme) dans plus de 50 % des rejets. En Franche-Comté, en cumulant l'ensemble des rejets de 94 établissements, l'étude a révélée que 11 substances sont rejetées avec des flux supérieurs à 1 kg j⁻¹ (Source Agence de l'Eau, Rhône-Méditerranée-Corse). Ces substances sont par ordre décroissant : Zn, Ni, tétrachloroéthylène, acide chloroacétique, Cr, chloroforme, Cu, chlorure de méthylène, acide dichloroacétique, As, trichloroéthylène. L'étude a également montré que 12 cours d'eau étaient potentiellement impactés par les rejets d'au moins une substance.

La **seconde campagne RSDE** pour les industriels a démarré en 2009 et les premiers résultats commencent à être mis en forme notamment par les Agences de l'Eau. La campagne de surveillance des rejets de SD pour les stations d'épuration urbaines de plus de 10000 équivalent-habitant vient de démarrer (janvier 2011).

La liste des substances, qui entre dans le cadre de la campagne RSDE, rassemble 50 substances : les 41 substances caractéristiques du bon état chimique des eaux (13 SDP + 20 SP + 8 S) et les 9 polluants caractéristiques du bon état écologique avec des objectifs nationaux de réduction et/ou de suppression (**Figure 6**).

Substances	Objectif national de réduction des rejets	Objectif national de suppression des rejets	
Dangereuses prioritaires (SDP)	50 % d'ici 2015	2021-2028	
Prioritaires (SP)	30 % d'ici 2015		
Liste I (ni SP, ni SDP)	50 % d'ici 2015		
Pertinentes (issues de la liste II)	10 % d'ici 2015		
<p>Cadmium et ses composés Mercure et ses composés 5 HAP Anthracène Hexachlorobenzène Hexachlorobutadiène Hexachlorocyclohexane Endosulfan Diphényléthers bromés Pentachlorobenzène Chloroalcanes C10-C13 Nonylphénols Composés du tributylétain</p>	<p>Tétrachlorure de carbone Tétrachloroéthylène Trichloroéthylène DDT Aldrine Dieldrine Endrine isodrine</p>	<p>Chlorobenzène 1,2-dichlorobenzène Éthylbenzène Toluène 1,1-dichloroéthane 1,1,1-trichloroéthane Chloroprène 3-chloroprène Chlorure de vinyle Xylènes (...)</p>	<p>Benzène Naphthalène Fluoranthène Trichlorobenzènes Pentachlorophénol Atrazine Simazine Trifluraline Alachlore Chlorfenvinphos Chlorpyrifos Isoproturon Di(2-éthylhexyl)phthalate Dichlorométhane Trichlorométhane 1,2-dichloroéthane Octylphénols Plomb et ses composés Nickel et ses composés</p>

Figure 6 : La liste des 50 substances qui intéresse les Agences de l'Eau (Source : Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse).

Le **cadre et le calendrier de l'action nationale RSDE** a été défini dans trois principales circulaires :

1. la **circulaire du 4 février 2002** qui avait pour objectif sur une durée de 5 ans de rechercher les rejets de SD pour ~5000 établissements et de prendre les mesures nécessaires si problème identifié ;
2. la **circulaire du 07 mai 2007** qui a repris les objectifs de la DCE ;
3. la **circulaire du 5 janvier 2009** qui a fait démarrer la deuxième phase de l'action RSDE.

La **circulaire du 07 mai 2007** a fixé les objectifs de réductions des émissions globales des substances chimiques à l'échéance 2015 (année de référence : 2004) :

- **réduction de 50 % du flux pour les 13 SDP** de la DCE ;
- **réduction de 30 % du flux pour les 20 SP** de la DCE ;
- **réduction de 50 % du flux pour les 8 S** non incluses dans la DCE mais présentes dans la directive de 1976.

La sélection des substances prioritaires s'est faite par une **approche par substances ou par familles**. Le **Tableau 5** montre 16 grandes familles de composés qui regroupent 105 substances chimiques.

8 métaux <ul style="list-style-type: none"> arsenic et ses composés cadmium et ses composés chrome et ses composés cuiivre et ses composés mercure et ses composés nickel et ses composés plomb et ses composés zinc et ses composés 	8 chlorophénols <ul style="list-style-type: none"> 2-chlorophénol 3-chlorophénol 4-chlorophénol 2,4-dichlorophénol 2,4,5-trichlorophénol 2,4,6-trichlorophénol pentachlorophénol 4-chloro-3-méthylphénol 	3 chlorotoluènes <ul style="list-style-type: none"> 2-chlorotoluène 3-chlorotoluène 4-chlorotoluène 	9 HAP <ul style="list-style-type: none"> anthracène fluoranthène naphtalène acénaphthène benzo(a)pyrène benzo(b)fluoranthène benzo(g,h,i.)pérylène benzo(k)fluoranthène indeno(1,2,3-cd)pyrène
7 BDE <ul style="list-style-type: none"> BDE 47 BDE 99 BDE 100 BDE 154 BDE 153 BDE 183 BDE 209 	7 PCB <ul style="list-style-type: none"> PCB 28 PCB 52 PCB 101 PCB 118 PCB 138 PCB 153 PCB 180 	6 alkylphénols <ul style="list-style-type: none"> nonylphénols NP1OE NP2OE PCB 15 octylphénols OP1OE OP2OE 	5 anilines <ul style="list-style-type: none"> 2-chloroaniline 3-chloroaniline 4-chloroaniline 4-chloro-2-aniline 3,4-chloroaniline
3 paramètres de suivi <ul style="list-style-type: none"> MES DCO COT 	5 BTEX <ul style="list-style-type: none"> benzène éthylbenzène isopropylbenzène toluène xylène (somme o,m,p) 	2 nitroaromatiques <ul style="list-style-type: none"> 2-nitrotoluène nitrobenzène 	5 autres <ul style="list-style-type: none"> chloroalcane C10-C13 biphényle épichlorhydrine tributylphosphate acide chloroacétique
13 chlorobenzènes <ul style="list-style-type: none"> chlorobenzène 1,2-dichlorobenzène 1,3-dichlorobenzène 1,4-dichlorobenzène 1,2,3-trichlorobenzène 1,2,4-trichlorobenzène 1,3,5-trichlorobenzène 1,2,4,5-tétrachlorobenzène pentachlorobenzène hexachlorobenzène 1-chloro-2-nitrobenzène 1-chloro-3-nitrobenzène 1-chloro-4-nitrobenzène 	4 organoétains <ul style="list-style-type: none"> monobutylétain cation dibutylétain cation tributylétain cation triphénylétain cation 	12 pesticides <ul style="list-style-type: none"> trifluraline alachlore atrazine chlorfenvinphos chlorpyrifos diuron alpha endosulfan béta endosulfan alpha hexachlorocyclohexane gamma isomère lindane isoproturon simazine 	18 COHV <ul style="list-style-type: none"> chloroforme chlorure de méthylène hexachloropentadiène hexachlorobutadiène chloroprène 3-chloroprène tétrachlorure de carbone 1,1-dichloroéthane 1,2-dichloroéthane 1,1-dichloroéthylène 1,2-dichloroéthylène hexachloroéthane 1,1,2,2-tétrachloroéthane tétrachloroéthylène 1,1,1-trichloroéthane 1,1,2-trichloroéthane trichloroéthylène chlorure de vinyle

Tableau 5 : Liste de 105 substances réparties en 16 grandes familles (Source : Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse).

La **circulaire du 05 janvier 2009** a décrit l'action RSDE en 3 étapes :

- une **étape de surveillance** initiale des substances chimiques décrites dans la circulaire de 2007 ;
- une **étape de surveillance pérenne** ;
- et un **plan d'action et/ou une étude technico-économique (ETE)**.

Les industriels doivent dans leur rejet suivre un certain nombre de substances. En effet, dans le cadre de la surveillance initiale, ils doivent faire analyser par un laboratoire accrédité leur rejet afin de déterminer la présence ou non d'un ensemble de polluants préalablement listé. Cette étape consiste à effectuer une analyse mensuelle pendant 6 mois. Cette fois-ci la sélection des substances SDP et SP est faite par une **approche par site industriel ou par filière**.

Le **Tableau 6** montre des exemples de listes par secteurs d'activité industrielle des substances potentiellement présentes dans les rejets aqueux des établissements exerçant cette activité industrielle. Les SD en gras sont communément retrouvées dans les rejets. Leur présence peut s'expliquer soit par leur utilisation directe au cours des procédés soit par leur présence dans des matériaux connexes couramment utilisés dans ce secteur. Les SD en italique correspondent à des composés chimiques dont la présence a été constatée mais pour lesquelles soit seulement un nombre limité de pollueurs ont été identifiés pendant la 1^{ère} campagne RSDE sans qu'il soit possible d'en déterminer la typologie, soit il est possible que les eaux amont soient à l'origine de la présence de ces SD.

<p>Industrie du traitement de surface</p> <ul style="list-style-type: none"> • nonylphénols • cadmium et ses composés • chloroforme • chrome et ses composés • cuivre et ses composés • fluoranthène • mercure et ses composés • naphtalène • nickel et ses composés • plomb et ses composés • zinc et ses composés • trichloroéthylène • tétrachloroéthylène • chloroalcanes* C10-C13 • anthracène • arsenic et ses composés • dichlorométhane • hexachlorobenzène • octylphénols • diphényléther polybromés • toluène • monobutylétain cation • dibutylétain cation • tributylétain cation • tétrachlorure de carbone 	<p>Industrie du bois</p> <ul style="list-style-type: none"> • nonylphénols • arsenic et ses composés • cuivre et ses composés • fluoranthène • mercure et ses composés • zinc et ses composés • naphtalène • nickel et ses composés • benzène • cadmium et ses composés • chloroforme • chrome et ses composés • diphényléther polybromés • pentachlorophénol • plomb • toluène • dibutylétain cation • tributylétain cation • monobutylétain cation • trichloroéthylène 	<p>Usine d'incinération d'ordures ménagères</p> <ul style="list-style-type: none"> • nonylphénols • cadmium et ses composés • chrome et ses composés • cuivre et ses composés • fluoranthène • mercure et ses composés • naphtalène • nickel et ses composés • pentachlorophénol • plomb et ses composés • zinc et ses composés • 2,4,6-trichlorophénol • anthracène • arsenic et ses composés • chloroforme • hexachlorocyclohexane • hexachlorobenzène • tétrachloroéthylène • trichloroéthylène • toluène • tributylphosphate
<p>Fabrication de papiers et carton</p> <ul style="list-style-type: none"> • nonylphénols • cuivre et ses composés • nickel et ses composés • pentachlorophénol • plomb et ses composés • zinc et ses composés • chrome et ses composés • fluoranthène • naphtalène • tributylphosphate • toluène • cadmium • mercure • tributylétain cation • monobutylétain cation • dibutylétain cation 	<p>Activité vinicole</p> <ul style="list-style-type: none"> • nonylphénols • arsenic et ses composés • cadmium et ses composés • chloroforme • chrome et ses composés • cuivre et ses composés • fluoranthène • nickel et ses composés • pentachlorophénol • plomb et ses composés • zinc et ses composés • mercure et ses composés • tributylétain cation • dibutylétain cation • monobutylétain cation • trichloroéthylène 	<p>Industrie du plastique</p> <ul style="list-style-type: none"> • cuivre et ses composés • fluoranthène • mercure et ses composés • naphtalène • nickel et ses composés • plomb et ses composés • zinc et ses composés • anthracène • cadmium • chloroforme • arsenic et ses composés • chrome et ses composés • monobutylétain cation • dibutylétain cation • tributylétain cation • diphényléther polybromés • tributylphosphate • xylènes (somme o, m, p)
<p>Industrie du verre - Cristalleries</p> <ul style="list-style-type: none"> • nonylphénols • anthracène • fluoranthène • naphtalène • plomb et ses composés • arsenic • cuivre • zinc • chloroforme • tributylétain cation • monobutylétain cation • dibutylétain cation • nickel et ses composés 	<p>Sidérurgie</p> <ul style="list-style-type: none"> • nonylphénols • anthracène • arsenic et ses composés • cadmium et ses composés • chrome et ses composés • cuivre et ses composés • fluoranthène • naphtalène • nickel et ses composés • diphényléther polybromés • plomb et ses composés • zinc et ses composés • benzène • chloroforme • mercure et ses composés • tributylphosphate 	<p>Centrales thermiques</p> <ul style="list-style-type: none"> • plomb et ses composés • phosphate de tributyle • cuivre • arsenic • zinc • fluoranthène • nickel • chrome

Tableau 6 : Exemples de listes de substances potentiellement présentes dans les rejets aqueux de différents secteurs industriels (en gras les SD communément retrouvées dans les rejets et en italique les SD dont la présence a été constatée ; source : Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse).

Le déroulement de la campagne RSDE est piloté non seulement par les **Agences de l'Eau** mais également par les **DREAL** (Directions Régionales de l'Environnement de l'Aménagement et du Logement). L'étape de surveillance initiale que doivent réaliser les industriels est en partie financée par les agences. La seconde étape de l'action RSDE concerne la surveillance pérenne qui consiste à effectuer une auto surveillance des rejets industriels. Une mesure par trimestre pendant au minimum deux ans et demi sur les substances réellement détectées dans les rejets du site devra être effectuée. La dernière étape de la campagne sera la mise en place d'un plan d'action pour aider l'industriel à mettre en place des solutions déjà connues de réduction et/ou de suppression des substances détectées ou une étude technico-économique afin de déterminer des solutions envisageables.

2. CADRE RÉGLEMENTAIRE POUR LES EAUX ISSUES DE TRAITEMENT DE SURFACES

2.1. INSTALLATIONS CLASSÉES

La **loi du 19 juillet 1976** sur la prévention de la pollution due aux installations industrielles s'inscrit dans un cadre législatif qui est celui des **installations classées** pour la protection de l'environnement. L'ensemble des activités ou installations visées par cette loi a été recensé au sein d'une nomenclature qui prévoit un double régime d'**autorisation** (A) pour les installations présentant des nuisances, des inconvénients ou des dangers importants ou de **déclaration** (D) pour les autres activités, toutes deux étant préalables à la mise en exploitation. Pour le régime de déclaration une simple demande en préfecture est nécessaire. Pour les installations présentant des risques ou des pollutions importantes, l'exploitant doit faire une demande d'autorisation avant toute mise en service, démontrant l'acceptabilité du risque et c'est le Préfet qui peut autoriser ou refuser son fonctionnement.

Pour la filière TS, dans le cas des Déclarations ICPE, c'est l'arrêté du 30 juin 1997 qui s'applique, et pour les ICPE Autorisations, celui de 1985. Le seuil se situe à 1500 litres de bains :

- 200 L < volume des cuves de traitement < 1500 L : ICPE classé D ;
- volume des cuves de traitement > 1500 L : ICPE classé A.

L'arrêté du 30 juin 1997 fixe, par exemple, une somme des métaux totaux inférieure à 15 mg L⁻¹. Il n'y a pas un seuil par métal, contrairement aux ICPE A.

La nomenclature des installations classées repose sur une division en **deux catégories de rubriques** :

- l'**emploi ou stockage de certaines substances** (ex. toxiques, dangereux pour l'environnement...);
- le **type d'activité** (ex. : agroalimentaire, bois, déchets...).

La législation des installations classées confère à l'État plusieurs pouvoirs : des pouvoirs d'autorisation ou de refus d'autorisation de fonctionnement d'une installation, de réglementation (imposer le respect de certaines dispositions techniques, autoriser ou refuser le fonctionnement d'une installation), de contrôle ou encore de sanction(s). Sous l'autorité du Préfet, ces opérations sont confiées à l'Inspection des Installations Classées.

Au sens de la nomenclature des installations classées, les traitements de surfaces comprennent les activités suivantes :

- des **activités de revêtement** par voie humide (électrolytique, chimique...) ou par voie sèche (dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur, projection thermique...);
- des **activités de conversion** électrolytique (oxydation anodique...) ou de conversion chimique (phosphatation);
- et des **activités de préparation** des surfaces (dégraissage, décapage, polissage...).

Certaines autres activités de la filière TS comme l'application de peintures ou de vernis font l'objet d'une autre classification.

2.2. ARRÊTÉS

La **loi 76-663 du 19 juillet 1976** codifiée dans le code de l'environnement a défini le champ d'application et les modalités administratives applicables aux entreprises présentant les plus grands enjeux environnementaux et les plus grandes nuisances potentielles pour la ressource en eau et les écosystèmes aquatiques.

Toute installation industrielle est soumise à autorisation administrative et doit respecter les prescriptions techniques générales qui lui sont notifiées et qui correspondent à l'activité pratiquée. C'est le Préfet qui délivre l'autorisation et le récépissé de déclaration : chaque entreprise a son **arrêté** comme nous le verrons dans la partie II.

Les valeurs limites de rejets sont établies en tenant compte de la nature du polluant, de l'activité concernée, des caractéristiques du milieu récepteur et de sa sensibilité : débit du cours d'eau, classement en zone sensible, proximité d'eaux de baignade ou de ressources servant à l'approvisionnement en eau potable, etc. Les limites maximales de rejet sont exprimées soit en flux (quantité de polluants rejetée par jour) soit en concentration (quantité de polluants rejetée par litre d'eau).

Les inspecteurs des installations classées ont une mission de police des eaux et sont chargés de la vérification du respect des prescriptions imposées aux exploitants. Ils réalisent notamment des inspections de terrain, et, par l'intermédiaire d'organismes spécialisés, des prélèvements. Ces prélèvements sont ensuite transmis à des laboratoires agréés pour ce type d'analyses. Des arrêtés complémentaires peuvent contraindre les établissements à réduire leurs rejets en cas de nouvelles dispositions réglementaires plus exigeantes.

Le **Tableau 7** montre l'évolution des valeurs limites minimales à respecter pour les émissions dans l'eau des principaux polluants pour la filière traitement de surface. Depuis 1985, on constate donc une forte diminution de ces valeurs et en particulier celles des ETM. Le **Tableau 8** décrit les caractéristiques d'acceptation en centre d'enfouissement pour les boues de la filière traitement de surfaces.

Paramètre	Valeurs limites d'émission (mg L ⁻¹)	
	Arrêté du 30 juin 2006	Arrêté du 26 septembre 1985
Ag	0,5	
Al	5	5
As	0,1	
Cd	0,2	0,2
Cr(VI)	0,1	0,1
Cr(III)	2	3
Cu	2	2
Fe	5	5
Hg	0,05	
Ni	2	5
Pb	0,5	1
Sn	2	2
Zn	3	5
MES	30	30
CN ⁻	0,1	0,1
F	15	15
NO ₂	20	1
N _{TOT}	50	
P	10	10
DCO	300	150
AOX	5	
hydrocarbures totaux	5	5
pH (20°C)	6,5 - 9	
température (°C)	< 30	

Tableau 7 : Valeurs limites des émissions des principaux polluants dans l'eau pour la filière TS d'après les arrêtés de 2006 et 1985 (ces limites de concentration s'appliquent si le flux journalier de l'élément considéré dépasse un seuil : 1 g j⁻¹ pour les cyanures, 5 g j⁻¹ pour le Pb, Cu, Cr, et le Ni).

Paramètre	Valeurs limites
pH (20°C)	4 - 13
Siccité	> 25 %
Polluant	Valeur en mg Kg ⁻¹
COT	5000
Cyanures	50
Pb	100
Zn	1000
Cr _{TOT}	100
CrVI	15
Ni	10
Cd	250

Tableau 8 : Valeurs limites d'acceptation en centre d'enfouissement pour les boues de la filière traitement de surfaces d'après l'arrêté du 18 février 1994.

2.3. LES OBLIGATIONS DES INDUSTRIELS

Vis-à-vis de leurs émissions polluantes, les industriels doivent effectuer différentes démarches. Une de ces démarches est le contrôle de leurs rejets qu'ils effectuent quotidiennement dans leur propre laboratoire. Cette **autosurveillance** ou autocontrôle permet aux industriels de vérifier si les prescriptions qui lui ont été imposées dans son arrêté sont respectées. De plus, les exploitants d'installations engendrant des rejets liquides ou gazeux doivent tenir un registre où sont consignés la date et les résultats de ces analyses. Les mesures sont effectuées sous la responsabilité de l'exploitant et à ses frais, et doivent être mis à la disposition des services de contrôle habilités. Une fois par mois, des analyses doivent être également effectuées par un laboratoire accrédité et les résultats communiqués à l'inspecteur des installations classées. En outre, des contrôles périodiques et/ou inopinés par les services de l'état sont régulièrement effectués afin de s'assurer de leur conformité aux valeurs limites réglementaires. Une autre démarche industrielle importante est **la déclaration annuelle des émissions polluantes**. En effet, l'industriel doit remplir un questionnaire en fournissant des informations sur les prélèvements d'eau, les volumes rejetés, les émissions de polluants atmosphériques et d'autres points tels que les émissions de CO₂.

2.4. REDEVANCES

La **loi sur l'eau et les milieux aquatiques du 30 décembre 2006** applique les principes de prévention et de réparation des dommages à l'environnement. Il s'agit de mieux partager l'effort pour lutter contre la pollution des eaux, protéger la santé, préserver la biodiversité et garantir la disponibilité de la ressource. À ce titre, elle a modifié le mode de calcul de la redevance pour les industriels. Cette redevance est due par toute personne dont les activités entraînent le rejet, au-delà d'un certain seuil, d'éléments polluants directement dans le milieu naturel ou par l'intermédiaire d'un réseau de collecte.

Les activités économiques peuvent engendrer des rejets polluants, dangereux pour l'eau et les milieux aquatiques. Pour lutter contre la pollution d'origine non domestique et atteindre le bon état des eaux d'ici 2015, les Agences de l'Eau « obligent » les entreprises à réduire leurs rejets à travers **deux redevances** :

1. la **redevance pour pollution non domestique** qui est proportionnelle aux quantités annuelles de pollution rejetées dans le milieu, les taux étant fixés par éléments polluants ;
2. la **redevance pour modernisation des réseaux** de collecte due lorsque les activités économiques génèrent des rejets d'eaux usées dans un réseau public d'assainissement.

Dans le cadre du **9^{ème} Programme de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse** qui a pour ambition de contribuer à ces objectifs, les redevances perçues par les agences ont été récemment modifiées (Agence de l'Eau, 2006). La redevance de pollution est aujourd'hui assise sur la pollution annuelle rejetée au milieu naturel, c'est-à-dire après traitement éventuel des eaux dans une station d'épuration et en tenant compte du traitement des boues produites par le système d'épuration. Cette station de traitement peut être présente dans l'établissement industriel ou raccordée à un réseau d'assainissement collectif. De plus, de nouveaux paramètres sont utilisés comme assiette de la redevance. En effet, les paramètres DCO et DBO sur eau non décantée remplacent maintenant le paramètre MO (matières oxydables) sur eau décantée.

En outre, un nouvel élément de pollution, la quantité de chaleur rejetée, a été introduit. L'assiette concernant la pollution pour chaque élément constitutif de la redevance est la pollution annuelle rejetée dans le milieu naturel : elle est estimée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{(PMM + PMRLPF)}{2} \times 12$$

avec PMM pour pollution moyenne mensuelle et PMRLPF pour pollution mensuelle rejetée la plus forte ; cette assiette est estimée à partir du suivi régulier des rejets d'où l'importance de l'autocontrôle effectué par chaque industriel.

Afin d'économiser l'eau et de réduire les gaspillages et pour préserver le débit naturel des cours d'eau, l'Agence de l'Eau a mis en place une autre redevance portant sur les prélèvements d'eau (Agence de l'Eau, 2010). En effet, les prélèvements dans la ressource sont responsables de la diminution du débit des cours d'eau et du niveau des nappes au détriment des usages de l'eau en aval, et perturbent la vie aquatique. Ainsi, pour atteindre le bon état des eaux, il est essentiel d'atteindre un équilibre entre des ressources en eau limitées et les quantités prélevées.

Cette redevance est due par toute personne qui effectue un prélèvement d'eau dans la ressource dès que le volume annuel prélevé excède 10000 m³. Le calcul de cette redevance est calculé pour chaque ouvrage. Elle est directement proportionnelle au volume d'eau prélevé dans le milieu naturel (nappe, cours d'eau, lac, étang...). Son taux dépend de l'usage et du lieu de prélèvement dans le milieu. La redevance est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Redevance} = \text{volume d'eau prélevée par an (m}^3\text{)} \times \text{taux}$$

Le produit des redevances perçues est donc fonction des pollutions engendrées ainsi que de la quantité d'eau prélevée. Une partie des sommes perçues est versée sous forme d'aides afin de financer les projets de lutte contre la pollution. Ce système de pollueur-payeur incite les industriels, et notamment ceux de la filière traitement de surface, d'une part, à réduire leur consommation d'eau, à recycler les eaux usées traitées et à diminuer les volumes d'eau rejetés, et d'autre part, à s'intéresser à de nouvelles méthodes de traitement pour tendre vers le rejet zéro pollution. Leur projet d'investissement dans ce domaine peut être accompagné financièrement.

PARTIE 2 : ÉVALUATION DE LA TOXICITÉ ET DE L'ÉCOTOXICITÉ DES REJETS INDUSTRIELS

Dans cette partie, il convient de s'intéresser à l'évaluation de la toxicité (premier chapitre) et de l'écotoxicité (second chapitre) des rejets industriels. Pour cela nous décrirons les tests biologiques utilisés pour évaluer un impact d'une eau sur le milieu, et tout particulièrement, nous présenterons le bio-indicateur *Lactuca sativa*.

CHAPITRE 1 : TOXICITÉ DES EAUX

1. NOTION DE TOXICITÉ

La **toxicologie** est une discipline scientifique qui s'intéresse d'une part aux modalités par lesquelles des polluants exercent une action physio-toxicologique sur les organismes-cibles, principalement les mammifères et l'Homme, et d'autre part aux mécanismes de cette action. La **toxicité** est évaluée en laboratoire à l'aide de tests sur différents organismes ou bio-indicateurs de la chaîne trophique, et permet de déterminer à la fois une concentration en dessous de laquelle la substance n'a pas d'effet nocif sur l'organisme testé, la **CSEO** pour Concentration maximale Sans Effet Observé (NOEC, No Observed Effect Concentration), et une Concentration Efficace inhibitrice, la **CE** (effective concentration). Ainsi, le danger est donc évalué en fonction de la toxicité intrinsèque de la substance étudiée.

On distingue **deux types de toxicité** :

- 1) la **toxicité aiguë** dont les effets sont rapides ;
- 2) la **toxicité chronique** dont les effets apparaissent après une exposition prolongée à la substance, mais sont imperceptibles sur une courte durée.

La **Figure 7** illustre la différence entre ces deux notions de toxicité, aiguë et chronique. Le seuil de toxicité aiguë est toujours plus élevé que le seuil de toxicité chronique.

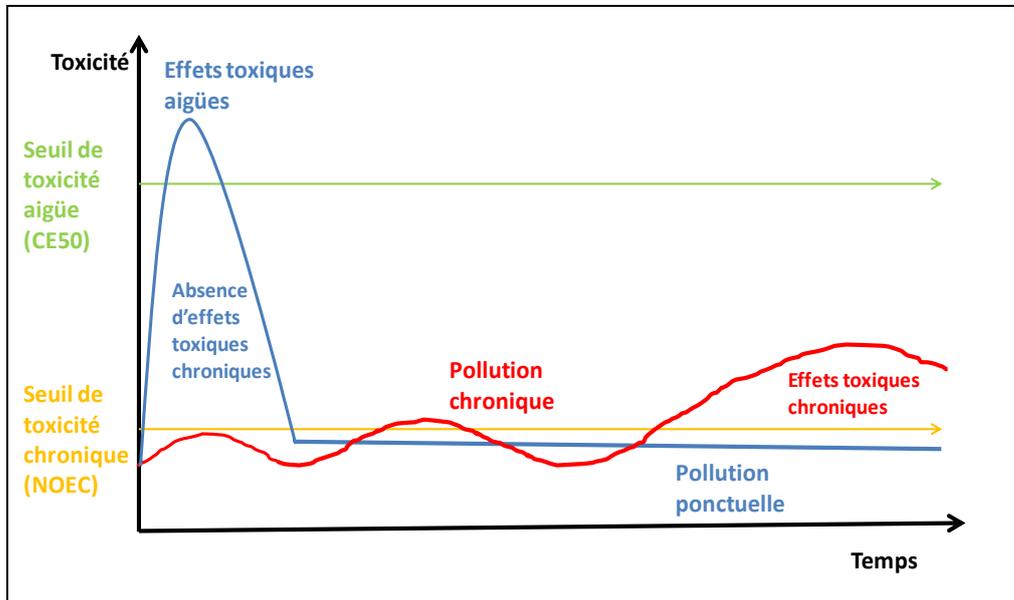


Figure 7 : Comparaison entre la toxicité aiguë et la toxicité chronique.
(Source : Agence de l'Eau Artois-Picardie).

La **toxicité aiguë** se manifeste, en effet, après une exposition très courte à une dose élevée de la substance toxique. Cette exposition entraîne généralement la mort de l'organisme exposé. Néanmoins, la notion de concentration élevée est à relativiser car certains polluants peuvent être toxiques à des doses de l'ordre du microgramme par litre.

La **toxicité chronique** se manifeste après une exposition longue à une concentration faible de la substance toxique. De ce fait, elle n'entraîne pas forcément la mort de l'organisme. Cette toxicité peut être la conséquence de différents processus. Par exemple, la substance peut se bio-accumuler dans les tissus de l'organisme. Ainsi, après un temps de latence suffisamment long, la concentration accumulée dépasse le seuil de toxicité chronique et les effets toxiques s'expriment alors. À de faibles concentrations, la substance peut également provoquer de légers symptômes. Lorsque ces derniers se prolongent dans le temps, ils entraînent un dysfonctionnement de l'organisme beaucoup plus important.

1.1. TOXICITÉ DES ETM

La **pollution métallique** pose plusieurs problèmes : pas de biodégradabilité, effets des métaux sur la santé humaine et/ou sur les écosystèmes en fonction de leur concentration ou de leur forme, etc. Tout au long de la chaîne alimentaire, certains métaux peuvent, par exemple, se concentrer dans les organismes vivants, et ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. La gestion de la présence de ces éléments dans tous les compartiments de l'environnement (eau, air et sol) constitue donc un défi (ASEF, 2010 ; Darmentrail et Roy, 2001 ; Miquel, 2001 ; Poëy et Philipert, 2000).

D'un point de vue biologique, comme nous l'avons évoqué précédemment, il convient néanmoins de distinguer les métaux nécessaires aux espèces vivantes et ceux qui ne le sont pas. En effet, certains métaux ont un rôle physiologique chez les organismes vivants et ne sont pas considérés comme toxiques à faible dose. Des métaux comme le cuivre, le fer, le zinc ou le nickel sont nécessaires à la vie dans des conditions particulières puisqu'ils entrent notamment dans la constitution d'enzymes, de pigments respiratoires et interviennent dans les échanges cellulaires. Cependant, à fortes doses, ces oligo-éléments peuvent devenir toxiques.

En revanche, d'autres métaux n'entrent pas dans la composition des êtres vivants, et n'ont donc pas de rôle biologique, mais peuvent être toxiques s'ils pénètrent et s'accumulent dans les organismes. Ces métaux dits lourds, de densité > 5 , sont au nombre de 38 (Sirven, 2006 ; Chiffolleau et al., 2001). Les métaux ont été hiérarchisés selon leur toxicité grâce à des tests biologiques et des tests de cancérogénicité (Agence de l'eau, 2002). Cette hiérarchisation a permis d'aboutir à la classification décrite dans le **Tableau 9**. La toxicité des métaux varie avec l'espèce considérée, allant de concentrations de quelques microgrammes par litre jusqu'à des concentrations de plusieurs milligrammes par litre. La **toxicité des métaux et de leurs dérivés est connue depuis très longtemps** (Poëy et Philibert, 2000). Si l'intoxication aiguë est devenue rarissime, les effets à long terme de petites doses longtemps répétées sont très préoccupants aujourd'hui. Les métaux comme le Hg, le Pb et le Cd ont été classés parmi les SDP, substances qui suscitent encore aujourd'hui de fortes inquiétudes pour la santé humaine et l'environnement.

<p>Caractère bioaccumulable :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ très bioaccumulable : Pb, Zn, Cu ▪ assez bioaccumulable : Hg, Ni, Cd ▪ peu bioaccumulable : As, Cr <p>Caractère cancérigène :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ cancérogénicité forte : As, Pb ▪ non cancérigène : Cr, Ni, Cd, Zn, Cu <p>Caractère toxique :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ groupe des éléments très toxiques : Cd, Hg ▪ éléments assez toxiques : Pb, Ni, As, Cu, Cr(VI) ▪ éléments peu toxiques : Cr(III), Zn
--

Tableau 9 : Classification des métaux en fonction de leur toxicité.

1.2. TOXICITÉ DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Comme dans le cas des substances métalliques, les composés organiques présentent des risques notables pour la santé humaine et l'environnement (Marchand, 1989). Ces risques sont également fondés sur des critères de persistance et/ou de bioaccumulation. Dans les années 1970, divers organismes nationaux et internationaux (Agence Européenne, EPA aux Etats-Unis, OMS) ont commencé à s'intéresser aux problématiques concernant la toxicité de ces substances organiques (OMS, 1985 ; CCE, 1982 ; Keith et Taillard, 1979). La très grande majorité des substances organiques est d'origine synthétique, issues de ressources non renouvelables comme le pétrole, et sont peu ou ne sont pas biodégradables, avec des structures chimiques complexes et stables.

Parmi les nombreuses études qui démontrent les effets délétères des substances organiques dans l'environnement, on peut citer, par exemple, celles sur les pesticides chlorés (DDT) et les PCB (Jensen et Jorgensen, 1983). Les substances DDT sont connues pour leur toxicité envers les embryons aviaires et hautement dangereux pour les organismes aquatiques (écrevisses, daphnies, crevettes et nombreuses espèces de poissons). Les PCB ont été massivement utilisées entre les années 1930 et 1970 avant leur interdiction. Ces polluants ubiquitaires et persistants ont une toxicité réputée variée selon leur nombre d'atomes de chlore, leur masse moléculaire et la configuration spatiale des molécules. Ils font également partie des polluants bio-accumulables.

2. TOXICITÉ DES MÉLANGES DE POLLUANTS

Les nombreuses études qui ont été publiées dans la littérature sur la toxicité des substances chimiques ont été principalement obtenues sur des solutions ne contenant qu'une ou deux substances. Or, la plupart des rejets déversés dans les milieux récepteurs correspondent à un mélange de contaminants qui peuvent être de nature diverse (organique, inorganique, biologique) dont la concentration de chacun des contaminants peut être extrêmement variable. Il convient de noter également, que la simple connaissance des effets des molécules les plus produites dans le monde est extrêmement lacunaire.

Selon Feron et coll. (Feron et Groten, 2002 ; Feron et al., 1998 ; Feron et al., 1995), un **mélange** est dit **simple** lorsque les composés le constituant sont clairement identifiés et en nombre ≤ 10 . Lorsque les composés d'un mélange sont en grand nombre (≥ 10) et/ou ne peuvent pas être complètement identifiés, on parle d'un **mélange complexe**. Il est donc impossible de tous les recenser de façon exhaustive. Parfois, il est généralement préconisé d'isoler les substances les plus toxiques pour parvenir à un mélange plus simple. Ce type d'expérimentation est rarement effectué au-delà de deux substances et quasiment impossible à partir de trois ou quatre substances. La toxicité d'un tel mélange est ensuite déterminée à l'aide de biotests. Ainsi, des interactions entre les divers constituants peuvent être mises en évidence (Feron et Groten, 2002 ; Boillot, 2004 ; Feron et al., 1995). Le terme « interaction » décrit l'effet combiné de deux ou plusieurs produits ayant pour résultat soit un effet plus important (on parle alors de synergie ou de potentialisation), soit un effet moindre (antagonisme ou inhibition) que celui attendu sur la base de la réponse toxique observée pour les substances prises séparément (Otitoloju, 2003 ; Feron et Groten, 2002 ; Mercier, 2002 ; Groten, 2000).

Une étude de l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (US EPA, 1996) estime à 7 % seulement la proportion des mille substances les plus produites dans le monde pour lesquelles des dossiers toxicologiques complets sont disponibles et qui permettent de pratiquer des évaluations de risque rigoureuses pour la santé humaine et les écosystèmes (Vindimian, 2001).

CHAPITRE 2 : ÉCOTOXICITÉ DES EAUX

1. NOTION D'ÉCOTOXICITÉ

Toute activité humaine (urbanisation, transports, activités industrielles ou agricoles, consommation excessive d'énergie, etc.) a un impact sur l'intégrité des écosystèmes et leur biodiversité. À partir du milieu du 20^{ème} siècle, on s'est progressivement rendu compte des implications écologiques des pollutions à large échelle et de la nécessité absolue d'y prêter attention (Garric, 2009 ; Amiard, 1990 ; Ramade, 1987 ; Moriarty, 1983 ; Truhaut, 1977, 1975). Dans ces conditions, des besoins de connaissances et de recherche sur le devenir et les effets des produits chimiques dans l'environnement s'avèrent indispensables (Truhaut, 1977, 1975). L'**écotoxicologie**, sous-discipline importante de la toxicologie, reconnaissait alors le caractère nécessairement multidisciplinaire des approches scientifiques pour étudier l'impact des pollutions sur l'environnement. On peut aujourd'hui définir l'écotoxicologie comme une véritable discipline à l'interface entre l'écologie et la toxicologie, qui étudie le comportement et les effets d'agents contaminants/polluants sur les écosystèmes, qu'il s'agisse de substances d'origine synthétique ou naturelles dont l'homme modifie la répartition et/ou les cycles dans les différents compartiments de la biosphère.

L'écotoxicologie a deux principaux objectifs (Amiard, 1990) :

- 1) le premier est d'**identifier le danger d'une substance** en évaluant par des études de toxicité les seuils relatifs au-delà desquels la substance a un effet toxique ou en deçà desquels elle est inoffensive ;
- 2) le second concerne l'**identification de la probabilité d'exposition à une substance**, qui dépend des propriétés physiques et chimiques de cette substance, des caractéristiques de l'environnement, de la durée d'exposition (continue, occasionnelle), de la voie d'exposition (cutanée, ingestion, inhalation) et de l'individu exposé (sexe, âge, vulnérabilité particulière).

L'approche écotoxicologique se veut complémentaire de l'approche analytique utilisée jusque-là dans le domaine de l'évaluation de la qualité environnementale (Bessi et El Alami, 2009). En effet, cette dernière approche se limite à la détermination des niveaux de contamination d'un polluant donné sans prendre en considération l'effet de ce polluant sur la composante vivante des écosystèmes.

De plus, l'approche analytique suppose que les polluants soient identifiables et en nombre relativement restreint, ce qui est rarement le cas. Par ailleurs, le contenu chimique ne donne aucune indication sur les phénomènes de synergie et/ou d'antagonisme entre les polluants, sur les quantités biodisponibles ou déjà stockées dans les organismes vivants et potentiellement relargables dans le milieu ou accumulables dans la chaîne alimentaire. Cette approche ne renseigne donc pas sur la toxicité des milieux analysés vis-à-vis des organismes vivants.

L'utilisation de l'écotoxicologie, qui donne une réponse biologique globale par le biais des biotests utilisant des bio-indicateurs, peut pallier cette limite et refléter les phénomènes d'interactions entre les polluants ainsi que leur réelle biodisponibilité dans les écosystèmes pollués.

2. TESTS BIOLOGIQUES OU BIOTESTS

Afin de gérer les enjeux liés à la présence de substances toxiques et de leurs effets sur le milieu, il est nécessaire de développer des outils de mesure qui permettent d'évaluer les conséquences des contaminations/pollutions. Ces outils peuvent venir compléter les informations recueillies par les mesures analytiques des concentrations dans le milieu, lesquelles permettent d'évaluer le niveau d'exposition. Les outils d'évaluation de l'écotoxicité renseignent quant à eux les niveaux de danger ou même d'effets dans le milieu.

De tels outils ont été développés sur les écosystèmes aquatiques. Plusieurs gammes d'outils sont actuellement disponibles, allant du simple test en laboratoire (**tests biologiques ou bio-essais**) aux mesures plus complexes menées sur les organismes aquatiques in situ (**tests de bio-indication**).

Les **bio-essais écotoxicologiques** constituent un outil de choix dans le domaine de l'évaluation des effets des polluants sur la composante biologique des écosystèmes. Ils traduisent les teneurs mesurées par l'analyse chimique en effets mesurables sur des variables biologiques chez des populations des organismes-tests. Plusieurs espèces représentatives des écosystèmes aquatiques ou terrestres ont fait l'objet de normalisation pour l'évaluation de la toxicité aiguë et/ou chronique.

Ces bio-essais utilisent des protocoles de laboratoire bien spécifiques (normes AFNOR...) et dans des conditions expérimentales contrôlées. En effet, les tests sont menés dans des conditions particulières qui contrôlent à la fois l'intensité lumineuse, la température, le milieu de culture ou encore le type de support d'élevage. L'accent est mis sur la standardisation et la reproductibilité des mesures réalisées, de manière à obtenir une information fiable sur le phénomène de toxicité.

Pour cela, les populations d'organismes sont exposées à un polluant dont on veut estimer la toxicité afin d'évaluer les niveaux de concentration provoquant des effets toxiques comme par exemple une baisse de reproduction, une baisse de respiration, une inhibition du taux de germination voire un effet mortel. Néanmoins, les multiples facteurs qui influencent le milieu naturel ne sont pas pris en compte dans ces tests, ce qui ne permet pas une extrapolation directe à l'échelle de l'écosystème.

Il existe **deux grands types de bio-essais** :

- 1) les **bio-essais de toxicité aigüe** sont des essais à court terme dont les effets se révèlent dans un court laps de temps : de quelques heures à quelques jours en fonction du cycle de vie de l'organisme après administration d'une substance ; ces bio-essais permettent d'établir une relation entre la concentration d'exposition et l'intensité de l'effet ; les résultats sont généralement exprimés par une CE 50 ; si aucun effet n'est observé, la substance n'a pas de toxicité aigüe, ce qui ne signifie pas nécessairement que cette substance ne présente pas de toxicité chronique ;
- 2) les **bio-essais de toxicité chronique** se font sur un laps de temps beaucoup plus long ; si aucun effet n'est observé, la substance ne présente pas de toxicité chronique ; les essais à moyen terme mesurent les effets résultant de l'administration répétée d'une substance pendant 1/10^{ème} de la vie de l'organisme utilisé ; les essais à plus long terme déterminent la toxicité à la suite d'une exposition répétée et prolongée à une substance, au delà de 8/10^{ème} de la vie de l'organisme, et peuvent permettre d'évaluer la latence d'apparition des effets et leur réversibilité ; ces deux types de bio-essais permettent de déterminer une NOEC sur l'espèce étudiée et dans les conditions de l'essai (Bayne, 1987).

Afin de prendre réellement en compte les effets toxiques sur un écosystème, des tests utilisant des bio-indicateurs ont été développés. Ces tests mettent en avant le fait que les organismes vivants, végétaux ou animaux, sont non seulement capables de donner des indications sur les caractéristiques naturels d'un site, mais donnent également des informations qualitatives et quantitatives sur les changements provoqués par les activités anthropiques (Markert et al., 1997 ; Blandin, 1986).

L'intérêt de la bio-indication a été largement relancé par la mise en place de la DCE et, en particulier son exigence de l'évaluation d'un état écologique basé sur des réponses biologiques. Les programmes de surveillance de la qualité des milieux aquatiques mis en place depuis plusieurs décennies, et initialement basés sur des suivis de la qualité physico-chimique des eaux, doivent maintenant inclure des éléments biologiques. Ils cherchent également à quantifier l'ensemble des impacts des activités humaines sur le fonctionnement des cours d'eau. Ces impacts sont principalement la dégradation de la qualité des eaux.

La bio-indication relative à la qualité de l'eau est l'utilisation d'organismes sensibles à un polluant donné présentant des effets visibles macroscopiquement ou microscopiquement, afin d'évaluer la qualité de l'eau. Celle-ci fournit une information semi-quantitative sur la contamination du milieu aquatique et permet d'apprécier directement les impacts environnementaux des polluants. La bio-indication est utilisée pour la surveillance permanente d'un environnement, son évaluation et le suivi de sa qualité.

Il existe deux **grandes formes de bio-indication** :

1. la **bio-indication passive** qui utilise des organismes déjà présents dans le milieu ; les avantages de cette méthode sont entre autres la présence de ces organismes sur le terrain et la possibilité d'étendre l'échantillonnage ; les principaux inconvénients de ces techniques expérimentales sont la variabilité des conditions environnementales ($[O_2]$, pH, etc.), les caractéristiques génétiques des organismes étudiés et de l'hétérogénéité de leur répartition spatiale ;
2. la **bio-indication active** qui consiste à exposer des organismes-tests dans le milieu ; l'intérêt de la technique est de travailler avec une population homogène et son principal désavantage réside dans le coût des cultures.

2.1. BIO-INDICATEURS

Blandin (1986) définit le **concept de bio-indicateur** comme étant « un organisme ou un ensemble d'organismes qui, par référence à des variables biochimiques, cytologiques, physiologiques, éthologiques ou écologiques, permet de façon pratique et sûre de caractériser l'état d'un écosystème et de mettre en évidence, aussi précocement que possible, leurs modifications naturelles ou provoquées ». Garrec et Van Haluwyn (2002) ont quant à eux donné un sens plus restrictif au terme de bio-indicateur dans la mesure où ils considèrent tout bio-indicateur comme « un simple relais ne faisant référence qu'à des effets observables au niveau de l'individu se traduisant par des altérations morphologiques, tissulaires ou physiologiques ».

Il est reconnu que les **bio-indicateurs** doivent respecter un certain nombre de critères (Lorenz et al., 1999) :

- la mesure expérimentale doit être peu onéreuse, facile à mettre en place et répondre sans ambiguïté à la question posée ;
- le bio-indicateur doit être sensible aux actions néfastes de l'homme sur l'environnement tout en restant relativement indépendant des variations naturelles ;
- même si l'indicateur répond de façon graduelle au stress imposé, cette réponse doit être franche et prédictible ;
- les modifications subies lors d'un stress doivent pouvoir être mesurées avant que ne survienne une situation irréversible.

2.2. TEST DAPHNIES

Les Agences de Bassin imposent un test biologique de toxicité aiguë lors de l'établissement des bases de la « redevance pollution » pour les installations classées : c'est le test Daphnie 24 heures.

La **daphnie** (*Daphnia magna*) est un micro-crustacé d'eau douce de l'ordre des cladocères (**Figure 8**) qui est utilisée comme bio-indicateur pour la détermination de la toxicité des effluents depuis de nombreuses années. C'est une espèce sensible à une large gamme de contaminants et relativement facile à conserver en laboratoire (Keddy et al., 1995). Il existe différents tests utilisant la daphnie : par exemple, le test d'immobilisation est utilisé pour évaluer la toxicité aiguë et le test de reproduction pour la toxicité chronique.



Figure 8 : *Daphnia magna*, femelle de 10 jours
(source : Dictionnaire de l'Académie Française).

Le biotest d'immobilisation s'applique pour déterminer la toxicité aiguë de différents types d'échantillons liquides : eaux municipales, rejets industriels, effluents agricoles, eaux de lixiviation, lixiviats divers, eaux chimiques, eaux réceptrices, etc. Le test biologique, employé selon un protocole normalisé (norme ISO 6341), consiste à mesurer le pourcentage d'immobilité après une période d'exposition de 24 heures. Il détermine la concentration de l'échantillon qui cause 50 % d'immobilité après 24 h d'exposition dans un système statique et dans des conditions contrôlées. Afin de déterminer cette CE50 24 h, une série de dilutions de l'échantillon est effectuée. Le pourcentage d'immobilité est alors déterminé pour chacune des concentrations après 24 h d'exposition. Les résultats sont exprimés équitox. Ce paramètre est défini comme le nombre de dilution à réaliser sur l'eau brute polluée pour obtenir l'immobilisation, au bout de 24 h, de 50 % des daphnies initialement présentes. L'équitox est, par définition, affecté à 1 m³ d'eau.

Le problème de l'utilisation de la daphnie pour évaluer la toxicité d'un rejet industriel vient principalement du fait que la sensibilité de cet organisme vis-à-vis des divers polluants est extrêmement variable. Ainsi, il est souvent considéré que la protection de l'environnement ne saurait se limiter à la protection d'une seule espèce censée être représentative. Ainsi, l'utilisation d'autres biotests permettrait d'augmenter la représentativité de l'impact du rejet industriel sur le milieu naturel (Vindimian, 2001).

2.3. BIO-INDICATEUR LACTUCA SATIVA

La laitue de type batavia (*Lactuca sativa*), plante annuelle originaire d'Asie appartenant au genre *Lactuca* de la famille des Astéracées, est largement cultivée en maraîchage et dans les jardins potagers (Thicoïpé, 1997). C'est une plante diploïde, annuelle, à cycle court et consommée à l'état jeune avant la montée en graines. Les étapes principales du développement sont la germination, la levée (déploiement des cotylédons), la croissance de la plante, la pomaison, la montaison et la floraison. La plante développe une rosette de feuilles entières, capables ou non selon le type, de former une « pomme ». Après la formation de la pomme, la tige subit une élongation et l'apex évolue en hampe florale. Le système racinaire est pivotant épais et chevelu et l'eau demeure toujours leur constituant essentiel. La durée de ce cycle est extrêmement variable, allant de 45 jours l'été à 6 mois l'hiver (Thicoïpé, 1997). La germination n'est pas affectée par des températures comprises entre 0 et 25 °C et les températures optimales se situent autour de 18-22 °C. Au-delà de ces températures, le taux de germination chute rapidement.

Ce végétal a déjà fait l'objet de plusieurs études de transfert de métal (Khan et al., 2008 ; Alexander et al., 2006 ; Waisberg et al., 2004 ; Brock, 1998 ; Baker et Senft, 1995). Il est utilisé en écotoxicologie dans des tests de germination des graines et de croissance selon un protocole AFNOR (1982, 1986). Ces tests sont recommandés par l'US Environmental Protection Agency et la US Food and Drug Administration. La laitue est également utilisée comme plante modèle pour les Installations Classées Pour l'Environnement (ICPE) à la demande de la DREAL (Uzu, 2009).

Par conséquent la laitue est un bon indicateur pour évaluer la toxicité d'ETM, ainsi que celle des rejets industriels et urbains (Žaltauskaitė et Vaisiūnaitė, 2010 ; Wang et Keturi, 1990). Nazz et Pandey (2010) ont montré qu'en présence de certains ETM la laitue diminuait sa croissance et inhibait en partie certaines de ces fonctions biologiques. **C'est également ce bio-indicateur végétal que nous avons utilisé comme outil écotoxicologique pour démontrer l'intérêt d'utiliser la bio-adsorption dans nos études.**

Le **Tableau 10** décrit la phytotoxicité et les concentrations toxiques de plusieurs ETM sur *Lactuca sativa*.

Élément	Mécanismes d'action / Commentaire	Concentration(s) toxique(s)	Références
Zn	<ul style="list-style-type: none"> ▪ impliqué dans le mécanisme de photosynthèse ▪ phytodisponibilité élevée ▪ accumulation dans les racines ; ▪ diminution de la toxicité en présence de matière organique, de phosphore ou de chaux 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ CE50 (96 h) de 10 mg L⁻¹ (élongation racinaire) 	Fjallborg et al., 2005,2006 Loué, 1996
Ni	<ul style="list-style-type: none"> ▪ facilement absorbé par la plante ▪ forte diminution de la croissance racinaire en présence d'une grande quantité de Ni ▪ diminution du transfert vers la plante en présence de chaux 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ plus faible concentration qui inhibe la croissance des racines : 1,8 mg L⁻¹ 	Di Salvatore, 2008 Dousset et al., 1999
Cu	<ul style="list-style-type: none"> ▪ indispensable à la plante en faible quantité pour la synthèse de la lignine, des alcaloïdes et des phytoalexines ▪ accumulation dans les racines et les parties aériennes ▪ diminution de l'absorption en présence de Zn et de chaux ▪ augmentation de l'accumulation dans les racines en présence de Ni ▪ diminution de l'absorption en Fe et en P (éléments essentiels à la plante) en présence de Cu 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ plus faible concentration qui inhibe la croissance des racines : 4 mg L⁻¹ ▪ CE70 de 10 mg L⁻¹ (croissance des racines) ▪ CE50 (96 h) de 1,4 mg L⁻¹ (élongation racinaire) 	Naaz et Pandey, 2009 Di Salvatore et al., 2008 Parent et Rivest, 2003 Fjallborg et al., 2005, 2006 Inaba et Takenaka, 2005 Dousset, 1999 Picini et Malavolta, 1992
Cd	<ul style="list-style-type: none"> ▪ accumulation dans les racines et partie aérienne ; ▪ diminution de l'absorption en présence de Zn et de Cu 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ CE20 (14j) de 11 mg L⁻¹ (croissance des tiges) ▪ CE15 (14j) de 11 mg L⁻¹ (croissance des racines) ▪ plus faible concentration qui inhibe la croissance des racines : 14 mg L⁻¹ 	Monteiro et al., 2009 Di Salvatore et al., 2008
Fe	<ul style="list-style-type: none"> ▪ indispensable à la plante en faible quantité pour la synthèse de la chlorophylle et des protéines ▪ une forte présence entraîne une carence en Mn 		Parent et Rivest, 2003 Fjallborg, 2005, 2006
Pb	<ul style="list-style-type: none"> ▪ peu phytodisponible ▪ augmentation de l'absorption en présence d'oxyde de Fe ou d'Al ▪ accumulation dans les parties racinaires 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ plus faible concentration qui inhibe la croissance des racines : 53 mg L⁻¹ 	Di Salvatore et al., 2008 CCME, 2005
Cr	<ul style="list-style-type: none"> ▪ peu phytodisponible ▪ augmentation de la phytodisponibilité en cas de déficience en Fe ▪ Cr(III) : forme la moins toxique et à tendance à rester dans les racines ▪ Cr(VI) : forme la plus toxique et à tendance à être transporté dans la partie aérienne 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cr (VI) : CE50 de 0,16 mg L⁻¹ ; NOEC de 0,04 mg L⁻¹ (biomasse) ▪ Cr (III) : NOEC de 5,90 mg L⁻¹ (biomasse) 	Merian, 1991 Adema et Henzen, 1989 Hale, 1977

Tableau 10 : Phytotoxicité et concentration toxique de divers ETM pour *Lactuca sativa*.

PARTIE 3 : TECHNIQUES DE DÉCONTAMINATION DES EAUX INDUSTRIELLES

Les deux chapitres de la partie 3 décrivent les principales techniques de décontamination des eaux industrielles. Tandis que le premier donne les avantages et les inconvénients des méthodes, le second décrit tout particulièrement la technique physico-chimique utilisée par les industriels du traitement de surface.

CHAPITRE 1 : ÉPURER : COMMENT ?

1. CHOIX D'UN PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION

Lorsqu'une eau est polluée et qu'une action de dépollution apparaît nécessaire, il s'agit de choisir la filière d'épuration la plus adaptée pour atteindre les objectifs de décontamination, notamment ceux établis par la législation. Le choix s'avère généralement difficile à faire car il dépend de plusieurs critères.

Une chaîne de traitement d'eaux usées industrielles doit se construire en fonction des objectifs de qualité recherchés (abattement de la pollution, rejet, recyclage...). Le choix de la combinaison des méthodes de traitement doit prendre en compte de nombreux paramètres : nature et concentration du ou des polluant(s), leur toxicité, volume d'eau à traiter et type d'effluent, etc.

Le traitement efficace d'une eau usée nécessite, en effet, une bonne connaissance de sa quantité (flux), sa qualité (composition chimique) et des variations temporelles de sa composition. Bien évidemment, les considérations technologiques (taille des infrastructures, conception modulaire de l'installation et évolution possible de la technique vis-à-vis de la réglementation) et surtout économiques (frais d'investissement, coûts de la méthode, frais d'entretien et de maintenance) sont des facteurs importants dans le choix du procédé à mettre en œuvre.

2. SCHÉMA GÉNÉRAL DU TRAITEMENT DES EAUX USÉES INDUSTRIELLES

Une filière d'épuration « idéale » est constituée des cinq étapes qui sont décrites ci-dessous (**Figure 9**). Les **différentes étapes** sont :

- un traitement préliminaire ou **prétraitement** (physique, mécanique & mécanique) ;
- un **traitement primaire** (physique & physico-chimique) ;
- un traitement secondaire ou **épuration** (chimique & biologique) ;
- un traitement tertiaire ou **traitement de finition** (physique & biologique) ;
- un **traitement des boues formées** (décharges contrôlées, valorisation ou incinération).

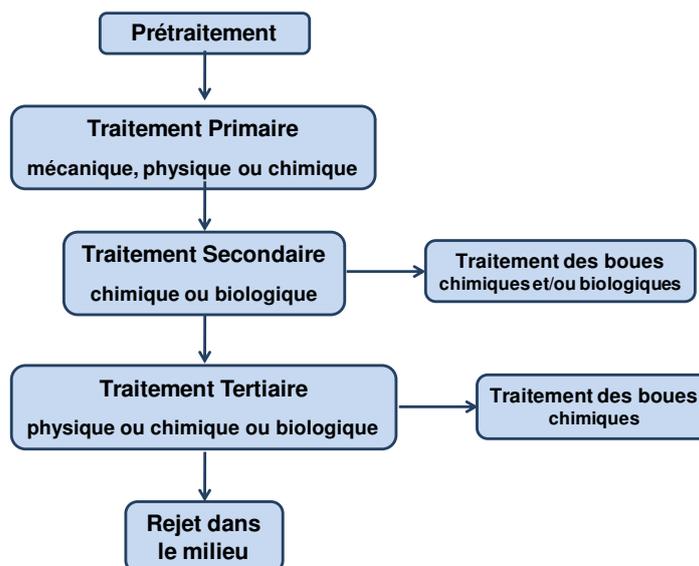


Figure 9 : Les différentes étapes d'une filière d'épuration « idéale ».

Il est évident qu'un traitement complet exigera plusieurs étapes de décontamination. Il est souvent judicieux d'associer plusieurs méthodes d'épuration, afin d'obtenir une efficacité maximale, sachant que chaque type de traitement a ses avantages et ses inconvénients.

Crini et Badot (2007) ont proposé un schéma général du traitement des eaux industrielles le plus couramment rencontré dans le secteur industriel. Le schéma synoptique des principaux procédés et techniques d'épuration proposée dans la **Figure 10** se décompose en deux grandes étapes : la première regroupe le prétraitement et le traitement primaire, et la seconde l'épuration ou traitement secondaire. La première étape du traitement consiste à éliminer principalement la pollution non miscible, les particules solides (flottantes) et toutes les MES présentes dans les eaux à traiter. Le traitement primaire peut se faire par voie mécanique, physique et/ou chimique. Cette étape est indispensable avant d'envisager un traitement secondaire car la pollution particulaire (MES, colloïdes, corps gras...) est susceptible de gêner le traitement ultérieur, de le rendre moins efficace ou d'endommager les équipements d'épuration. Par exemple, les effluents des papeteries ont des pH très variables, souvent alcalins, et contiennent des particules en suspension (fibres, charges...), qu'il est indispensable de traiter avant d'envisager un traitement secondaire. Certains bains de traitement de surface doivent être déshuilés pour enlever le maximum de charge organique, décyanurés afin d'éliminer les cyanures, ou encore déchromatés pour transformer les chromes VI en chromes III qui sont moins toxiques et surtout moins solubles.

Avant le rejet dans le milieu naturel ou sa réutilisation, l'effluent, une fois prétraité, peut subir un traitement secondaire d'épuration par voie biologique, physique ou chimique qui assure la dépollution chimique proprement dite. La grande majorité des stations de décontamination des PME/PMI est constituée de ces deux étapes de traitement, le traitement primaire et l'épuration secondaire. Dans certains cas, il est possible d'ajouter une étape de traitement supplémentaire appelée traitement tertiaire ou de finition. Du fait de l'existence de contraintes techniques et économiques, cette dernière étape n'est pas systématiquement appliquée. Néanmoins, en raison d'une réglementation de plus en plus stricte, les industriels doivent s'intéresser à ces méthodes tertiaires qui doivent être non seulement efficaces pour permettre de tendre vers le rejet zéro pollution mais également économiquement viables et écologiquement intéressantes.

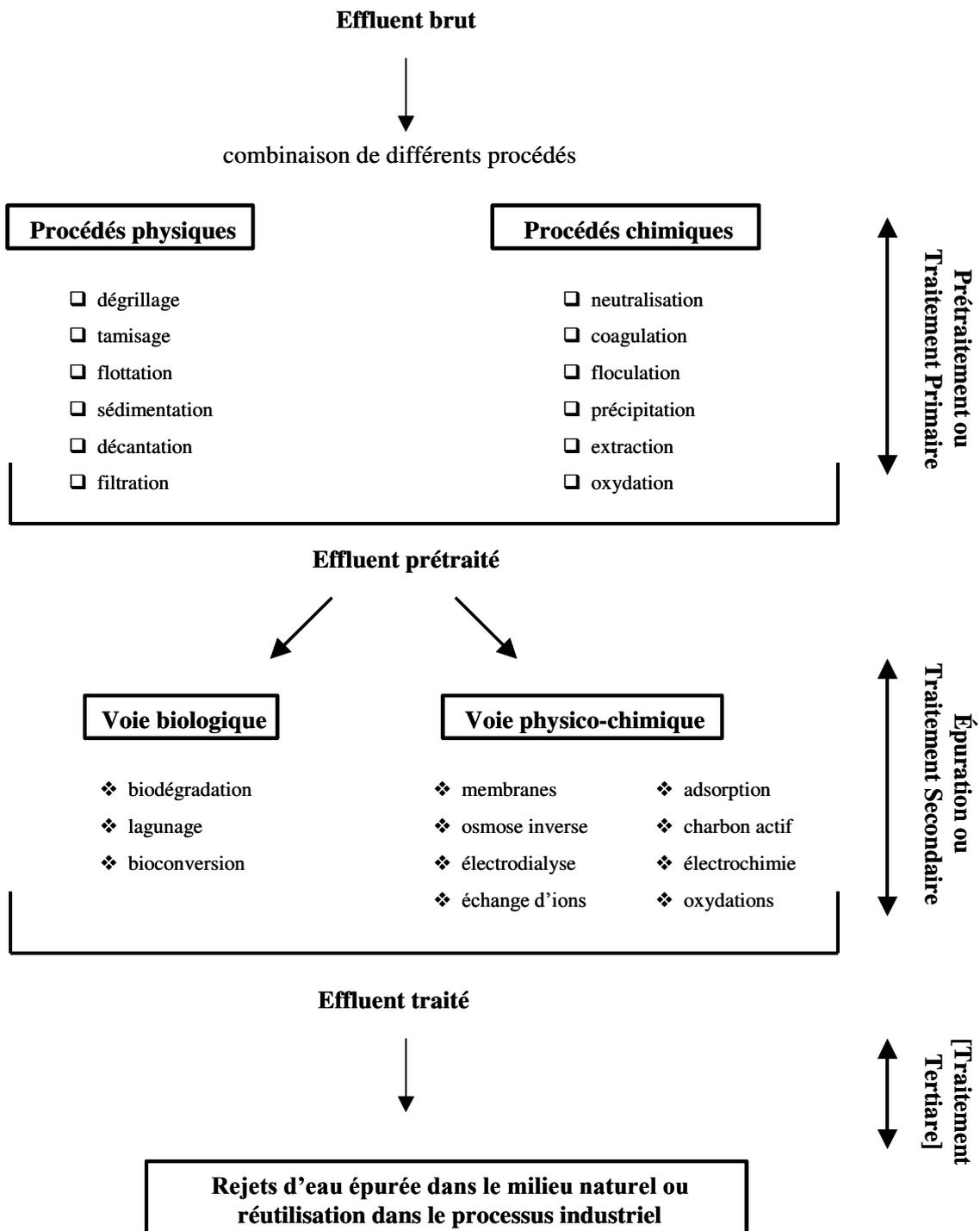


Figure 10 : Schéma synoptique des principaux procédés et techniques d'épuration des eaux industrielles polluées, d'après Crini et Badot (2007).

3. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES PRINCIPALES MÉTHODES DE TRAITEMENT DES EAUX

La mise au point de méthodes efficaces a fait est fait encore l'objet d'un nombre considérables de recherches, comme le montre les nombreuses revues de synthèses bibliographiques qui paraissent chaque année (Laforest et al., 2010 ; Vidonne, 2009 ; Crini et Badot, 2007 ; Popoff et Montiel, 2006 ; Mouchet, 2000 ; Rey et Foulon, 1992). En effet, il existe, une **multitude de procédés de décontamination** des eaux contaminées (**Tableau 11**). Ainsi, il est possible à l'aide de techniques adaptées de traiter les contaminations industrielles qui ont la particularité d'être à la fois variées et variables dans le temps. Cependant, beaucoup ne sont pas exploitables à l'échelle industrielle pour des raisons technologiques mais surtout économiques (Crini et Badot, 2007). Le **Tableau 11** décrit les principaux avantages et inconvénients de plusieurs méthodes d'épuration utilisées dans le traitement des eaux industrielles polluées.

En général, les trois méthodes les plus utilisées sont les **techniques physico-chimiques** (coagulation/floculation, insolubilisation), les **méthodes biologiques** (bioréacteurs, lagunages) et les **procédés d'adsorption** (adsorption sur charbons actifs ou sur résines organiques échangeuses d'ions ou chélatantes). Les méthodes physico-chimiques sont techniquement les plus simples et économiquement les plus intéressantes. La voie biologique est un procédé ayant des cinétiques de dégradation faibles mais qui est le plus respectueux de l'environnement. L'**adsorption sur charbon actif** est la méthode de traitement la plus efficace pour abattre tous types de polluants et peut être utilisée en traitement primaire, secondaire ou tertiaire, mais possède un inconvénient majeur à savoir son coût énergétique élevé (production, utilisation, régénération).

Par ailleurs, se développe de plus en plus une technique primaire dans les stations de traitement qui est l'**échange d'ions** sur résines organiques synthétiques. Le traitement sur résines échangeuses d'ions consiste à substituer les polluants sous forme cationique ou anionique présents dans les effluents par des cations ou des anions inoffensifs de la résine. Ce procédé est utilisé couramment pour l'adoucissement des eaux et de plus en plus pour le recyclage des eaux de rinçages comme dans le cas des filières de traitement de surfaces. L'échange d'ions commence également à être utilisé en traitement tertiaire.

Procédé	Principaux avantages	Principaux inconvénients
Insolubilisation chimique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ technique de précipitation facile à mettre en œuvre ▪ procédé efficace et peu coûteux ▪ efficace pour traiter les ETM (rendements épuratoires supérieurs à 90 %) ▪ réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ contrôle physico-chimique de l'effluent, surtout le pH ▪ salinité importante ▪ temps de décantation élevé ▪ problématique des mélanges polymétalliques (notamment dans le cas de composés amphotères ou de présence de cyanures) ▪ formation importante de boues (gestion, traitement, coût)
Coagulation / Flocculation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé économiquement intéressant et simple de fixation des polluants et séparation des produits formés ▪ équipement simple et facile à mettre en œuvre ▪ efficace pour les MES, les colloïdes et les colorants insolubles ▪ réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ utilisation de produits chimiques (coagulants, flocculants) non réutilisables ▪ formation de boues ▪ contrôle physico-chimique de l'effluent (pH, concentrations en réactifs) ▪ technique sensible aux variations importantes de débits
Adsorption sur charbon actif	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé très efficace avec une étape de pré-filtration et un couplage de coagulation ▪ équipement simple avec peu de maintenance ▪ excellente qualité de l'effluent traité ▪ performant vis-à-vis d'une large gamme de polluants (organiques et inorganiques) ▪ surtout utilisé pour l'élimination de la DCO et des pesticides 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé non destructif ▪ investissement relativement élevé ▪ saturation rapide et encrassement des réacteurs (nécessaire l'installation de pré-filtres) ▪ choix difficile du ou des charbons(s) ▪ inefficace sur certains types de colorants ▪ régénération coûteuse ▪ élimination des adsorbants (incinération)
Échange d'ions	<ul style="list-style-type: none"> ▪ équipement simple avec peu de maintenance ▪ large choix de résines (chélatantes, adsorbantes, sélectives) ▪ excellente qualité de l'effluent traité ▪ procédé très efficace pour éliminer les métaux si couplé à une étape d'adsorption sur charbon ▪ technique à large gamme de polluants : sels, métaux, fluor... ▪ cinétiques relativement rapides 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ technique non destructive qui nécessite un prétraitement physico-chimique ▪ choix difficile des résines (pré-tests indispensables) et nécessité de disposer de plusieurs types de résines ▪ saturation rapide et encrassement des réacteurs (nécessaire l'installation de pré-filtres) - élimination des résines ▪ contrôle physico-chimique de l'effluent (pH, risque de gel) ▪ régénération coûteuse
Extraction liquide-liquide	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé simple et flexible de transferts d'un ou plusieurs constituants d'un effluent ▪ efficacité quelque soit la viscosité des liquides 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ coût d'investissement élevé ▪ choix à faire entre les différents appareils (mélangeurs-décanteurs, extracteurs-colonnes, etc.) ▪ sensibilité du pilotage pour les procédés fonctionnant par étage
Incinération	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé par combustion thermique utilisé pour les effluents concentrés et les boues ▪ excellente efficacité de traitement ▪ élimine tous types de colorants 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ coût de fonctionnement élevé ▪ formation de dioxines ▪ transport et stockage des effluents
Évaporation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ choix simple entre deux grandes techniques (pompe à chaleur ou compression mécanique de vapeur) ▪ faible encombrement (pompe à chaleur) ▪ efficace pour traiter ou recycler des bains particuliers (DCO, nitrate, ammoniac), récupérer des eaux de rinçage ou réduire le volume des déchets liquides ▪ procédé qui permet de diminuer les quantités de réactifs et de boues utilisés dans la station d'épuration 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ coût énergétique ▪ prétraitement nécessaire des effluents ▪ débit des effluents : facteur limitatif ▪ élimination des concentrats ▪ différentes problématiques : moussage, entartrage, cristallisation, codistillation, corrosion

Tableau 11 : Principaux avantages et inconvénients de plusieurs procédés de décontamination utilisés dans le traitement des eaux industrielles polluées.

Procédé	Principaux avantages	Principaux inconvénients
Dégradation biologique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé simple et économiquement attractif utilisant des cultures biologiques ▪ plusieurs procédés possibles ▪ technique écologique et acceptable par le public ▪ faibles coûts d'exploitation et de fonctionnement ▪ élimine efficacement la matière biodégradable, NH₃, NH₄⁺, Fe... ▪ bonne élimination de l'azote et du phosphore ▪ excellente élimination de la pollution microbiologique ▪ bonne réduction de la couleur de l'effluent 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé lent qui nécessite un prétraitement physico-chimique ▪ emprise au sol importante et variation saisonnière de la qualité de l'eau en sortie (cas du lagunage) ▪ gestion et maintenance de micro-organismes ▪ nuisances possibles en cas de défaut de conception et/ou d'exploitation ▪ problématiques des pollutions ponctuelles, des variations de pollutions et des composés réfractaires peu ou pas biodégradables ▪ inefficace en présence de substances toxiques ▪ curages contraignant des bassins avec des difficultés d'extraction des boues ▪ produits de dégradation inconnus
Filtration membranaire	<ul style="list-style-type: none"> ▪ technique de séparation, simple, rapide et efficace même à fortes concentrations ▪ plusieurs méthodes possibles selon la taille des solutés ▪ élimine tous types de colorants, sels et dérivés minéraux ▪ efficace sur les pesticides ▪ pas de produits chimiques ▪ rendements épuratoires élevés 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé non destructif et spécifique qui nécessite un prétraitement (pour éliminer matières biologiques, fer, manganèse, huiles, graisses) ▪ coûts d'investissement et énergétique élevé ▪ choix difficile des membranes ▪ encrassement rapide des membranes ▪ élimination des concentrés ▪ altération des rendements si fluctuation des concentrations en amont ▪ volume de déchets produit élevé
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé simple et efficace utilisant un oxydant puissant (O₃, Cl₂, H₂O₂, KMnO₄...) ▪ génération d'ozone sur site (pas de risque de stockage) ▪ destruction effective des polluants ▪ augmentation de la biodégradabilité ▪ qualité du rejet ▪ désinfection (bactéries, virus) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ investissement coûteux ▪ besoin important en énergie ▪ production, transport et gestion des oxydants (autre que l'ozone) ▪ prétraitement indispensable ▪ formation de composés intermédiaires (inconnus) ▪ production de boues
Oxydation avancée	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé émergent et efficace avec production in situ de radicaux réactifs ▪ large choix de techniques destructives ou semi-destructives ▪ pas ou peu de produits chimiques ▪ dégradation rapide ▪ possibilité de traiter des débits importants (UV) ▪ rendements épuratoires généralement très élevés ▪ dégradation totale dans certains cas ▪ pas de production de boues 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé encore à l'échelle laboratoire qui nécessite un personnel qualifié (précautions spécifiques à mettre en œuvre, contraintes techniques) ▪ coûts de fonctionnement et d'investissement élevés - économiquement infaisable pour les PME/PMI ▪ rendement épuratoire fonction de la nature et des concentrations du ou des polluant(s) à traiter, et de la présence de MES, d'huiles et d'hydrocarbures ▪ possible formation de sous-produits pouvant être plus toxiques que le produit de départ
Électrochimie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédés d'électrolyse (électrocoagulation, électrofloculation) adaptés à différents charges de polluants ▪ efficace pour éliminer les métaux, le fluor et la couleur ▪ augmentation de la biodégradabilité ▪ boues facilement déshydratables (électrocoagulation) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ utilisation de produits chimiques (coagulants, floculants, sels) ▪ formation de boues (problèmes de filtrabilité, difficultés pour les récupérer) ▪ sensibilité au moussage ▪ coûts d'exploitation (électrocoagulation)

Tableau 11 (suite) : Principaux avantages et inconvénients de plusieurs procédés de décontamination utilisés dans le traitement des eaux industrielles polluées.

4. MÉTHODES DE FINITION UTILISABLES DANS LES STATIONS DE TRAITEMENT

De manière générale, l'augmentation des exigences en termes de protection environnementale a entraîné l'adjonction de procédés tertiaires aux installations existantes. Plusieurs techniques sont possibles et certaines ont déjà fait leurs preuves au stade industriel. En général, on classe ces techniques en trois grandes catégories : les méthodes conventionnelles comme l'adsorption sur des charbons actifs commerciaux, les techniques émergentes comme la filtration membranaire et les méthodes innovantes comme la bio-adsorption.

4.1. MÉTHODES CONVENTIONNELLES DE FINITION

La **filtration physique** ou filtration sur un matériau est un procédé destiné à clarifier un effluent contenant les MES qui n'ont pas été piégées lors des étapes primaire et secondaire, en les faisant passer à travers un milieu poreux (filtre) constitué d'un matériau granulaire. Il existe sur le marché des filtres à poches, à tambours, à disques, ou encore des cartouches de filtration (sable, gravier). La technique conventionnelle la plus répandue est la **filtration sur sable**. Un filtre à sable est constitué par des couches de sable de qualité et de granulométrie adéquates, et de hauteur de remplissage variable, à travers lesquelles circule l'effluent à vitesse relativement faible. Le processus se fait à flux ascendant ou à flux descendant dans des filtres ouverts ou fermés. Il existe également des filtres à sable sous pression (procédé efficace mais risque de prise en masse) ou à lavage en continu (avantage du fonctionnement en continu mais avec une moindre efficacité). L'efficacité de la filtration physique dépend essentiellement des caractéristiques physico-chimiques du matériau (forme, granulométrie), de l'épaisseur de la couche filtrante et de la vitesse de filtration. Le principal inconvénient de la méthode est le colmatage du filtre. En effet, la filtration est certes simple, efficace et peu coûteuse, mais, elle pose le problème du colmatage du ou des réacteur(s) car les matières retenues peuvent ralentir à la longue le passage de l'eau. Ainsi, les réacteurs à sable nécessitent ainsi un nettoyage régulier pour éviter tout risque de colmatage et ce qui décourage souvent les industriels.

L'**adsorption liquide-solide** est l'un des traitements les plus répandus dans la dépollution des eaux. Le matériau adsorbant le plus utilisé et le plus efficace est le **charbon actif**. Les techniques d'adsorption sur charbon sont commercialisées depuis de nombreuses années et permettent d'éliminer pratiquement tous types de polluants. Cependant, la technologie sur charbon présente plusieurs inconvénients tels que la saturation rapide des réacteurs, des problèmes de colmatage et de régénération, et des coûts de fonctionnement relativement élevés. La technique de l'adsorption sera détaillée plus bas.

L'**évaporation** est un traitement thermique qui a pour finalité la surconcentration des matières indésirables et le recyclage des eaux. En effet, le distillat peut être recyclé, ce qui permet de travailler en circuit fermé. Cette technique peut être utilisée en traitement secondaire ou en traitement de finition. Il existe deux grands types d'évaporateurs, à pompe à chaleur ou à compression mécanique de vapeur. Il est connu que la combinaison résines échangeuses d'ions / traitement physico-chimique / évaporation permet de supprimer tout rejet sur site et d'obtenir une eau de très bonne qualité, bien que le dispositif de traitement soit complexe à gérer avec des coûts de fonctionnement très importants. Ce type de méthode varie en fonction du contexte (notamment technique, économique, et réglementaire) et n'est généralement pas utilisable par de petites structures industrielles (Algehed, 2002).

4.2. TECHNIQUES ÉMERGENTES DE FINITION

La **filtration membranaire ou procédé membranaire** s'est fortement développée ces dernières années et constitue une avancée majeure, surtout dans le domaine des eaux de potabilisation et des eaux de surface. La séparation des polluants est essentiellement fondée sur leur affinité pour la membrane, sur la taille et/ou sur la charge électrique des molécules ou ions à séparer (Fiévet et Crini, 2009 ; Viadero et Noblet, 2002). Les procédés membranaires sont des séparations physiques sans aucune réaction chimique. Parmi ces procédés, on distingue la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI), distinction qui se fait essentiellement sur le seuil de coupure de la membrane c'est-à-dire la capacité à pouvoir retenir des particules de tailles différentes.

Originellement dédiées à la production d'eau potable, les procédés membranaires conquièrent progressivement le terrain des effluents industriels dans le sillon du développement du recyclage et de la réutilisation. L'OI commence notamment à se développer pour traiter des eaux industrielles de TS (Sagne et al., 2010 ; Bottino et al., 2009). Les avantages des procédés membranaires sont multiples : séparation nécessitant peu ou pas de produits chimiques, conception modulaire de l'installation, procédés automatisables, dureté de l'eau plus faible par rapport à d'autres procédés, sélectivité importante ou encore meilleure qualité chimique et microbiologique de l'eau. L'inconvénient majeur de la filtration sur membrane est son coût (Fiévet et Crini, 2009).

Les traitements par voie physique (filtration membranaire...) et physico-chimiques (échange d'ions...) transfèrent le ou les polluant(s) de l'effluent à traiter vers un compartiment récepteur qui devra être, à son tour, régénéré ou détruit. Les procédés de destruction reposent sur des techniques chimiques basés sur des réactions d'oxydation. Il en existe trois grands types :

1. les **traitements d'oxydation classique** : oxydation chimique, oxydation catalytique ;
2. l'**oxydation par voie électrochimique** : électrolyse ;
3. et les **techniques d'oxydation avancée** : oxydation photochimique, photolyse, photocatalyse.

L'**oxydation** est une réaction chimique basée sur un échange d'électrons entre le polluant et l'oxydant. Elle a pour but de modifier l'état des polluants réfractaires à la biodégradation, de les rendre insoluble et des les éliminer par précipitation ou encore de les transformer en nouveaux produits solubles mais peu ou pas toxiques. Le traitement par oxydation peut être physique (utilisation de l'air ou de l'oxygène) ou chimique (utilisation d'un oxydant gazeux ou liquide). Les oxydants utilisables sont le chlore, l'ozone, l'hypochlorite de sodium, le permanganate de potassium ou encore l'eau oxygénée, en présence ou non de catalyseur. Ces oxydants permettent d'oxyder principalement la matière organique et les polluants.

Les procédés d'oxydation sont techniquement simples et efficaces mais présentent plusieurs inconvénients. Outre leur coût et leur besoin important en énergie, il y a un risque de formation de composés intermédiaires inconnus. En effet, il a été démontré, que dans certains cas, la décomposition de molécules organiques est partielle, et que les nouveaux composés obtenus peuvent être plus toxiques que les molécules mères (Keen et Bailod, 1985). Ces techniques d'oxydation sont concurrencées par les procédés électrochimiques. Ces **méthodes électrolytiques** utilisent des réactions d'**électrolyse** et/ou de migration de composés ioniques sous l'influence d'un champ électrique. L'électrolyse (simple ou avec séparation) implique des réactions d'oxydation-réduction qui modifient le degré d'oxydation des espèces dissoutes dans l'eau. Les techniques électrochimiques comme l'électrocoagulation ou l'électrofloculation et les méthodes électromembranaires comme l'électrodialyse sont actuellement en plein essor bien que le coût des infrastructures soit élevé (Fulvia, 2009 ; Chao et Liang, 2008 ; Wee et al., 2005).

4.3. PROCÉDÉS INNOVANTS DE FINITION

Parmi les procédés innovants de finition, figurent les techniques dites d'oxydation avancée. Ces **procédés d'oxydation avancée (POA)** ont été définis par Glaze (1987). Au cours de ces dernières années, plusieurs POA ont été développés essentiellement en laboratoire et quelques unités pilotes semi-industrielles ont été mises en place (Veriansyah et Kim, 2007). Ceux-ci sont basés sur des réactions de dégradation induites par des radicaux hydroxyles obtenus lors d'un rayonnement UV. En raison de la forte réactivité de ces radicaux, les POA sont particulièrement appropriés pour le traitement des eaux contenant des composés toxiques réfractaires, persistants et non-biodégradables. En effet, contrairement aux procédés physiques qui séparent et concentrent les micropolluants, les POA sont capables d'éliminer complètement ces polluants par une minéralisation totale. De plus, dans des eaux usées industrielles et/ou urbaines, certains types de polluants (PCB, HAP, etc.) ne peuvent pas être dégradés par une simple étape d'oxydation. Pour éliminer ces molécules, on peut ainsi faire appel aux POA car ces techniques sont capables d'oxyder n'importe quel polluant organique ou organométallique jusqu'à leur étape ultime d'oxydation, c'est-à-dire leur transformation en H₂O et CO₂ (Donatini et al., 2009 ; Sun et al., 2009a ; Oturan, 2007).

Outre leur excellente efficacité de dégradation, les POA présentent d'autres avantages comme un fonctionnement ne nécessitant aucune surveillance, l'absence de déchets secondaires et une capacité à traiter des effluents à débit et à composition variables. Cependant, différentes contraintes économiques et surtout techniques font que les POA ne sont pas pour l'instant utilisés à l'échelle industrielle.

Une autre technique innovante est la **biofiltration**, apparue en France il y a environ une vingtaine d'années. Elle utilise des biofiltres constitués d'un matériau solide et a surtout trouvé des applications dans le traitement des eaux urbaines. En effet, ces biofiltres permettent selon leur configuration d'éliminer la pollution carbonée et/ou azotée par nitrification-dénitrification. Les mécanismes sont bien connus (Osorio et Hontorio, 2002). La transformation de la matière organique et/ou l'oxydation des composés azotés contenus dans l'eau usée est effectuée par des microorganismes adhérant au support solide granulaire et colonisant le matériau. Le milieu doit rester en aérobiose (sauf pour la dénitrification) pour satisfaire le besoin en oxygène des microorganismes. Le massif filtrant se colmate progressivement par développement du biofilm et rétention des MES. Il faut alors retirer l'excès de biomasse pour maintenir les capacités hydrauliques et épuratoires du biofiltre. La biofiltration est un procédé efficace et peu coûteux mais avec des cinétiques de dégradation relativement lentes (Rocher et al, 2007).

Les technologies sur charbons ou sur résines organiques présentent plusieurs inconvénients tels que la saturation rapide et des problèmes de colmatage des réacteurs. Leur utilisation est également restreinte dû au coût élevé. L'utilisation de ces matériaux représente un coût environnemental élevé puisque des dépenses énergétiques importantes sont consenties pour les produire ou les régénérer. Il existe donc un besoin de développer de nouveaux systèmes adsorbants ou chélatants plus performants du point de vue de l'abattement chimique et restant économiquement viables pour un usage industriel. La **bio-adsorption sur des matériaux non-conventionnels semble être une voie innovante et prometteuse** (Guibal, 2004 ; Crini, 2005) et une option particulièrement intéressante lorsque le matériau employé est naturel, abondant, peu onéreux et issu de ressources renouvelables.

CHAPITRE 2 : DÉCONTAMINATION DES EAUX USÉES PROVENANT DE LA FILIÈRE TRAITEMENT DE SURFACES

L'**industrie traitement de surfaces** (TS) constitue un secteur important, non seulement de l'économie européenne mais également de l'économie française, et notamment en région Franche-Comté. C'est une filière sollicitée par de nombreux autres acteurs industriels. En effet, l'activité se veut non seulement **multi-applications** (nombreux secteurs concernés) et **multi-régions**, mais également **multi-produits** (variété des pièces traitées), **multifonctions** et **multitraitements** (plusieurs procédés possibles pour différents substrats). Les applications sont extrêmement diversifiées : secteur automobile, télécommunications, filières électriques et électroniques, aérospatiale, quincaillerie, bijouterie. Cependant, comme toute activité industrielle, la production en TS s'accompagne de rejets avec des conséquences possibles sur l'environnement. Nous allons décrire dans ce chapitre l'activité de traitement de surfaces, ses applications et ses problèmes, en insistant tout particulièrement sur les méthodes de décontamination de leurs eaux usées.

1. LE TRAITEMENT DE SURFACES

1.1. QU'EST-CE QUE LE TRAITEMENT DE SURFACES ?

Les opérations de **traitement de surfaces** (TS) sont des procédés industriels appliqués sur un matériau pour lui donner des propriétés spécifiques (résistance à l'usure, aspect esthétique etc.) sans changer ses caractéristiques intrinsèques. Le TS recouvre un ensemble d'opérations, mécanique, chimique, électrochimique et/ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux par l'apport d'un revêtement ou après un traitement, afin de l'adapter à des conditions d'utilisations données telles que un aspect apparent décoratif, une fonction anti-usure ou anticorrosion. Les traitements se font soit en phase intermédiaire soit en phase finale de fabrication et les matériaux à traiter peuvent être de nature métallique, plastique, céramique ou composite.

En se basant sur le mécanisme mis en jeu pour modifier la surface d'un substrat, on peut répartir les traitements en quatre grands ensembles :

- les **revêtements** : le matériau d'apport ne réagit pas ou peu avec le substrat ;
- les **traitements par conversion chimique** : le matériau d'apport réagit superficiellement avec le substrat ;
- les **traitements thermochimiques avec diffusion** : le matériau d'apport diffuse dans le substrat et réagit ou non avec lui ;
- les **traitements superficiels avec transformation structurale** : la structure métallurgique superficielle du substrat est modifiée

Au sein même de ces quatre ensembles, on retrouve également différentes familles de regroupées dans le **Tableau 12**. Le secteur TS fait donc appel à une multitude de techniques.

Famille de revêtement	Technique	Exemple
Revêtement métallique	dépôt par voie humide	dépôt électrolytique ou chimique immersion en métal fondu
	dépôt par voie sèche	projection thermique phase vapeur rechargement métallique
Traitement de conversion	électrolytique	anodisation sulfuration
	chimique	phosphatation chromatation
Traitement thermochimique de diffusion	diffusion d'éléments non métalliques	cémentation carbonitruration
	diffusion d'éléments métalliques	chromisation aluminisation
Traitement par transformation structurale	voie thermique	fusion et trempe superficielle
	voie mécanique	grenaille galetage

Tableau 12 : Les principales familles de traitement de surfaces (EICN, 2001).

1.2. LE TRAITEMENT DE SURFACES EN FRANCHE-COMTÉ

La Franche-Comté fait partie des trois premières régions françaises, avec l'Île-de-France et le Rhône-Alpes en ce qui concerne les activités TS. Le TS est, en effet, un secteur d'excellence franc-comtois caractérisé par de très nombreuses petites structures industrielles de type PME/PMI, qui représentent plus de 90 % du nombre des sociétés. Elles emploient plus de 60 % des effectifs et réalisent 50 % du chiffre d'affaires. En effet, outre la multiplicité d'applications, le secteur TS possède une autre spécificité : c'est une filière composée de petites entreprises de taille variable, allant de 10 à moins de 50 salariés.

Les **Tableaux 13** et **14** montrent respectivement les chiffres-clés et la répartition des établissements de la filière TS en Franche-Comté et en France par tranche d'effectifs salariés.

- 157 établissements
- 1 892 emplois salariés (chiffre de 2005)
- 2 % des effectifs industriels de Franche Comté
- **3^{ème} région au niveau national**
- 7 % des effectifs nationaux du secteur

Tableau 13 : Les chiffres-clés de la filière du traitement de surfaces en Franche-Comté.
(Source : INSEE - CLAP 2005)

Tranche d'effectifs	Nombre d'établissements en Franche-Comté	Part des salariés en %	
		Franche-Comté	France métropolitaine
0 - 9	97	12	15,1
10 - 49	53	57,5	49,7
50 - 249	7	30,5	32,2
250 - 499	0	0	3
500 et plus	0	0	0
Total	157	100	100

Tableau 14 : Répartition des établissements de la filière du traitement de surfaces en Franche-Comté et en France Métropolitaine par tranche d'effectifs salariés.
(Source : INSEE - CLAP 2005).

En Franche-Comté, les activités de sous-traitance les plus représentées concernent les dépôts techniques comme le zingage, la phosphatation et l'oxydation anodique pour des applications essentiellement dans l'industrie automobile et les dépôts de décoration ou d'aspect comme le nickelage, la dorure ou l'argenture dans les domaines de l'horlogerie, de la lunetterie, de la bijouterie, de la maroquinerie ou encore de l'industrie du luxe.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons collaboré avec quatre industriels francs-comtois. Leurs activités industrielles et problématiques environnementales sont décrites dans le **Tableau 15**.

Industrie	Localisation	Activités industrielles	Problèmes environnementaux
Zindel	Devecey (25)	zingage	Zn, DCO
Silac	Champlitte (70)	thermolaquage sur aluminium	Al, F, DCO
Électrolyse Abbaye d'Acey	Vitreux (39)	nickelage, argenture, étamage, dorure, cuivrage	Cu, Ni, DCO
Cœur d'Or	Maîche (25)	nickelage, cuivrage, dorure	Cu, Ni, DCO

Tableau 15 : Principales activités industrielles et problèmes environnementaux de quatre établissements franc-comtois.

1.3. LES ÉTAPES D'UNE CHAÎNE DE PRODUCTION TRAITEMENT DE SURFACES

Une chaîne de production de TS est composée de plusieurs grandes étapes (**Tableau 16**) : i) les prétraitements (traitements de préparation), ii) le dépôt ou revêtement à appliquer qui comprend généralement un ou plusieurs bains de traitement avec des étapes de rinçage, et iii) les étapes de finition.

Prétraitements	Bains de traitements	Bains de rinçage	Bains de finition
<ul style="list-style-type: none"> ▪ décapage : chimique et électrolytique, mécanique par impact ou mécano-chimique ▪ dégraissage : alcalin, électrolytique ou par solvants (chlorés) ▪ démétallisation : chimique ou électrolytique ▪ polissage : mécanique, chimique et électrolytique ▪ neutralisation 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ dépôt métallique ▪ conversion électrolytique ▪ traitement électrolytique ▪ ... 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ rinçages morts ou statiques ▪ rinçages courants ▪ rinçages cascades ▪ rinçages éco ▪ rinçages par aspersion 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ opérations de séchage ▪ ...

Tableau 16 : Les différentes étapes d'une chaîne de production.

Les **prétraitements** sont destinés à éliminer des pièces différents types de salissures comme les oxydes métalliques apparues pendant le stockage, les sables et scories issus de la fonderie, les copeaux et poussières de l'usinage, les corps gras de protection ou de lubrification, ou encore les poussières ou impuretés diverses. Les principales familles de prétraitement sont le décapage, le dégraissage, la démétallisation, le polissage et la neutralisation (**Tableau 16**). Chacune de ces familles se décline également en plusieurs techniques. Le dégraissage alcalin s'effectue, par exemple, à l'aide d'un mélange de produits alcalins (soude, carbonate de sodium, phosphates...), d'agents tensio-actifs et de séquestrants. La démétallisation est un prétraitement qui permet d'éliminer la couche superficielle de métal sur la pièce.

À la suite de cette première étape de préparation, la pièce est prête à être traitée. Pour cela, elle sera immergée dans une succession de **bains de traitement et de rinçage** pour y subir le dépôt électrolytique en lui-même. Les bains de traitement permettent de modifier l'état de surface de la pièce par action chimique en phase aqueuse. Il existe, dans un atelier de traitement de surface, plusieurs types de bains permettant de modifier ou de transformer complètement la pièce par des opérations de dépôt métallique ou de conversion électrolytique (**Figure 11**). Entre les différents bains de traitements les pièces doivent être rincées. Les objectifs de ces opérations de rinçage sont de limiter l'entraînement dans le bain suivant, d'arrêter l'effet chimique des produits sur la surface de la pièce et de rendre la surface propre et apte à l'opération suivante (Lacourcelle, 1997).



Figure 11 : Photos illustrant un bain de traitement (à gauche), un bain de rinçage (au milieu) et un bain de phosphatation (à droite).

Technologiquement, les rinçages sont regroupés en cinq grandes familles (**Tableau 16**), la plus connue est celle des rinçages morts. Ces rinçages statiques ne sont pas alimentés en eau mais sont renouvelés périodiquement. Il s'agit le plus souvent d'un pré-rinçage servant à retenir d'une partie de la pollution en provenance des bains de traitement. Enfin, les pièces, une fois traitées, doivent être séchées rapidement afin d'éviter la corrosion ou l'apparition de tâches (**traitement de finition**).

1.4. DESCRIPTION D'UN ATELIER DE TRAITEMENT DE SURFACES

Un atelier TS par voie humide est composé de suites de cuves formant une ou des chaîne(s) de production (**Figure 12**). Les cuves correspondent soit à des bains de traitement soit à des bains de rinçage. Les pièces subissent une succession de trempages dans des bains de traitement et des bains de rinçage afin de subir le traitement désiré.

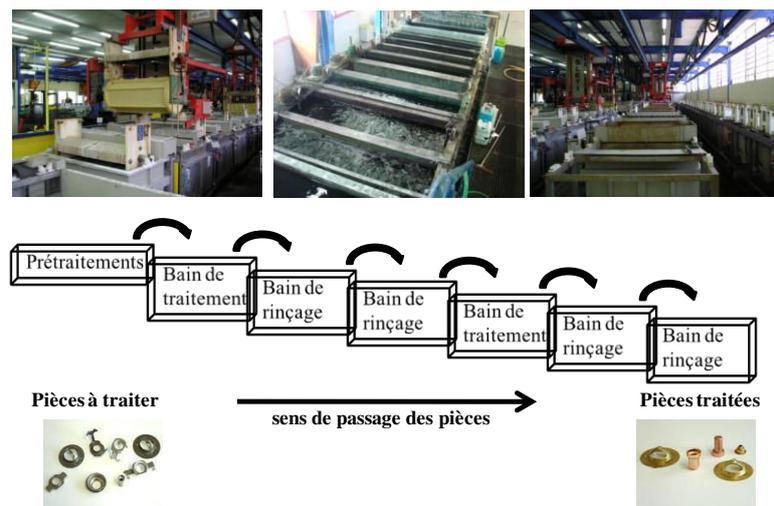


Figure 12 : Description générale d'une chaîne de traitement de surfaces.

Le passage d'un bain à l'autre s'effectue généralement par l'intermédiaire de trois systèmes de manipulation : i) le cadre est un support sur lequel les pièces sont suspendues ; il est surtout utilisé pour les pièces volumineuses et/ou fragiles ; ii) le tonneau est un récipient souvent octogonal fermé et mis en rotation ; on l'utilise généralement pour des pièces de petite ou moyenne taille supportant les frottements dus aux brassages ; iii) le panier est un récipient clos qui passe d'un bain à l'autre sans rotation ; on l'utilise également pour des pièces de petites ou moyennes tailles supportant les frottements (**Figure 13**).



Figure 13 : Photographies illustrant un cadre (à gauche), un tonneau (au milieu) et un panier (à droite).

Ces trois systèmes sont manipulés soit manuellement soit à l'aide de portants guidés automatiquement qui descendent et remontent les pièces puis les font passer d'un bain à un autre, bain prétraitement, cuve de dégraissages, bain de traitement ou bain de finition.

La **Figure 14** représente l'ensemble des flux associé à une unité fonctionnelle de TS. Elle illustre la notion de rejet qui peut être liquide, solide ou gazeux.

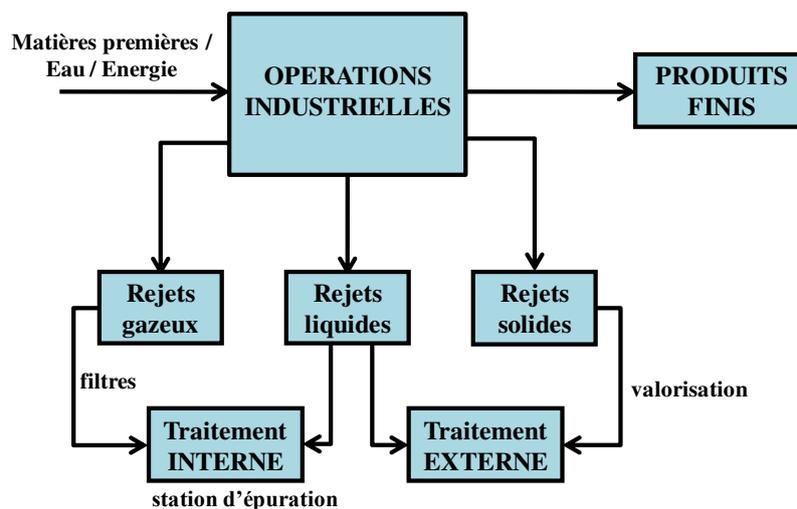


Figure 14 : Place des rejets dans un système de production de traitement de surfaces.

Tout ce qui sort d'une opération industrielle excluant les produits finis et avant traitement ou valorisation est défini par le terme général de rejet. Cependant, Debray (1997) a montré que cette notion de rejet est très différente suivant l'approche que l'on adopte, réglementaire, environnementale, économique ou fonctionnelle. Une distinction toute particulière est faite concernant les rejets liquide et gazeux que l'on définit comme effluents lorsqu'ils sont plus ou moins pollués en sortie de procédé industriel et avant traitement ou valorisation, et les rejets liquides concentrés que l'on définit comme déchets.

La composition d'un atelier de TS (chaînes de production et d'une installation de décontamination des eaux) entraîne, en effet, différents types de rejets qui amènent à différencier la **notion de rejet** ou **effluent** de la **notion de déchet**. Il existe deux modes de traitement des déchets et des effluents : le traitement en externe s'il est effectué à l'extérieur de l'entreprise par une filière spécialisée et le traitement en interne s'il est effectué sur le site de production des déchets.

Un atelier de traitement de surface produit **trois types de rejet (Figure 15)** :

1. les **rejets liquides ou effluents**, traités ou non en sortie d'atelier et rejetés dans le milieu naturel ou en station d'épuration ;
2. les **déchets liquides ou solides** : ce sont des solides (boues) ou liquides (bains acide fortement concentrés) envoyés en centre de traitement agréé ou en centre d'enfouissement technique ;
3. les **rejets atmosphériques** qui comprennent les vapeurs et gaz provenant des bains de traitement.

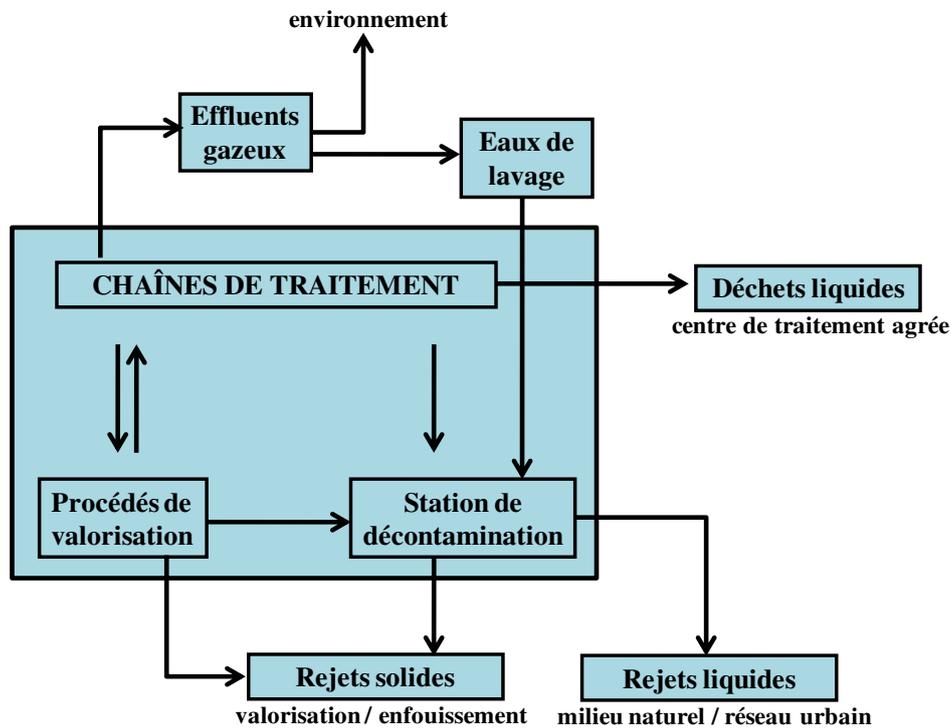


Figure 15 : Les différents types de rejets issus des ateliers de traitement de surface.

2. PROBLÉMATIQUES DE LA FILIÈRE

2.1. PROVENANCE DES POLLUANTS

Les **ateliers TS sont de grands consommateurs d'eau et de réactifs chimiques**, en général toxiques pour l'homme et le milieu naturel. L'ensemble des rejets aqueux d'une chaîne de TS correspond essentiellement aux eaux de rinçages et à la vidange des cuves. Cependant, le transfert de pollution s'effectue non seulement par la vidange des cuves de rinçages et des baignoires de traitement, mais également par le biais des phénomènes suivants : l'entraînement (pollution qui passe d'un bain à un autre par l'intermédiaire de la pièce), les surverses, les projections et les égouttures, et l'évaporation. En effet, il existe d'autres origines de pollution dans un atelier TS comme le nettoyage des sols et des postes annexes qui reçoivent les égouttures et les projections provenant des traitements, de fuites accidentelles ou encore du nettoyage des équipements (cuves, filtres, tonneaux...), le lavage à l'eau des gaz d'aspiration ou encore la station de décontamination elle-même. La décontamination des eaux usées peut également produire des effluents secondaires qu'il faut traiter. On peut citer les éluats de régénération des résines échangeuses d'ions dans la production d'eau déminéralisée ou dans la chélation de métaux en station, ou la régénération des rinçages courants.

Il existe donc différentes activités à l'origine de la pollution dans un atelier. La description ci-dessus fait apparaître deux grandes classes de rejets : les **rejets concentrés** et les rejets **dilués**. Les rinçages et les eaux de lavage des sols donnent en général des eaux diluées alors que les eaux provenant des baignoires de traitement, des vidanges des baignoires usées, des cuves de rinçages morts et des laveurs de gaz sont fortement concentrés en pollution (Breuil, 1985). Il faut cependant noter que la collecte séparative des flux de pollution aqueuse n'est pas toujours réalisable. Par ailleurs, les débits et les flux sont variables en qualité et en quantité.

En général, on distingue **4 grands types d'eaux usées** issues des procédés industriels provenant d'opérations de rinçages (baignoires de rinçages faiblement pollués) ou d'opérations de traitement (baignoires concentrées fortement polluées). Ces eaux sont les **eaux acides**, les **eaux alcalines**, les **eaux chromées** (effluents chromées) et les **eaux cyanurées** (effluents cyanurés) (**Figure 16**). Les eaux acides et les eaux alcalines sont généralement regroupées. Dans ce cas, on parle alors d'effluents acido-basiques.

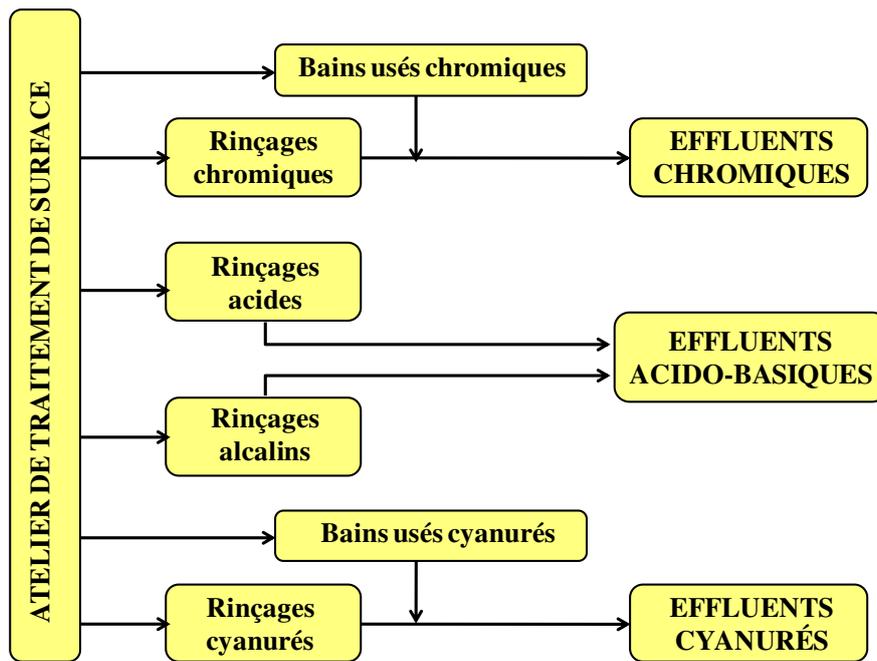


Figure 16. Les trois principaux types d'effluents provenant des ateliers de traitement de surfaces.

2.2. NATURE DES POLLUANTS PRÉSENTS DANS LES REJETS LIQUIDES

Les rejets aqueux de TS sont complexes car ils contiennent des polluants de nature diversifiée selon les procédés de fabrication utilisés. En général, la nature des polluants est essentiellement fonction de la composition chimique des bains et du type de substrats à traiter (laiton, zinc, zamak...). La composition de chaque bain est différente et variable : les bains de dégraissage et de décapage sont généralement constitués de solvants, de soude ou d'acide alors que les bains de dépôts sont d'autant plus variés que le nombre de métaux déposables est important.

Outre les problématiques d'alcalinité, d'acidité et de salinité, les principales pollutions rencontrées dans le secteur TS sont la **DCO** provenant des huiles, solvants, mouillants et brillanters utilisés, les **MES** comme les hydroxydes métalliques et les carbonates, les **ETM** (Cr, Cu, Ni, Zn, Al, Fe, Pb, Ag, Sn...), les **matières phosphorées et azotées** provenant des opérations de dégraissage, de phosphatation ou de gravure, et une **pollution organique et/ou minérale** due à la présence de substances comme les organo-halogénés (huiles chlorés, solvants), les **cyanures**, les **sels** ou encore les **fluorures**.

Le **Tableau 17** décrit la nature des principaux polluants présents dans les différents types d'eaux provenant des différents traitements utilisés par la filière TS. Comme nous l'avons déjà signalé, les polluants sont également présents dans les eaux issues d'opérations d'entretiens (lavage de sol, nettoyage des filtres ou des cuves). Ces origines annexes de pollution représentent parfois une proportion significative des flux à traiter.

	Dégraissage	Décapage	Polissage	Traitement	Passivation
Rôle de l'opération	nettoyage de la pièce de toutes traces de graisses ou d'huiles à l'aide de lessive et/ou de solvants	dissolution chimique de la surface de la pièce métallique à l'aide d'acides	opération consistant à rendre une surface métallique unie, lisse et brillante par électrolyse	revêtements chimiques ou électrolytiques par utilisation de solutions métalliques	opération qui agit sur la modification physico-chimique de la couche superficielle de la pièce
Pollution / Polluants	alcalinité cyanures MES DCO ETM hydrocarbures huiles phosphore	acidité ETM fluorures phosphore MES	acidité ETM Cr(VI) DCO phosphore	acidité alcalinité Cr(VI) ETM cyanures DCO fluor phosphore	acidité Cr(VI) ETM cyanures phosphore

Tableau 17 : Nature des principaux polluants présents dans les différents types d'eaux provenant des différentes opérations de traitement utilisées dans les procédés de la filière TS.

2.3. CADRE RÉGLEMENTAIRE POUR LES EFFLUENTS DE TRAITEMENT DE SURFACES

Par la manipulation et l'utilisation de produits chimiques, toxiques il découle le rejet de substances incluant diverses substances dont la toxicité et la complexité de leur impact environnemental ont été mises en évidence. La filière TS est encadrée par une réglementation stricte et spécifique. Comme nous l'avons décrit dans la première partie, les dispositions réglementaires auxquelles ces activités sont soumises, de façon directe ou indirecte, découlent notamment de la loi dite ICPE, loi sur les installations classées pour la protection de l'environnement, de la loi sur l'eau, ou encore du code de l'environnement. Il existe différents textes réglementaires (loi du 15 juillet 1975 ; les arrêtés de 1985, 1998 et 2006, etc.).

Parmi ces textes, l'**arrêté du 26 septembre 1985** a, en particulier, défini le cadre réglementaire pour les industries TS qui sont soumises à autorisation. Il avait pour but de limiter les pollutions, les nuisances et les risques liés à leur atelier de production en définissant des dispositions techniques et administratives spécifiques. Cet arrêté avait pour objectif la prévention de la pollution des eaux, la prévention de la pollution atmosphérique et la mise en place de la surveillance des rejets par l'industriel (autocontrôle) (SITS, 1998). Des seuils de rejet ont été ainsi définis. L'arrêté de 1985 a été récemment complété par un arrêté de 2006. La réglementation relative au traitement et devenir des boues d'hydroxydes métalliques issues des activités de TS s'est inscrit également dans une évolution constante (directive CEE 91/689 du 12 décembre 1991 sur les déchets dangereux, décret français 2002-540 du 18 avril 2002 sur la nomenclature des déchets, arrêté du 30 décembre 2002 sur le stockage des déchets dangereux...).

Le **Tableau 18** décrit l'origine des approvisionnements en eau, et les débits de prélèvements et de rejets autorisés par les arrêtés pour quatre sociétés de TS.

	Zindel	Silac	Cœur d'Or	Electrolyse
date de l'arrêté	2009	2007	1983	2009
Prélèvement d'eau				
consommation maximale annuelle en m³ an⁻¹	700 pour le réseau public et 100000 pour la nappe	750 pour le réseau public et 30000 pour la nappe		48000 (eau souterraine)
débit maximal horaire en m³ h⁻¹	1 pour le réseau et 25 pour la nappe			8
débit maximal journalier en m³ j⁻¹	4 pour le réseau et 500 pour la nappe	101 (nappe)		192
Rejet				
débit maximal en m³ h⁻¹		4,2	10	8
débit maximal en m³ j⁻¹	207	107		192
milieu récepteur	ruisseau des Charmes	rivière Le Salon	station d'épuration	rivière Ognon
pH (20°C)	6 ≤ pH ≤ 9	5,5 ≤ pH ≤ 8,5	5,5 ≤ pH ≤ 8,5	5,5 ≤ pH ≤ 8,5
température (°C)	≤ 30	< 30	≤ 30	< 30
couleur (mg L⁻¹)		< 100		< 100

Tableau 18 : Origine des approvisionnements en eau, et des débits de prélèvements et de rejets autorisés pour quatre entreprises de TS.

Le **Tableau 19** décrit les arrêtés pour ces filières concernant la protection des ressources en eaux et des milieux aquatiques. Chaque exploitant est tenu de respecter les valeurs limites en concentration, avant rejet des eaux résiduelles dans des modalités de surveillance des rejets de substances dangereuses dans l'eau.

Date de l'arrêté	2009		2007		1983		2009	
Paramètre	Zindel		Silac		Cœur d'Or		Electrolyse	
	C mg L ⁻¹	F g j ⁻¹						
Ag	0,5	103,5			0,5	103,5	0,5	85
Al	5	1035	5	500	5	1035		
As	0,1	20,7			0,1	20,7		
Cd	0,2	41,4			0,2	41,4		
CrIII	2	414	0,9	90	2	414	2	340
CrVI	0,1	20,7	0,1	10	0,1	20,7	0,1	17
Cu	2	414	2	200	0,9	24	1,5	250
Fe	5	1035	5	500	5	1035	2	340
Hg	0,05	10,35			0,05	10,35		
Ni	2	414	2	200	0,5	15,3	2	340
Pb	0,5	103,5			0,5	103,5		
Sn	2	414			2	414	2	340
Zn	4	828	3	300	4	828	3	510
Ti			0,1	10				
^a Σ métaux					≤ 15			
MES	30	6210			≤ 30		30	5100
DCO	200	31050	150	15000	≤ 120		250	43200
DBO ₅					≤ 40			
CN ⁻	0,1	20,7			≤ 0,1		0,1	17
F ⁻	15	3105	15	1500			15	2590
NO ₂ ⁻	20	4140	20	2000			20	3400
N _{TOT}	50	10350					50	8600
N _{Kjeldahl}					≤ 10			
P	10	2070	3	300			10	1500
^b H _{TOT}					≤ 5			
^c IH	5	1035					5	860
^d TBP			4	400			4	690
AOX	5	1035	5	500			5	860

Tableau 19 : Valeurs limites d'émission des eaux résiduelles après épuration pour quatre entreprises de TS exprimées en concentration (C en mg L⁻¹) et en flux journalier (F en g j⁻¹) (^a somme des métaux ; ^b indice hydrocarbure ; ^c hydrocarbures totaux ; ^d tributylphosphate).

Le **Tableau 20** décrit les valeurs limites d'acceptation en centre d'enfouissement pour les boues de quatre entreprises de TS.

Paramètre	Zindel	Silac	Cœur d'Or	Electrolyse
pH (20°C)	4 - 13	4 - 13	4 - 13	
Siccité	> 25 %	> 25 %	> 25 %	
concentration exprimée en mg kg⁻¹				
COT	1000	1000	1000	1000
Cyanures	5	5	5	5
Pb	50	50	50	50
Zn	200	200	200	200
Cr _{TOT}	70	70	70	70
CrVI	5	5	5	5
Ni	40	40	40	40
Cd	5	5	5	5

Tableau 20 : Valeurs limites d'acceptation en centre d'enfouissement pour les boues de quatre entreprises de traitement de surfaces.

3. L'ÉTAPE PHYSICO-CHEMIE DE TRAITEMENT DES EAUX

Nous avons précédemment montré qu'il existe un arsenal de méthodes de traitement des eaux usées pouvant être utilisées par les filières de traitement de surfaces. Cependant, peu de méthodes sont réellement utilisées à l'échelle industrielle pour des raisons à la fois techniques mais surtout économiques.

3.1. LA PHYSICO-CHEMIE POUR TRAITER DES EFFLUENTS

Le procédé de décontamination qui fait référence dans le secteur est le **traitement par voie physico-chimique**. On parle d'**insolubilisation** ou de **précipitation chimique**. Dans les stations industrielles, on utilise souvent le terme de « neutralisation chimique ». La principale caractéristique du procédé est la précipitation-fixation des polluants en utilisant des produits chimiques et la séparation des produits formés, par une étape de décantation par exemple. La **Figure 17** décrit le schéma général de principe de traitement des eaux usées d'un atelier TS.

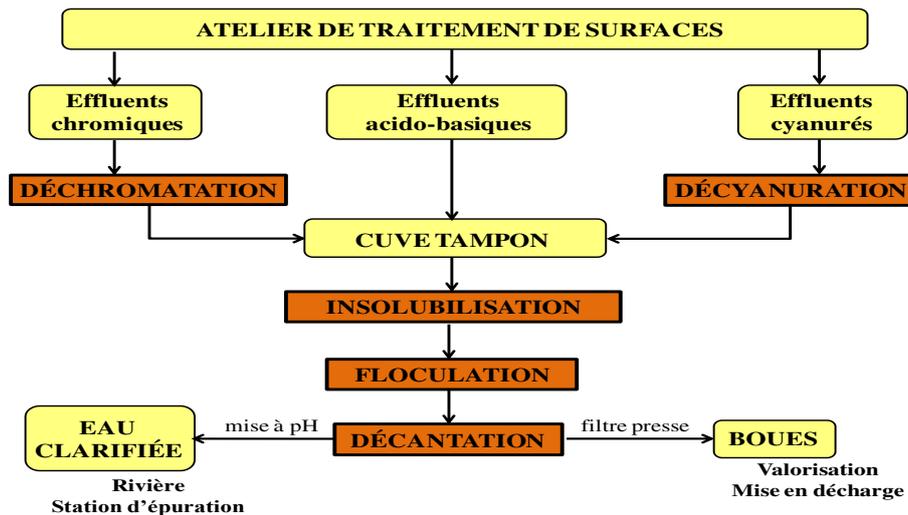


Figure 17. Schéma général de principe du traitement des eaux issues d'un atelier TS.



Le traitement physico-chimique consiste à insolubiliser les substances polluantes par ajout de réactifs chimiques (chaux, soude, aide-précipitants, insolubilisants...) et à séparer les deux phases eau-boue par un procédé physique de décantation ou de filtration. L'insolubilisation d'un certain nombre d'éléments dissous dans l'effluent consiste à réguler son pH dans la zone optimale de précipitation des polluants avec ajout de réactifs permettant leur élimination par précipitation. Les deux principaux objectifs de la précipitation sont d'une part d'éliminer les métaux sous formes d'hydroxydes peu solubles et d'autre part d'éliminer certains anions comme les phosphates, les fluorures ou les sulfates. Un autre objectif de la « neutralisation » est d'amener au rejet les eaux à un pH ne présentant pas de danger pour l'environnement.

Les **Figures 18** et **19** montrent respectivement des exemples d'insolubilisation de polluants : i) d'anions par du lait de chaux (**Figure 18**) et ii) des hydroxydes métalliques par alcalinisation par de la soude dans le cas du Ni et par du lait de chaux dans le cas du Cu (**Figure 19**). Afin d'améliorer l'efficacité de la réaction, on peut utiliser des insolubilisants spécifiques comme le borohydrure de sodium (réduction des ions métalliques, Cu par exemple), des insolubilisants organiques (TMT 15) ou encore des insolubilisants d'anions comme les phosphates par l'ion calcium (**Figure 18**) ou par le chlorure ferrique.

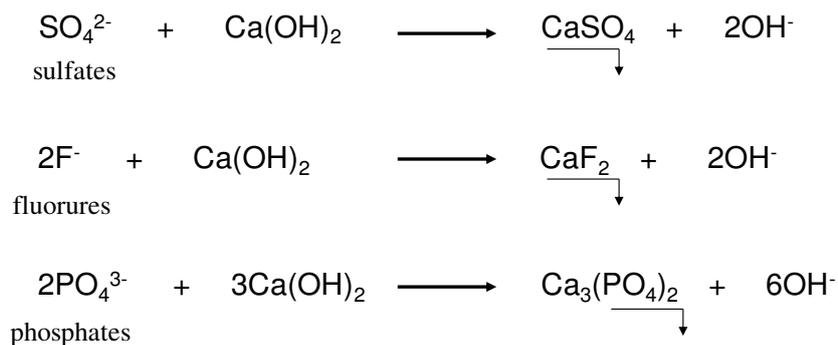


Figure 18. Exemples d'insolubilisation d'anions par du lait de chaux.

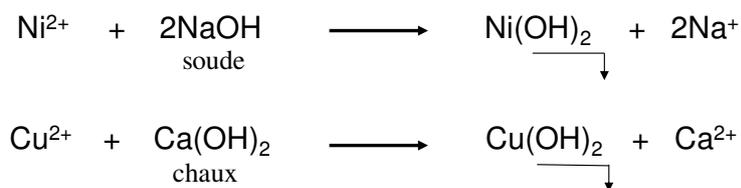


Figure 19. Exemples d'insolubilisation des hydroxydes métalliques par alcalinisation par de la soude dans le cas du Ni et par du lait de chaux dans le cas du Cu.

Il est important de noter qu'une partie des polluants à insolubiliser subissent au préalable un prétraitement nécessaire afin d'améliorer la précipitation ultérieure des polluants, notamment des métaux, ou de détruire des composés hautement toxiques comme les cyanures. Les prétraitements les plus utilisés sont la déchromatation (transformation des CrVI en CrIII moins toxique et insolubilisable), la décyanuration, l'oxydation ou la réduction de composés particuliers (réduction des nitrites, oxydation du FeII en FeIII mieux décantable, etc...) ou encore la coagulation qui facilite l'agglomération des particules solides, fines et des colloïdes. Il existe deux **grands types de techniques physico-chimiques**, le **traitement par bâchée** et le **traitement en continu**. Ce sont deux grandes pratiques de décontamination différentes mais qui aboutissent, en général, à des résultats identiques. Le traitement en continu consiste à épurer les différents effluents au fur et à mesure de leur production et à les rejeter à débit permanent. Par contre, le traitement physico-chimique en discontinu décontamine les effluents par bâchées, c'est-à-dire par volumes constants et successifs dans un même réacteur, selon des séquences adaptées. En général, le traitement en continu est le plus utilisé en raison notamment des importants volumes journaliers à traiter. Les traitements par bâchées sont, en effet, « réservés » au traitement de bains particuliers qui n'excèdent pas une dizaine de m³ et qui nécessitent une mise en œuvre d'un traitement spécifique.

Les **Figures 20** et **21** illustrent les stations physico-chimiques de décontamination des quatre partenaires industriels.

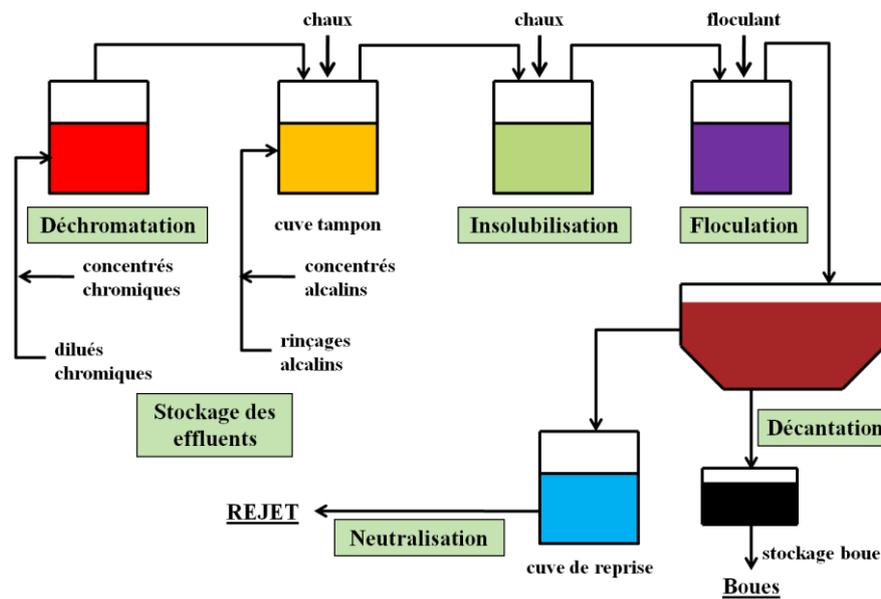


Figure 20. Station de traitement utilisée par Zindel Industrie (Devecey) et Silac Industrie (Champlitte) pour décontaminer leurs eaux usées.

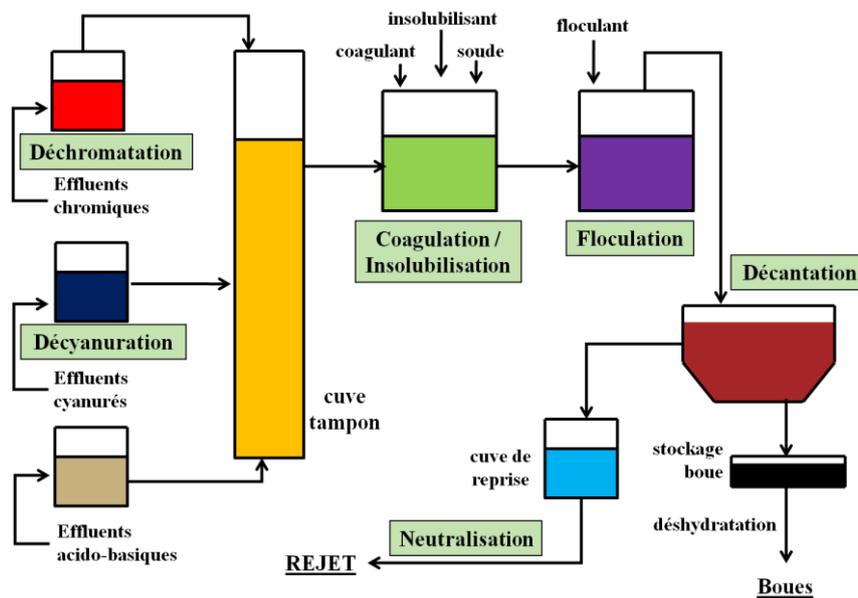


Figure 21. Station de traitement utilisée par Électrolyse Abbaye d'Acéy (Vitreux) et Cœur d'Or Industrie (Maîche) pour décontaminer leurs eaux usées.

Les stations physico-chimiques de Devecey et de Champlitte sont pratiquement identiques, seuls les volumes de cuves de traitement changent. Les effluents chromatés sont d'abord prétraités et ensuite mélangés aux effluents alcalins, et l'ensemble est alors insolubilisé, floculé et décanté. Les stations de Vitreux et de Maîche fonctionnent également sur le même principe mis à part la présence de deux étapes supplémentaires à savoir une étape de décyanuration et une étape de coagulation dans la cuve d'insolubilisation (**Figure 21**). Tous les effluents traités sont rejetés directement dans le milieu sauf celui de Maîche qui est envoyé en station d'épuration.

3.2. AVANTAGES DE L'INSOLUBILISATION

L'insolubilisation est une technique de décontamination qui se retrouve pratiquement dans toutes les filières TS car elle présente plusieurs avantages. C'est une méthode à la fois simple, efficace, économiquement très intéressante (réactifs chimiques usuels, faible maintenance en personnel...) et qui demande un équipement simple et automatisé et peu de maintenance. Associé à une étape de floculation, la précipitation est, en effet, très efficace pour éliminer les MES, les particules colloïdales et les hydroxydes métalliques et permet également une réduction significative de la DCO.

3.3. INCONVÉNIENTS DE L'INSOLUBILISATION

L'insolubilisation assistée par une étape de floculation présente néanmoins quelques inconvénients :

- les réactions chimiques nécessitent l'utilisation de produits chimiques non réutilisables et pouvant présenter une certaine toxicité ; on utilise des polymères anioniques de synthèse (polyacrylamides, polyacryliques) pour faire floculer les hydroxydes métalliques ; or, le monomère acrylamide est fortement toxique (Renault et al., 2009) ;
- le contrôle physico-chimique de l'effluent, en particulier le choix du pH, est indispensable au bon fonctionnement des réactions ; le pH se situe dans la fourchette 6,5 à 9 pour avoir une élimination correcte du mélange d'ETM présents dans l'effluent ; en pratique, le pH se situe

entre 8 et 8,5 sauf pour le nickel et le cadmium dont la valeur doit être supérieure à 11 ;

- et la formation d'importantes quantités de boues fortement concentrées en pollution métallique (gestion, traitement et devenir).

Cependant, l'inconvénient de la physico-chimie le plus souvent cité provient du fait que l'abattement chimique résultant n'est pas total. En effet, en raison de la complexité des mélanges à traiter, les réactions de précipitation chimique ne sont pas totales et donc l'insolubilisation ne permet pas d'abattre la totalité de la charge polluante. Sur ce dernier aspect, il existe de nombreuses recherches pour améliorer les abattements chimiques.

4. COMMENT AMÉLIORER LE FONCTIONNEMENT D'UNE STATION DE TRAITEMENT POUR TENDRE VERS LE REJET ZÉRO POLLUTION ?

La filière TS, comme d'ailleurs les autres secteurs industriels, doit trouver des solutions pour tendre vers le rejet zéro pollution et/ou pour diminuer les volumes d'eau. Ainsi, les industriels doivent réaliser de nouveaux efforts pour atteindre ces objectifs et réduire leur impact environnemental. En matière de protection de l'environnement, plusieurs types d'actions complémentaires peuvent être envisagés, selon que celles-ci se placent en amont de la pollution, on parle d'actions préventives, ou en aval, on parle alors d'actions curatives. Trois pistes sont possibles : la dépollution à la source, l'optimisation physico-chimique des stations existantes et l'adjonction de procédés tertiaire ou de finition aux installations existantes.

4.1. AVANT DE DÉCONTAMINER : DÉPOLLUER À LA SOURCE

La conception d'un système d'épuration le plus efficace possible, c'est-à-dire constitué d'une filière de traitement soigneusement adaptée et avec un dimensionnement adéquat des ouvrages de la station (dimensions des cuves, temps de contact respectés...) et un suivi rigoureux des réactions chimiques, impose de connaître certaines données en amont et en aval de l'étape d'épuration. En effet, pour envisager une épuration rigoureuse et rationnelle des rejets, il est incontournable de maîtriser la pollution et les flux. La connaissance exacte de la pollution produite par l'atelier tant sur le plan qualitatif et quantitatif est ainsi une donnée nécessaire avant d'entreprendre des mesures complémentaires de dépollution.

Une des pistes à envisager concerne la **dépollution à la source**. Plusieurs actions peuvent être menées. La première concerne la diminution des volumes des rejets pour éviter le gaspillage de l'eau. Ceci peut se faire en gérant son utilisation au plus juste et en définissant de fait des mesures pour mieux utiliser cette ressource. C'est ainsi que de simples mesures comme l'optimisation des rinçages cascade ou encore la mise en place de compteurs et vannes de réglage pour réduire les débits peuvent permettre de favoriser le recyclage et la réutilisation de l'eau. D'autres techniques plus coûteuses comme la mise en place de résines échangeuses d'ions permettent également de diminuer fortement les volumes d'eau consommés.

Une seconde action consiste à séparer au maximum les effluents afin de garantir au maximum l'efficacité de l'épuration postérieure. Par exemple, une collecte et une évacuation sensées de certains rejets peut éviter de diluer les rejets avec des eaux non polluées. Enfin, une dernière action concerne la collecte et l'élimination spécifique de certains bains comme les bains fortement acides (démétallisations, égouttures) et les bains de dégraissages qui posent de nombreux problèmes. Le choix peut alors se porter soit vers un prétraitement interne (cassage chimique des bains, utilisation de systèmes de déshuilage ou de centrifugation, etc.) soit vers une élimination externe. Par exemple, l'envoi des bains fortement concentrés en centre collectif de traitement de déchets est un moyen, certes coûteux mais efficace pour résoudre les problèmes de DCO élevées.

Toutes ces actions en amont permettent de diminuer les volumes d'eau, de recycler des quantités d'eau, et d'améliorer également le fonctionnement de la station d'épuration et notamment ses coûts d'exploitation (réduction des quantités de réactifs et des boues produites). En effet, tout ce qui peut être éliminé en amont aura une influence positive sur le fonctionnement de la station. L'exemple le plus connu est celui de l'effet de la DCO sur l'étape de floculation : plus la DCO est élevée, plus l'efficacité de la floculation diminue. Enfin, la prévention des pollutions accidentelles doit être également prise en compte.

4.2. OPTIMISATION PHYSICO-CHIMIQUE

Les traitements physico-chimiques dans une station de décontamination sont difficiles à maîtriser car les débits et les flux polluants sont fortement variables à la fois en qualité et en quantité. Les stations en traitement continu sont, en général, figées c'est-à-dire que les conditions de réaction utilisées dans chaque étage de traitement n'évoluent pas en fonction de la concentration des polluants entrants. Or, dans toute étape de traitement, les conditions de réaction comme le pH optimal, les volumes de réactifs utilisés, le temps de contact ou de séjour minimal, ou encore l'ordre des étapes doivent être optimisés. En effet, différentes études publiées dans la littérature (Charles et al., 2010 ; Trunfio et Crini, 2010 ; Boeglin, 2002) montrent qu'il est nécessaire et indispensable d'optimiser les différentes étapes présentes dans une station physico-chimique pour non seulement réduire davantage les flux de polluants rejetés mais également avant d'envisager l'ajout d'un traitement de finition comme l'adsorption ou l'osmose inverse. Par exemple, Trunfio et Crini (2010) ont récemment montré que l'optimisation de l'étape de déchromatation permet non seulement d'éliminer plus efficacement les Cr(VI) mais également d'économiser des quantités importantes de réactifs. Un autre exemple concerne l'optimisation de l'insolubilisation afin de diminuer les excès de réactifs de détoxication utilisés et donc de diminuer la présence d'ions sodium ou des surplus de floculant issus de la précipitation.

4.3. QUELLE ÉTAPE DE FINITION CHOISIR ?

De plus en plus, les industriels s'orientent vers des méthodes tertiaires de finition pour compléter leur station de décontamination. Cependant, le problème qui se pose est le choix de cette étape de finition (**Figure 22**). Parmi les méthodes utilisées, l'adsorption liquide-solide occupe une place de choix comme nous allons le décrire dans la prochaine partie.

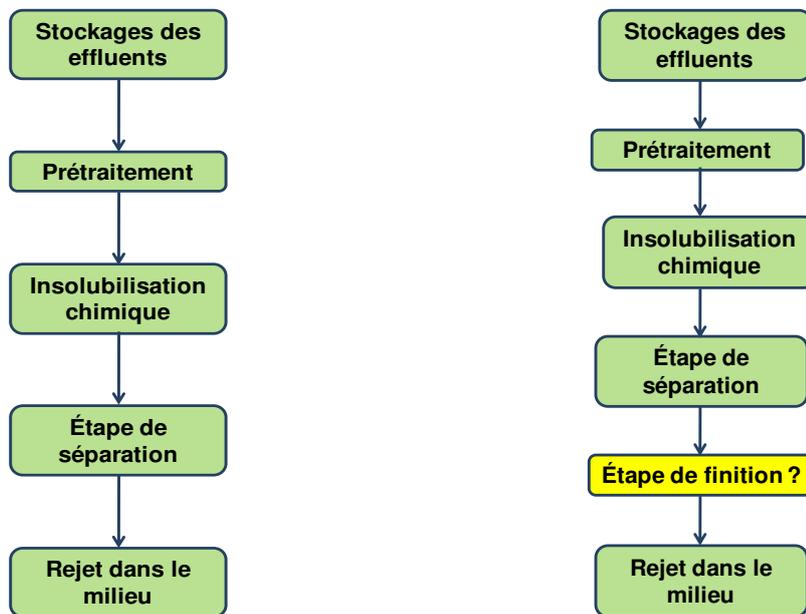


Figure 22. Schéma de principe d'une station de traitement physico-chimique sans (à gauche) et avec (à droite) une étape de finition.

PARTIE 4 : L'ADSORPTION POUR TRAITER DES REJETS AQUEUX INDUSTRIELS

Le principe du traitement par adsorption est de fixer les polluants sur un matériau adsorbant. L'adsorption est un procédé de séparation c'est-à-dire un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide qui repose sur la propriété qu'ont les solides en général de fixer sur leur surface certaines molécules, macromolécules et ions, ou certains gaz.

L'**adsorption liquide-solide** est un processus de partage du ou des polluants, que l'on appelle **adsorbat**, entre la solution aqueuse (dans notre cas, l'effluent industriel) et un matériau appelé **adsorbant** ou **bio-adsorbant**. Le terme bio-adsorbant est réservé à des solides issus du monde du vivant comme des biopolymères ou de la biomasse.

L'adsorption est une technique de décontamination non destructive basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des substances polluantes par l'adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés. Les interactions entre adsorbant et polluant(s) peuvent être de nature électrostatique, et donc les interactions sont faibles et réversibles : on parle alors de physisorption par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe, par liaison covalente, le(s) polluant(s) à l'adsorbant. Les charbons sont les adsorbants conventionnels les plus utilisés industriellement car ils possèdent d'excellentes propriétés texturales et physico-chimiques qui permettent d'expliquer leur excellent pouvoir d'adsorption.

Dans cette partie, nous allons décrire le phénomène de l'adsorption liquide-solide (chapitre 1), les propriétés des charbons et des autres adsorbants non-conventionnels comme l'amidon (chapitre 2 et 3). De nombreux exemples tirés de la littérature illustrent l'intérêt de la bio-adsorption dans le traitement des eaux, et en particulier celui des biopolymères (chapitre 4).

CHAPITRE 1 : TECHNIQUE DE L'ADSORPTION

1. DÉFINITION ET PRINCIPE

L'adsorption est l'un des traitements voire le traitement le plus répandu dans la dépollution des eaux. L'**adsorption liquide/solide** est un phénomène physique de séparation (pas de réaction chimique) par lequel des molécules (macromolécules ou ions) polluantes présentes dans un liquide (solvant) se fixent à la surface d'un matériau solide, de manière plus ou moins réversible. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, c'est-à-dire surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un matériau poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules (Crini, 2010). Le polluant peut s'adsorber non seulement parce qu'il est attiré par le solide (par exemple pour former une liaison physique ou une interaction chimique), mais aussi parce que la solution peut le « rejeter » en raison de son hydrophobicité (dans le cas d'un polluant organique).

1.1. SYSTÈME TERNAIRE ADSORBANT/ADSORBAT/SOLVANT

Comme nous l'avons vu, le phénomène d'adsorption peut dépendre de l'adsorbant, de l'adsorbat et de la solution, et il faut donc tenir compte des différentes interactions pouvant exister dans le système ternaire adsorbant/adsorbat/solution (**Figure 23**). En effet, l'efficacité de la technique dépend non seulement des caractéristiques de l'adsorbant, mais aussi des différentes interactions existant entre le matériau et le polluant, le matériau et le solvant, le polluant et le solvant, et enfin entre les molécules de polluant(s). Il est important de noter que, dans le système ternaire, chaque composant possède ses caractéristiques propres.

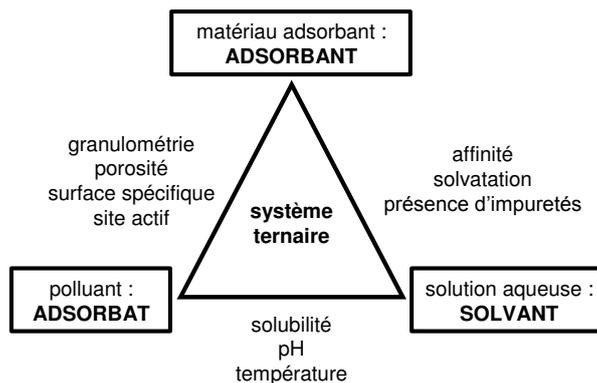


Figure 23 : Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbate/solvant, d'après Crini (2010).

1.2. LES DEUX PRINCIPALES MÉTHODES D'ANALYSE DE L'ADSORPTION

Il existe plusieurs techniques d'adsorption, la plus utilisée étant la **technique en mode cuvé dite méthode en batch (Figure 24)**. C'est une méthode statique qui consiste à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (temps d'agitation, concentration, pH, température...). L'ensemble [solution + adsorbant] est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par centrifugation, sédimentation ou simple filtration. La comparaison du surnageant et de la solution initiale par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé. Les méthodes batch sont très utilisées car elles sont simples, faciles à mettre en place (constituées de trois étapes successives, d'abord une mise en solution, suivie d'une étape de séparation, et terminée par une étape de dosage analytique), et rapides. De plus, elles permettent de faire varier un nombre important de paramètres (type de particule, granulométrie, masse de particule, concentration, force ionique...) tout en obtenant des résultats reproductibles et facilement interprétables (Crini, 2005 ; McKay, 1996). Pour l'étude des phénomènes d'adsorption, il existe une autre méthode largement utilisée en milieu industriel du fait des volumes d'eau à traiter, la **méthode dynamique en colonne ouverte** qui utilise l'adsorbant sous forme d'un lit filtrant (**Figure 25**). La solution à traiter traverse le matériau adsorbant placé à l'intérieur d'un réacteur (Franca et Oliveira, 2010 ; McKay, 1996).

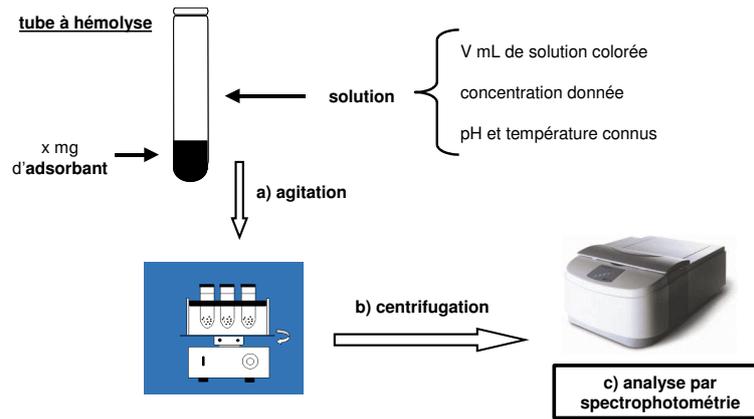


Figure 24. Méthode analytique statique en mode cuvée dite en batch.

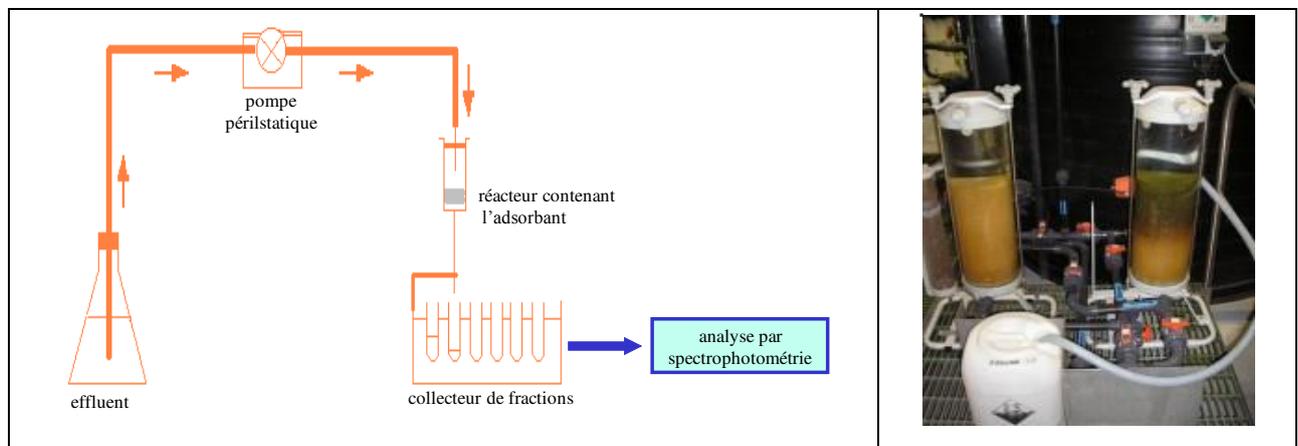


Figure 25. Méthode analytique dynamique dite en lit filtrant ou en colonne ouverte (à gauche) ; photographie illustrant un système de colonne utilisé dans le secteur TS (à droite).

1.3. LA MESURE DE L'EFFICACITÉ DE L'ADSORPTION

La quantité de polluant adsorbée à l'instant t (temps de contact) par un matériau, notée q_t (en mg g^{-1}), est obtenue par un bilan matière en utilisant l'équation (1) où C_0 et C_t sont les concentrations initiales et finales en polluant dans la phase liquide (souvent exprimée en mg L^{-1}), V le volume de la solution (en L) et m la masse d'adsorbant utilisée dans le batch (en g). Lorsque le temps de contact est égal au temps d'équilibre (c'est à dire pour $C_t = C_e$, on a $q_t = q_e$), la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (notée q_e en mg g^{-1}) est calculée en utilisant l'équation (2) où C_e (en mg L^{-1}) est la concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre. La quantité de polluant adsorbée peut aussi s'exprimer en % de décontamination (R en %) en utilisant l'équation (3).

$$q_t = \frac{V(C_o - C_t)}{m} \quad \text{équation (1)}$$

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad \text{équation (2)}$$

$$R = \frac{100(C_o - C_t)}{C_o} \quad \text{équation (3)}$$

2. MÉCANISMES D'ADSORPTION

2.1. PHYSISORPTION ET CHIMISORPTION

Il existe deux grands types d'adsorption : le premier type est l'adsorption physique de surface ou **physisorption** où l'interaction du polluant avec la surface peut se faire simplement grâce aux forces d'attraction physiques (interactions intermoléculaires, forces de polarisation, dipôle, forces de van der Waals...) pour aboutir à de l'adsorption de surface. La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement donc des liaisons relativement faibles. La physisorption se produit rapidement car aucune énergie d'activation n'est nécessaire. Il n'y a aucune modification de la structure moléculaire et le mécanisme est parfaitement réversible (les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption sur du charbon actif sont principalement attribués à de la physisorption (Dabrowski, 2001 ; Radovic et al., 2000 ; Cooney, 1999). Le second type est la **chimisorption** qui met en jeu la formation de liaisons chimiques. Il y a mise en commun d'électrons entre les atomes superficiels du solide et les molécules du fluide, qui sont ainsi activées. Ce processus étant une réaction chimique (formation de liaison ionique ou covalente), il nécessite une certaine énergie d'activation, et le processus est moins réversible, voire irréversible dans certains cas. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ mol⁻¹ (~ 20 kJ mol⁻¹ dans le cas de l'adsorption physique). La chimisorption est dite complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de polluant (Cooney, 1999 ; McKay, 1996 ; Ruthven, 1984).

Le processus dépend également de la surface du matériau : il existe alors une adsorption localisée ou une adsorption non localisée. Une surface solide peut être représentée comme une fluctuation d'énergie potentielle qui peut être uniforme ou non uniforme. Dans l'adsorption localisée, la fluctuation d'énergie est homogène entre les sites, et si tous les sites ont la même énergie alors la surface est uniforme. Si au contraire, les fluctuations d'énergie sont irrégulières, et si les sites ont des énergies différentes, alors la surface est non uniforme. Une fois le polluant adsorbé à la surface d'un site, il peut migrer de site en site s'il acquiert suffisamment d'énergie cinétique pour vaincre la barrière énergétique entre sites. Dans ce cas, l'adsorption est mobile. Si l'énergie cinétique est inférieure à la barrière énergétique l'adsorption est immobile. La chaleur d'adsorption est une propriété importante du processus d'adsorption. L'adsorption immobile d'un adsorbant conduit à plus d'ordre et entraîne une diminution de l'entropie (ΔS) du système. Dans le même temps, l'adsorption implique une diminution de l'enthalpie libre (ΔG), qui selon la relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ entraîne une valeur négative de ΔH . La chaleur d'adsorption du polluant est négative, et donc l'adsorption est exothermique.

2.2. MÉCANISME PAR DIFFUSION

À ces deux types d'adsorption, il faut également ajouter les **phénomènes de diffusion** dus à la forme et à la structure de la particule solide. La fixation d'un polluant sur un adsorbant comprend non seulement une étape d'adsorption mais aussi trois étapes de transfert de matières ou étapes de diffusion : la diffusion au cœur de la solution ou bulk diffusion, la diffusion externe de film ou film diffusion, et la diffusion interne de pore ou intraparticule diffusion). La diffusion interne intraparticulaire correspond à la diffusion de l'adsorbant à l'intérieur des pores de la particule (**Figure 26**). Ces phénomènes de diffusion permettent d'obtenir des informations sur le type de mécanisme et ce sont, en général, les étapes qui limitent les cinétiques d'adsorption (Crini et Badot., 2010 ; Tien, 1994 ; Weber et Smith, 1987). Les phénomènes de diffusion dus à la solution peuvent être négligés dans le cas de solutions homogènes (ce qui est le cas dans les solutions batch). De même, on peut également négliger les mécanismes d'échanges de chaleur liés au transfert et à la fixation du polluant.

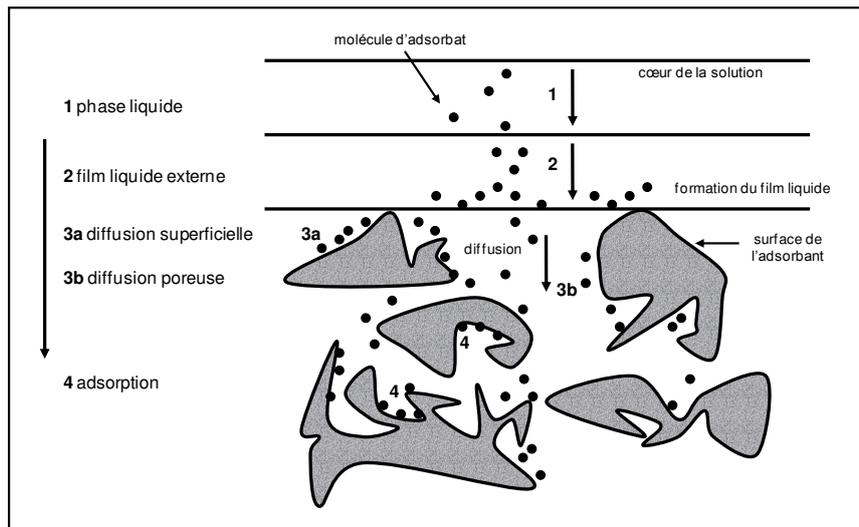


Figure 26. Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux, d'après Crini et Badot (2010).

2.3. MODÉLISATION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Les phénomènes d'adsorption étudiés sur des solutions synthétiques constituées de un ou de deux polluants peuvent être décrits par des représentations graphiques, appelées courbes isothermes. Ces courbes décrivent la relation existante, à l'équilibre d'adsorption entre la quantité de polluant retenue par gramme d'adsorbant (q_e) et la concentration du même polluant en solution à l'équilibre (C_e) à une température donnée constante. Toute isotherme d'adsorption est caractérisée par son allure générale et sa pente à l'origine (Crini et Badot, 2007 ; Tien, 1994). Les données expérimentales peuvent être alors modélisées en utilisant des équations mathématiques, dont les plus connues et les plus utilisées sont les équations de Langmuir et de Freundlich. Bien qu'ils soient suffisants pour décrire les données expérimentales, ces deux modèles théoriques sont basés sur des hypothèses concernant l'adsorbant et son interaction avec le matériau solide. Ils ne permettent pas d'expliquer comment se produisent les phénomènes d'adsorption (Guibal et al., 1994). De plus, ces modèles qui ont été développés pour des phénomènes de physisorption de gaz sur des adsorbants ne prennent pas en compte une éventuelle compétition entre les polluants pour un même site.

Les phénomènes d'adsorption peuvent être également représentés et étudiés d'un point de vue cinétique. Les données cinétiques expérimentales concernant la quantité de polluants adsorbée en fonction de la variation du temps de contact sont intéressantes car elles permettent d'obtenir des renseignements sur les étapes d'adsorption. Comme nous l'avons décrit dans sur la **Figure 26**, l'adsorption comporte quatre étapes, trois étapes de diffusion et une étape d'adsorption par chimisorption. Puisque les quatre étapes s'effectuent en série, la cinétique d'adsorption est déterminée par l'étape la plus lente, en admettant que dans le cas de solutions homogènes sans sédimentations des particules et de conditions hydrodynamiques statiques ou dynamiques contrôlées, la diffusion au cœur de la solution n'est pas une étape limitante. Il en va de même pour la phase réactionnelle car c'est une étape rapide par rapport aux phénomènes de transfert de matières. Les transferts thermiques liés à la fixation et au transfert des polluants sont également négligés. Par conséquent, la cinétique de fixation d'une molécule de polluant est déterminée par la vitesse de transfert de la molécule à travers le film liquide externe (étape 2 dans la **Figure 26**) et/ou par la vitesse de diffusion de la molécule à l'intérieur de l'adsorbant (étape 3). En réalité les mécanismes cinétiques ne sont pas aussi simples et, en général, l'étape limitante peut également varier durant tout le processus d'adsorption. De nombreux modèles ont été également proposés pour modéliser les données cinétiques. Comme dans le cas des isothermes d'adsorption, les données expérimentales peuvent être modélisées en utilisant des équations mathématiques, elles-aussi empiriques. Les modèles les plus utilisés sont les modèles de Lagergren (1898), Ho et McKay (1998), Elovich (Elovich et Larionov, 1962), Weber et Morris (1963) et Boyd (Boyd et al., 1947). Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur parfaite adéquation avec les données expérimentales provenant de solutions mono-contaminées.

En résumé, les phénomènes d'échanges qui se produisent à l'interface polluant-adsorbant peuvent être mis en évidence sur la base de deux critères simples : la détermination des isothermes d'adsorption qui permettent d'obtenir également la capacité de fixation à l'équilibre et la détermination de la cinétique de fixation. La modélisation des résultats est intéressante car elle permet de déterminer les mécanismes de transfert et de contrôles diffusionnels.

Cependant, Crini (2010, 2006, 2005), Oliveira et Franca (2008), Aksu (2005) et Guibal (2004) ont montré que les équations utilisées pour interpréter les données expérimentales d'adsorption et de cinétique restent des équations empiriques et que les résultats et les conclusions dépendent à la fois, non seulement des solutions (type de polluant, concentration...) et les conditions utilisées (température, pH...) dans le batch, mais également des caractéristiques des particules adsorbantes. Crini (2010) a conclu qu'il y a un manque de connaissances des mécanismes d'adsorption, en particulier dans la prise en compte des paramètres expérimentaux, et de leur variation au cours du phénomène d'adsorption.

2.4. PRINCIPALES INTERACTIONS RAPPORTÉES DANS LA LITTÉRATURE

Oliveira et Franca (2008), Crini et Badot (2007), Aksu (2005) et Allen (1996) ont montré que les caractéristiques texturales à prendre en compte pour le choix de l'adsorbant sont le type de particule (forme, nature), sa granulométrie (distribution), sa porosité et sa surface spécifique. L'adsorption est un phénomène de surface, d'où l'intérêt des structures poreuses. L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau se rapporte donc à la description de sa porosité. En général, plus la porosité et la surface spécifique sont importantes, plus l'adsorption sera efficace (Tien, 1994). Les propriétés chimiques du matériau à prendre en compte sont ses fonctions de surface (présence de sites actifs, nature et nombre de ligands), leur caractère chimique (ionique, amphotère et/ou amphiphile) et leur potentiel zêta (Desbrières et Guibal, 2010 ; Crini, 2005 ; Guibal, 2004 ; Varma et al., 2004). En solution, la présence de groupements fonctionnels (ce qui est le cas dans les polysaccharides) dans un adsorbant joue un rôle fondamental. En effet, ces fonctions sont susceptibles de se protoner ou de se déprotoner en fonction de la valeur du pH de la solution, faisant ainsi apparaître des charges. Le caractère ionique d'un adsorbant peut être analysé en connaissant la valeur de pH_{PCN} , pH pour lequel le point de charge nette de la surface est nul. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{PCN} , alors la surface du matériau est globalement chargée positivement et inversement (Barczak et Dabrowski, 2010 ; Dabrowski, 2001).

Guibal (2004) et Varma et al. (2004) ont montré que les groupements ionisables (hydroxyles, sulfonates, carboxylate, sulfates...) portés par les polluants sont fortement influencés par le pH. Plusieurs types d'interactions entre un polluant et un adsorbant (organique) sont alors possibles :

- ❑ des **liaisons hydrogènes** : un polluant peut être un donneur de proton alors que l'adsorbant sera un accepteur de doublets libres (par exemple des groupes hydroxyles dans les polysaccharides) ;
- ❑ des **interactions chimiques** comme les effets dipolaires entre les groupements fonctionnels du polluant et les groupements des polysaccharides ;
- ❑ des **forces de van der Waals** s'exerçant entre les noyaux benzéniques du polluant et l'adsorbant (forces de dispersion ou de London entre les nuages électroniques des molécules).

Le panel des interactions chimiques pouvant exister lors d'un phénomène d'adsorption est très varié puisqu'il peut regrouper des interactions électrostatiques au mécanisme de chélation, et en passant par des phénomènes d'échanges d'ions ou d'interactions de type acide-base (Desbrières et Guibal, 2010 ; Gadd, 2009 ; Crini et Badot, 2008 ; Aksu, 2005 ; Guibal, 2004 ; Wase et Forster, 1997). Il faut également ajouter que l'adsorption en multicouches des polluants (organiques) peut se produire étant donné leur tendance à former des agrégats, surtout lorsque les solutions sont très concentrées. Cette forme d'adsorption est due à la présence de fortes interactions hydrophobes polluant-polluant (Crini, 2010).

Il n'est pas toujours évident de montrer quelle est l'interaction chimique qui domine dans le mécanisme. De plus, est-ce que toutes les caractéristiques et interactions physiques et chimiques doivent-elles être prises en compte pour expliquer les résultats, et notamment les mécanismes d'adsorption ? En fait, Crini (2005) a montré dans un état de l'art sur le sujet que tout dépend principalement du matériau solide utilisé. En effet, les nombreuses études théoriques arrivent toutes à la même conclusion, à savoir que les performances d'adsorption d'un matériau dépendent tout particulièrement de sa structure poreuse et de sa chimie de surface.

Cependant, Montagnaro et Santoro (2010), Crini (2010, 2006, 2005), Gadd, (2009), Oliveira et Franca (2008), Aksu (2005), Allen et Koumanova (2005), Guibal (2004), Wase et Forster (1997) et McKay (1996) ont démontré que la capacité d'adsorption d'un adsorbant dépend également d'autres interactions du fait de l'influence de plusieurs facteurs et que les mécanismes sont alors plus complexes qu'il n'y paraît.

2.5. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé d'adsorption, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes comme la concentration du polluant en solution, les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment le temps de contact) ou encore les caractéristiques de la solution dont le pH, la force ionique et la température (Wase et Forster, 1997 ; McKay, 1996). En général, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures (Dulman et Cucu-Man, 2009 ; Goswami et Purkait, 2010). D'autres facteurs comme la solubilité, la structure, la charge et la polarité du polluant influencent également l'adsorption (Crini et Badot, 2008 ; Allen et Koumanova, 2005 ; McKay, 1996).

Il faut noter que, dans la littérature, certaines publications sont parfois incomplètement documentées : certains paramètres et facteurs manquent, rendant difficilement la comparaison des performances de fixation et l'interprétation des mécanismes. En outre, il existe une large variation des résultats obtenus pour un même polluant sur un même adsorbant, ce qui pourrait s'expliquer par des données différentes utilisées dans le batch. Enfin, il existe très peu de publications sur les mélanges complexes industriels.

CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX ADSORBANTS

Parmi toutes les méthodes de décontamination envisageables, les procédés d'adsorption sur charbons actifs sont l'une des techniques les plus répandues, pour ne pas dire la méthode de choix. En effet, c'est un procédé simple dans son utilisation, très efficace et demandant peu de maintenance. Les charbons sont très utilisés industriellement car ils possèdent également d'excellentes propriétés de complexation vis-à-vis pratiquement de tous les polluants possibles. L'adsorption est souvent utilisée pour éliminer des matières inorganiques et/ou organiques non dégradables et réfractaires aux traitements classiques. C'est une technique qui peut être utilisée en traitement primaire, secondaire ou tertiaire. Il existe **trois grandes familles d'adsorbants commerciaux** (Figure 27) (Dabrowski, 2001) :

1. les **charbons actifs** ;
2. les **matériaux inorganiques** ;
3. et les **résines organiques**.

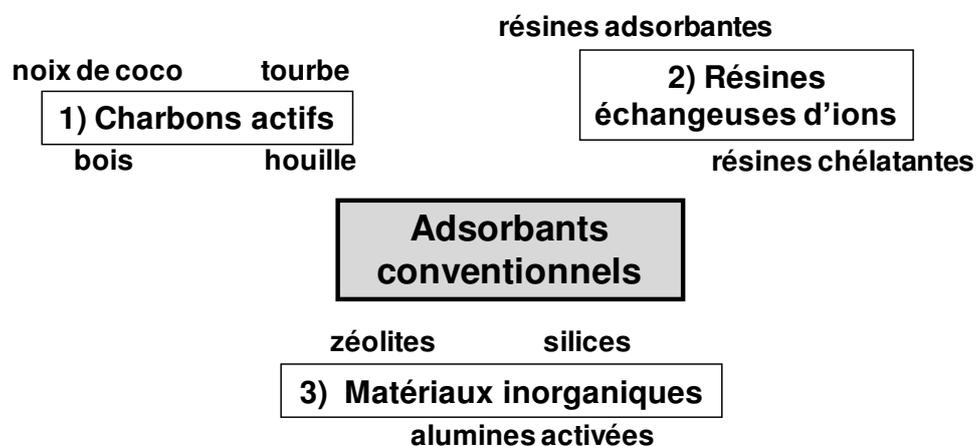


Figure 27. Les trois principales familles d'adsorbants conventionnels, d'après Dabrowski (2001).

Les charbons sont les adsorbants conventionnels les plus utilisés mais il existe d'autres matériaux conventionnels et non-conventionnels qui présentent des propriétés d'adsorption intéressantes, comme nous allons le décrire dans ce chapitre.

1. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ADSORBANTS

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. Ce choix relève souvent du compromis et telle propriété sera prioritaire selon l'application désirée. En général, comme nous l'avons dit précédemment, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention).

Néanmoins, Gadd (2009), Crini (2006, 2005), Volesky (2001), et McKay (1996) ont montré que d'autres critères doivent être pris en compte. En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes :

- a) être bon marché et facilement disponible ;
- b) posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- c) être modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;
- d) présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- e) présenter des sélectivités importantes ;
- f) être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...) ;
- g) être facilement régénérable si besoin.

Il n'existe pas de matériau « idéal » capable de répondre parfaitement à toutes ses caractéristiques (Crini, 2005). De plus, si on se place uniquement d'un point de vue des propriétés de décontamination d'un matériau donné, les performances peuvent fortement varier d'un matériau à un autre. Par exemple, les CA sont très efficaces vis-à-vis des colorants acides et basiques mais ils sont inefficaces pour les colorants de type disperse ou métallifère (Aksu, 2005) ; les charbons complexent les métaux mais ils se saturent rapidement ; enfin, ils sont généralement utilisés pour abattre de la DCO ou les pesticides (Radovic et al., 2000 ; Streat et al., 1995) ; les argiles n'adsorbent efficacement que les colorants basiques (Bagane et Guiza, 2000) ; la tourbe est particulièrement performante pour décontaminer des effluents métalliques et pour décolorer des solutions contenant des colorants cationiques mais elle agit faiblement sur les colorants acides (Sun et Yang, 2003 ; Ho et McKay, 2003) ; les résines organiques sont surtout utilisés pour échanger des ions (Crini, 2006). Il n'existe donc pas de matériau unique capable de complexer tous les types de polluants utilisés par les différentes filières industrielles.

2. CHARBONS ACTIFS



Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées est le charbon actif (CA ou CAC pour charbon actif commercial). Ces adsorbants sont des matériaux carbonés. Actuellement, on distingue, parmi les matériaux carbonés, les charbons actifs et les matériaux à base de fibre de carbone. Les premiers, les plus utilisés, se présentent sous forme de poudre (charbon actif en poudre ou CAP), de granulés (charbon actif en poudre ou CAG) ou extrudés tandis que les seconds sont disponibles sous forme de tissus, feutres ou mats (Barczak et Dabrowski, 2010 ; Dabrowski, 2001 ; Radovic et al., 2000 ; Cooney, 1999 ; Rodriguez-Reinoso, 1997).



Les charbons sont produits à partir de différentes ressources comme le bois (exemple le pin maritime des Landes), les coques de noix de coco, la houille bitumeuse, la tourbe ou la lignite. En fait, toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné (Rodriguez-Reinoso, 1997). La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix. Les fibres de CA sont fabriquées à partir de polymères organiques (polyacrylonitrile). Lors de leur fabrication, les matériaux sont activés physiquement ou chimiquement à haute température. Cette activation confère aux charbons leur structure poreuse, leur chimie de surface et leurs propriétés d'adsorption (Barczak et Dabrowski, 2010).

Les charbons CAP et CAG sont des adsorbants hydrophobes à très large spectre qui permettent d'éliminer les micropolluants d'origine anthropique comme les pesticides, les dérivés aromatiques et phénoliques, les hydrocarbures dont les chlorés ou les tensioactifs, les minéraux dont les métaux lourds (Cd, Pb, Cu, Ni, Hg, As, Zn, etc.), ou encore les molécules responsables de la couleur, du goût ou des odeurs. Les charbons interagissent également avec les dérivés soufrés et tous types de solvants (Barczak et Dabrowski, 2010 ; Dabrowski et al., 2005 ; Radovic et al., 2000 ; Cooney, 1999 ; Rodriguez-Reinoso, 1997).

Ils trouvent ainsi de nombreuses applications dans différents domaines : ils sont utilisés dans la décoloration et la purification des liquides (clarification de jus, traitement des huiles, décoloration de sirops de sucre, etc.), la purification de principes actifs pharmaceutiques, la récupération de solvants, l'adsorption de polluants et le traitement des eaux (potable, urbaine, industrielle), ou encore la séparation de gaz (désulfuration) et le traitement de l'air (désodorisation).

Les matériaux carbonés font l'objet de nombreuses recherches et trouvent également des applications dans des domaines variés comme les aérogels, les systèmes de stockage de l'énergie, l'industrie de l'aluminium, la catalyse (support de catalyseur), les nanoparticules ou encore les composites.

Une synthèse des données rapportées dans la littérature (Barczak et Dabrowski, 2010 ; Gaspard et al., 2010 ; Dabrowski et al., 2005 ; Dabrowski, 2001 ; Radovic et al., 2000 ; Cooney, 1999 ; Rodriguez-Reinoso, 1997) sur les charbons actifs commerciaux (CAC) indique que :

- la structure physique et les fonctions de surface des CAC sont les caractéristiques essentielles pour expliquer les résultats d'adsorption : la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m² g⁻¹ ; elle peut atteindre pour les tissus de charbon 2000 m² g⁻¹.
- les matériaux carbonés hydrophobes utilisés n'ont aucune affinité pour la solution aqueuse ; leur nature hydrophobe les rend efficaces sur les substances organiques non polaires ;
- les charbons présentent de fortes capacités d'adsorption pour une large gamme de polluants ;
- une large gamme d'imprégnants (Ag, Cu, soufre, iode, acide phosphorique, aniline...) permet de fixer sélectivement par chimisorption des polluants donnés (ammoniac, chlore, mercure, mercaptans, etc.) :
- l'adsorption des polluants est généralement indépendante du pH de la solution initiale ;
- les mécanismes d'adsorption sont relativement simples à décrire bien qu'il y a de nombreux débats dans la littérature ; les interactions qui entrent en jeu dans l'adsorption peuvent être représentées par un simple système binaire charbon/polluant, et les propriétés d'adsorption découlent essentiellement des caractéristiques des charbons et ceux-ci sont choisis de façon à ce que les interactions particules de charbons/molécules de polluant soient les plus fortes possibles ;
- une montée de la température favorise, en général, l'adsorption ; il faut noter que sur ce point la littérature est assez confuse ;
- la tenue en température est limitée du fait des risques d'oxydation dans l'air ;
- leur chaleur d'adsorption est en général plus faible que celle des autres adsorbants, et donc leur régénération plus facile.

Les CAC, bien qu'utilisés depuis longtemps, continuent à être utilisés, en particulier en raison de la demande croissante d'eaux de qualité. Cependant, même si le fort pouvoir adsorbant des charbons n'est plus à démontrer, ces adsorbants ont un coût relativement important. Les CAC posent également des problèmes d'élimination après usage, mais aussi, et surtout, de saturation rapide. En effet, l'efficacité des filtres diminue avec le temps. Il faut alors les changer ou les régénérer. Ces étapes de régénération effectuées par voie thermique, chimique, ou encore par régénération à la vapeur, sont très coûteuses en énergie, induisant de réels problèmes économiques. De plus, Pareira et al. (2007) ont montré, récemment, qu'il est indispensable de caractériser chaque charbon en terme de propriétés physiques (porosité et texture) et chimiques (chimie de surface) afin d'optimiser le procédé à l'échelle industrielle. La **Figure 28** illustre un réacteur contenant du charbon actif utilisé pour l'adsorption des métaux et de la DCO.



Figure 28. Réacteur à charbon actif utilisé pour l'adsorption de la charge organique et des métaux.

3. AUTRES ADSORBANTS CONVENTIONNELS

Les autres adsorbants conventionnels commerciaux sont les **gels de silice**, les **zéolites**, les **alumine activées** et les **résines organiques adsorbantes**. Plusieurs revues font le point sur ces adsorbants commerciaux (**Tableau 21**).

Les **silices** sont des adsorbants synthétiques très hydrophiles à porosité contrôlable et de surface spécifique entre 300 et 800 m² g⁻¹. Les silices sont utilisés pour complexer les hydrocarbures dont les halogénés, et les colorants (Krysztafkiewicz et al., 2002 ; Phan et al., 2000). Les revues bibliographiques de Binkowski (2010), Parida et al. (2006), et Crini et Morcellet (2002) peuvent être consultées sur les adsorbants à base de silice commerciale.

Adsorbants	Polluant(s)	Commentaire	Référence
résines	phénols	capacités d'adsorption, mécanismes	Lin et Juang, 2009
résines	ETM	synthèse, capacités d'adsorption	Pan et al., 2009
résines	cations, anions	synthèse, mécanisme	Gelbard, 2005
zéolites	ETM, ammonium	capacités d'adsorption, sélectivité	Wang et Peng, 2010
zéolites	ETM	isothermes d'adsorption, sélectivité	Caputo et Pepe, 2007
zéolites	organiques	mécanismes capacités d'adsorption	San Miguel et al., 2006
silices	organiques	synthèses, caractérisation	Binkowski, 2010
silices	organiques	synthèse, capacités d'adsorption	Parida et al., 2006
silices	organiques, ETM	synthèse, mécanisme, applications	Crini et Morcellet, 2002
silices	organiques, ETM	synthèses, caractérisation	Krysztafkiwicz et al., 2002
alumines	organiques et inorganiques	capacités d'adsorption, catalyseur	Kasprzyk-Hordern, 2004

Tableau 21. Revues récentes sur les adsorbants conventionnels autres que les charbons.

Les **zéolites** sont constitués d'un squelette cristallin alumino-silicaté et se présentent sous la forme de poudre, granulés ou extrudés. On les appelle également tamis moléculaires du fait de leur porosité à dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules. Ces adsorbants sont hydrophiles ou hydrophobes selon les besoins et moins sensibles à la chaleur que les charbons. Ils ont un coût relativement plus intéressant que les charbons (Babel et Kurniawan, 2003) et présentent également une excellente sélectivité mais des capacités d'adsorption limitées en raison notamment de surfaces spécifiques plus faibles que les charbons ($\sim 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Les zéolites possèdent d'excellentes propriétés de complexation des composés soufrés et des molécules de colorants (Benkli et al., 2005 ; Armagan et al., 2004 ; Ozdemir et al., 2004). Les **alumines activées** (surface spécifique $\sim 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sont essentiellement utilisées comme déshydratant en phase gazeuse bien que certaines applications pour éliminer des ions comme le fluor sont prometteuses pour les filières industrielles. Les alumines sont utilisées pour complexer les hydrocarbures et les composés soufrés.

Parmi les matériaux conventionnels, il existe également les **résines organiques commerciales**, qui, comme les CA, sont des matériaux à très large spectre, capable d'interagir aussi bien avec les métaux, les colorants qu'avec les molécules polycycliques aromatiques, avec efficacité et d'excellentes sélectivités, mais avec un inconvénient leur prix (Robinson et al., 2001 ; Banat et al., 1996). Ainsi, ces vingt dernières années, de nombreuses études, essentiellement en laboratoire, ont été menées afin de remplacer les systèmes conventionnels (CA, résines, tamis moléculaires, gels de silices, alumine) résines par d'autres matériaux **adsorbants dits non-conventionnels** à faible coût appelés les non-conventional low-cost adsorbents (Crini, 2006).

4. ADSORBANTS NON-CONVENTIONNELS

Il existe, dans la littérature, une multitude de matériaux appelés adsorbants non-conventionnels pouvant être utilisés pour dépolluer des effluents (Renault et al., 2010 ; Volesky, 2003 ; Bailey et al., 1999 ; Wase et Forster, 1997 ; McKay, 1996). Différentes revues générales sur le sujet peuvent être consultées (**Tableau 22**).

Adsorbant / Bio-adsorbant	Polluant(s)	Contenu	Référence
argiles	ETM	capacités d'adsorption	Bhattacharyya et Gupta, 2008
biomasses	organiques	applications, mécanismes	Aksu, 2005
biomasses	ETM	applications, mécanismes	Volesky, 2001
biomasses bactériennes	colorants, ETM	applications, mécanismes	Vijayaraghavan et Yun, 2008
biomasses fongiques	organiques	caractérisations, mécanismes	Tigini et al., 2010
biomasses fongiques	colorants	applications, mécanismes	Kaushik et Malik, 2009
biomasses fongiques	ETM	mécanismes	Wang et Chen, 2006
biomasses marines	ETM	applications, cinétiques, mécanismes	Lesmana et al., 2009
macro-algue et alginate	ETM	application, mécanismes	Fiset et al., 2008
cellulose	organiques, ETM	synthèse, applications	Wojnarovits et al., 2010
cellulose	ETM	synthèse, propriétés	O'Connell et al., 2008
chitine et chitosane	colorants, ETM	revue générale	Li et al., 2008
chitosane	ETM	synthèse, mécanisme	Desbrières et Guibal, 2010
chitosane	colorants	mécanisme, capacités d'adsorption	Crini et Badot, 2008
chitosane	ETM	applications, mécanismes	Gérente et al., 2007
chitosane	ETM	synthèse, applications, mécanismes	Guibal, 2004
chitosane	As	applications, mécanismes	Dambies, 2004
composite à base de chitosane	colorants, ETM	synthèse, caractérisation	Wan Ngah et al., 2011b
coproduits agroalimentaires	colorants, ETM	synthèse, applications, mécanismes	Oliveira et Franca, 2008
coproduits agroalimentaires	ETM	synthèse, applications	Demirbas, 2008
déchets agricoles	pesticides	applications	Ahmad et al., 2010
déchets agricoles	ETM	applications, mécanismes	Farooq et al., 2010
déchets agricoles	ETM	applications, mécanismes	Sud et al., 2008
déchets agricoles	ETM	capacités d'adsorption	Kurniawan et al., 2006
déchets cellulosiques	CrIII, CrVI	applications, mécanismes	Miretzky et Cirelli, 2010
déchets cocotiers	organiques, ETM	applications	Bhatnagar et al., 2010
déchets forestiers	colorants	isothermes, facteurs influents	Dulman et Cucu-Man, 2010
déchets papetiers	ETM	applications	Sthiannopkao et Sreesai, 2009
déchets végétaux	ETM	applications, mécanismes	Wan Ngah et Hanafiah, 2008
hydroxydes métalliques	ETM	applications, mécanismes	Deliyanni et al., 2009
sciures de bois	ETM	applications, capacités adsorption	Shukla et al., 2002
tourbe, biomasses	colorants	applications	Srinivasan et al., 2010
tous types	colorants	applications, capacités d'adsorption	Renault et al., 2010
tous types	fluor	applications, capacités d'adsorption	Trunfio et al., 2010
tous types	ETM	synthèse, isothermes, mécanismes	Montagnaro et Santoro, 2010
tous types	bleu de méthylène	applications, capacités d'adsorption	Rafatullah et al., 2010
tous types	colorants	capacités d'adsorption	Gupta et Suhlas, 2009
tous types	ETM	isothermes, capacités d'adsorption	Febrianto et al., 2009
tous types	colorants	état de l'art	Crini, 2006
tous types	Cd ²⁺	cinétiques, thermodynamique	Lodeiro et al., 2006
tous types	colorants	capacités d'adsorption, mécanismes	Allen et Koumanova, 2005
tous types	ETM	applications, capacités adsorption	Babel et Kurniawan, 2003
tous types	ETM	applications, capacités adsorption	Bailey et al., 1999

Tableau 22. Revues bibliographiques sur les adsorbants et bio-adsorbants non-conventionnels.

Le choix des adsorbants non-conventionnels est vaste puisqu'il va des adsorbants minéraux jusqu'aux polymères synthétiques, en passant par les charbons non-conventionnels et les adsorbants végétaux. On peut citer, par exemple, les argiles, les écorces d'arbres, les sous-produits industriels comme la bauxite, ou encore les polymères naturels comme la cellulose. Crini (2006) a proposé de classer ces matériaux en sept catégories (**Figure 29**).

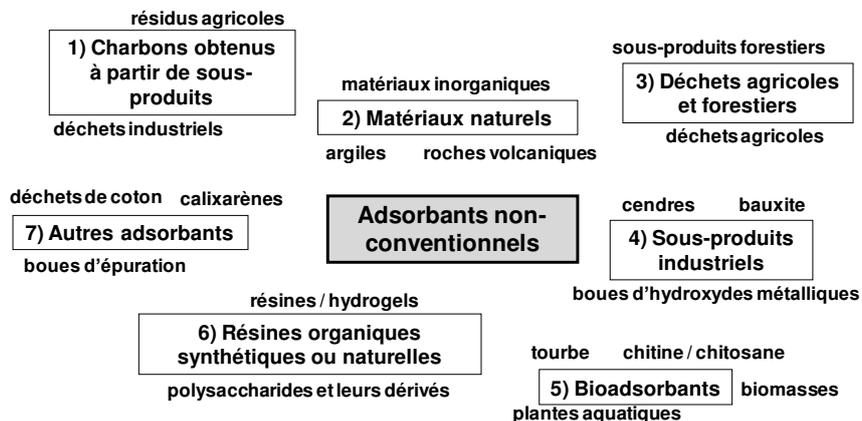


Figure 29. Les sept principales familles d'adsorbants non-conventionnels, d'après Crini (2006).

Il existe des charbons dits non-conventionnels car issus de ressources elles-mêmes non conventionnelles (Franca et Oliveira, 2010 ; Gaspard et al., 2010). En effet, il y a actuellement une recherche très active autour de la possibilité d'utiliser de nouveaux matériaux précurseurs de charbons comme des déchets agricoles ou industriels, des vieux journaux, des noyaux d'olives, des pneus usés ou encore des bouteilles d'eaux en PET (**Tableau 23**). L'idée est de recycler des coproduits/déchets provenant des activités humaines. Bhatnagar et Silanpaa (2010) ont montré, par exemple, que les charbons synthétisés à partir de pelures de fruits possèdent des capacités d'adsorption aussi intéressantes que celles obtenues à partir des CAC : 1 g de charbon permet d'adsorber 158 g de Cd et 131,56 g de Cr(VI). Otero et al. (2009) ont montré que le charbon produit à partir de boues d'épuration permet d'adsorber le mercure efficacement contenu dans une solution (175,4 g d'Hg par g de charbon). Des charbons obtenus à partir de sciures de bois (Fiset et al., 2000), de papiers recyclés (Garcia-Gomez et al., 2002) ou de pneus (Zavvar Moussavi et al., 2010) donnent également de très bonnes performances. Les mécanismes d'adsorption ne sont pas encore entièrement connus mais il semble, que comme dans le cas des charbons commerciaux, les résultats en termes de capacité d'adsorption dépendent essentiellement de la texture du matériau.

Matériaux précurseurs	Polluant(s)	Contenu	Référence
déchets agricoles	organiques, ETM	synthèse, caractérisation	Oliveira et Franca, 2010
déchets agricoles	organiques	synthèse, caractérisation	Gaspard et al., 2010
déchets agricoles	colorants	synthèse, mécanismes	Altener et al., 2009
déchets agricoles	bleu de méthylène	synthèse, capacités d'adsorption	Nunes et al., 2009
déchets agricoles	colorants	cinétiques d'adsorption	Démirbas, 2009
déchets agricoles	ETM	synthèse, capacités d'adsorption	Franca et Oliveira, 2008
déchets agricoles	DCO	synthèse, mécanismes	Mohan et al., 2008
déchets agricoles	colorants	synthèse, capacités d'adsorption	Ioannidou et Zabaniotou, 2005
déchets agricoles et industriels	phénols	synthèse, capacités d'adsorption	Ahmaruzzaman, 2008
déchets forestiers	ETM, phénols	synthèse, capacités d'adsorption	Dias et al., 2007
déchets forestiers et pneus	mercure	capacité d'abattement, synthèse	Skodras et al., 2007
pneus	tous types	synthèse, caractérisation, applications	Mui et al., 2004

Tableau 23. Revues récentes sur les matériaux précurseurs pour préparer des charbons non-conventionnels.

Le **Tableau 24** montre d'autres exemples d'adsorbants non-conventionnels utilisés pour décontaminer des eaux polluées. Ces adsorbants peuvent être des matériaux minéraux naturels comme les argiles, des déchets et sous produits industriels comme la bauxite, des résines organiques de synthèse ou encore des matériaux biologiques comme les biomasses.

Adsorbants minéraux naturels	Polluant	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Référence
argile	brilliant green	65,42	Goswami et Purkait, 2010
argile	aniline	344	Ko et al., 2007
argile	supranol yellow 4GL	111,1	Bouberka et al., 2005
perlite	bleu de méthylène	0,94	Acemioglu, 2005
perlite	huile	7283	Bastani et al., 2006
alunite	disperse blue 56	20,1	Özacar et Sengil, 2004
alunite	reactive yellow 64	236	Özacar et Sengil, 2003
Déchets et sous-produits industriels	Polluant	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Référence
cendres	acid yellow 99	3,2	Genz et Oguz, 2010
cendres	Pb ²⁺	91,74	Naiya et al., 2008
cendres	reactive black 5	4,38	Pengthamkeerati et al 2008
boue d'hydroxydes métalliques	phosphate	20,8	Golder et al., 2006
boue d'hydroxydes métalliques	colorant rouge	34,48	Netpradit et al., 2004
boue d'hydroxydes métalliques	remazol brilliant blue	91	Santos et al., 2008
Autres adsorbants	Polluant	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Référence
résine organique	Ni ²⁺	19,42	Deepatana et al., 2006
résine organique	méthyl-t-butyl-éter	12,2	Bi et al., 2005
hydrogel	safranine T	159,5	Ozkahraman et al., 2011
hydrogel	Cu ²⁺	14,9	Kumari et Chauhan, 2011
calixarène	Cu ²⁺	49,6	Pathak et Rao, 1996
calixarène	Ni ²⁺	23,4	Pathak et Rao, 1996

Tableau 24. Exemples de valeurs de capacité d'adsorption (q_{\max} en mg g⁻¹) rapportés dans la littérature pour différents adsorbants non-conventionnels utilisés pour décontaminer des eaux polluées.

Il faut noter que la plupart de ces adsorbants non-conventionnels ne sont pas exploitables à l'échelle industrielle pour des raisons économiques mais surtout d'efficacité (capacité de décontamination plus faible par rapport aux charbons, manque de sélectivité, problèmes de cinétiques, etc.) et de reproductibilité. De plus, il n'y a pas de filière industrielle pour ces adsorbants, excepté pour les argiles et les biomasses appliqués à des problématiques spécifiques. Ainsi, la mise au point de nouveaux systèmes adsorbants, à la fois bon marché et efficace fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches, comme le montre les nombreuses publications qui paraissent chaque année (Crini, 2010). Actuellement, il y a un intérêt pour préparer des matériaux à base de polysaccharides, et la bio-adsorption sur ces bio-adsorbants semble être une voie prometteuse.

5. BIO-ADSORBANTS

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées **bio-adsorbants** (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans (Crini et Badot, 2007). Ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes (**Tableau 25**). Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

non toxique biocompatibilité biodégradabilité polyfonctionnalité grande réactivité chimique (présence de nombreux sites chimiques) versatilité propriétés de chélation et d'adsorption propriétés d'adhésion propriétés filmogènes
--

Tableau 25 : Propriétés physico-chimiques et biologiques des bio-adsorbants.

La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée : on peut citer la **tourbe**, les **résidus agricoles** comme les écailles de noix de coco, les **rejets de l'industrie du bois** comme les sciures, les **biomasses** constituées de microorganismes vivants ou morts, les **biopolymères** ou encore les **algues** et les **plantes aquatiques** (**Tableau 26**). En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber. Ce comportement est essentiellement attribué i) aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses (ce caractère hydrophile peut être également modifié) ; ii) à la grande réactivité des groupes fonctionnels qui permet d'étendre le champ d'application des polymères (possibilités de greffage de groupements chimiques spécifiques) ; et iii) à la structure flexible des chaînes de polymères qui aboutit à des comportements particuliers en solution (propriétés viscosifiantes) (Gadd, 2009, 1990 ; Guibal, 2004 ; Muzzarelli, 1973).

Les bio-adsorbants sont des candidats potentiels à la synthèse de nouveaux filtres organiques adsorbants. En particulier, parmi les nombreuses substances, les **biopolymères** ou **polysaccharides** occupent une place de choix et font l'objet de nombreuses études prometteuses.

Polluant(s)	Adsorbants végétaux – Déchets agricoles	q_{max} (mg g⁻¹)	Référence
nylosane blue	pelures d'oranges	65,88	Benaissa, 2008
telon blue	résidus de maïs	47,7	El-Geundi, 1991
safranine	résidus de riz	838	Mckay et al., 1999
bleu de méthylène	tourbe	238,1	Neves Fernandes et al., 2010
bleu de méthylène	pelures d'oignons	142,86	Hameed et Ahmad, 2009
2,4-dichlorophénol	résidus de maïs	17,94	Sathishkumar et al., 2009
2,4,6-trichlorophénol	enveloppes de noix de coco	716,1	Ahmeed et al., 2008
huile	pelures d'oignons	385,45	Sayed et Zayed, 2006
Hg ²⁺	enveloppes de noix de coco	151,1	Zabihi et al., 2009
Pb ²⁺	bagasse de canne à sucre	189	Karnitz et al., 2007
Pb ²⁺	pelures d'oranges	89,77	Liang et al., 2009
Pb ²⁺	résidus de café	63	Boudrahem et al., 2009
Pb ²⁺	résidus de transformation d'olives	19,5	Doyurum et Celik, 2006
Pb ²⁺	écailles de noix, de cacao	6,54	Meunier et al., 2003
Cd ²⁺	bagasse de canne à sucre	38,03	Mohan et Singh, 2002
Cd ²⁺	résidus de thé	11,29	Cay et al., 2004
Cd ²⁺	résidus de riz	8,58	Kumar et Bandyopadhyay, 2006
Ni ²⁺	tourbe	32,89	Bulgariu et al., 2010
Cu ²⁺	résidus de betterave à sucre	28,8	Pehlivan et al., 2006
Cr ³⁺	enveloppes de noix de coco	1,08	Ahmad et al., 2009
Polluant(s)	Rejets de l'industrie forestière	q_{max} (mg g⁻¹)	Référence
phénol	écorces d'arbres	54,6	Edgehill et Lu, 1998
NH ₄ ⁺	sciures de bois	1,7	Ali Wahab et al., 2010
Cu ²⁺	écorces d'arbres	82,63	Tahli et al., 2010
Cu ²⁺	sciures de bois	27,43	Ofomaja, 2010
Polluant(s)	Déchets et sous-produits industriels	q_{max} (mg g⁻¹)	Référence
vat red 10	boues d'épuration	73,1	Dhaouadi et M'Henni, 2009
remazol Black B	déchets de coton	35,7	Tunç et al., 2009
indigo carmine	boues d'épuration	16,1	Gutierrez-Segura et al, 2009
reactive blue MR	déchets de coton	12,9	Thangamani et al., 2007
Cd ²⁺	boues d'épuration	36,23	Naiya et al., 2008
Polluant	Biomasses utilisant des microorganismes morts ou vivants	q_{max} (mg g⁻¹)	Référence
bleu de méthylène	levures	52,6	Yu et al., 2009
neodymium	levures	12	Vlachou et al., 2009
Pb ²⁺	moisissures	373	Brierley et al., 1986
Pb ²⁺	moisissures	351	Holan et Volesky, 1995
Pb ²⁺	bactéries	238,08	Sannasi et al., 2006
Pb ²⁺	bactéries	91,4	Wierzba et Latala, 2010
Zn ²⁺	plantes aquatiques	213	Lee et al., 1998
Zn ²⁺	algues marines (C. lentillifera)	2,66	Pavasant et al., 2006
Cd ²⁺	algues marines (S. muticum)	154	Lodeiro et al., 2004
Cd ²⁺	algues marines (S. vulgaris)	135	Ofer et al., 2003
Cd ²⁺	algues marines (G. fisheri)	71	Chaisukant, 2003
Cd ²⁺	algues	12,4	Mar Areco et Afonso, 2010
Cd ²⁺	algues	215	Holan et al, 1993
Cr(III)	algues marines (Sargassum sp.)	68	Cossich et al., 2004
Cr(III)	algues marines (T. ornata)	31	Aravindhan et al., 2004
Cu ²⁺	algues marines (U. lactuca)	55	Lau et al., 2003
Cu ²⁺	algues marines (U. fasciata)	26,9	Kumar et al. 2006

Tableau 26 : Exemples de valeurs de capacité d'adsorption (q_{max} en mg g⁻¹) rapportés dans la littérature pour différents bio-adsorbants.

CHAPITRE 3 : LES BIOPOLYMÈRES POUR TRAITER DES EAUX USÉES

1. QU'EST-CE QU'UN BIOPOLYMÈRE ?

Chaque année, la nature produit environ mille milliards de tonnes de biopolymères (Crini et Badot, 2010). Ces substances naturelles qui sont formées par l'enchaînement de motifs similaires sont des substances stables, hydrophiles et abondantes, issues de ressources renouvelables et exploitables dans de nombreux pays. Elles présentent également de nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques dont la complexation et la biodégradabilité. Les polymères organiques naturels présentent également un autre intérêt particulier par rapport aux polymères synthétiques dans la mesure où ils sont biocompatibles.

Parmi les biopolymères faisant l'objet d'études sur leur capacité à être utilisés dans le traitement des eaux, on peut citer la **chitine** extrait de la carapace de crustacés ou de crevettes et son principal dérivé le **chitosane**, les **alginates** extraites des algues brunes ou l'**amidon** et ses dérivés comme les **cyclodextrines**.

2. CHITINE ET CHITOSANE

Le **biopolymère chitosane** fait l'objet de nombreuses études dans la littérature, en raison notamment de sa grande capacité à complexer et à fixer une large gamme de polluants environnementaux, allant des matières en suspension aux ions métalliques, en passant par des molécules organiques, ou encore des microorganismes (Crini et Badot, 2009 ; Desbrières, 2002 ; Goosen, 1997 ; Roberts, 1992 ; Zikakis, 1984 ; Muzzarelli, 1973). En outre, le chitosane est un bioproduit bon marché obtenu à partir de la chitine, un polysaccharide d'origine marine extrait commercialement de la carapace des crustacés. La chitine a été découverte en 1811 par Braconnot, qui a isolé un résidu impur à partir des parois cellulaires des champignons et le chitosane en 1859 par Rouget bien que le nom chitosane a été introduit pour la première fois en 1894 par Hoppe-Seyler (Crini et al., 2009).

Le chitosane, obtenu à partir de la désacétylation de la chitine, est un aminopolysaccharide possédant une structure rigide et cristalline caractérisée par un pourcentage d'azote élevé (Goosen, 1997 ; Roberts, 1992). C'est un copolymère linéaire à arrangement aléatoire d'unités D-glucosamine et d'unités N-acétyl-D-glucosamine reliées par des liaisons β -(1→4) (**Figure 30**). Chaque lot commercial de chitosane est donc caractérisé par la fraction de groupements N-acétamide résiduels ou par la quantité relative de groupements acétylés retirés à la macromolécule de chitine lors de sa conversion, appelés respectivement degré d'acétylation (DA en %) et degré de désacétylation (DD en %). La structure particulière du polymère est caractérisée par la présence de groupements amine et de groupements acétamide, auxquels il convient également d'ajouter la présence de nombreuses fonctions hydroxyle qui lui confèrent un fort caractère à la fois hydrophile et très réactif. Tous ces groupements sont susceptibles d'interagir avec les polluants. Il faut noter que la principale source commerciale de chitine reste la carapace des crustacés et que l'essentiel des travaux menés sur l'adsorption des polluants a été réalisé sur des biopolymères extraits des carapaces des crevettes (Goosen, 1997 ; Roberts, 1992 ; Skjak-Braek et al., 1989).

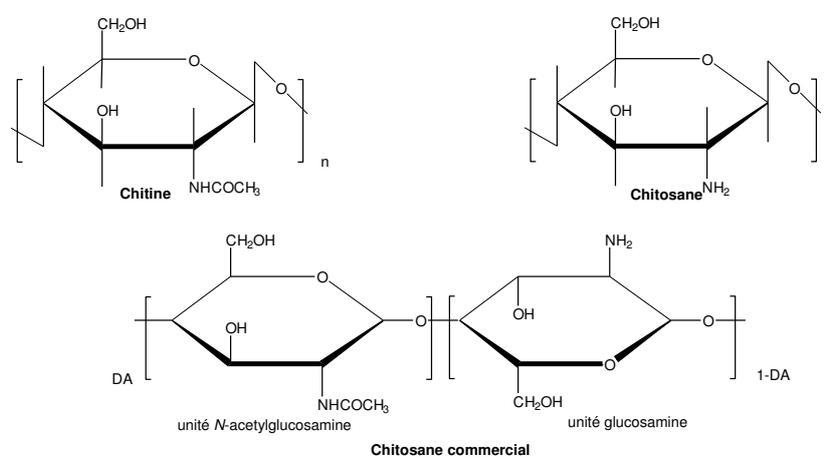


Figure 30. Structures chimiques « théoriques » de la chitine [poly(N-acétyl- β -D-glucosamine)], du chitosane [poly(D-glucosamine)] et du chitosane commercial (un copolymère caractérisé par son degré d'acétylation DA), d'après Crini et Badot, 2009.

Le chitosane présente d'exceptionnelles propriétés physico-chimiques et biologiques (Desbrières, 2002), ainsi qu'une grande versatilité, autorisant plusieurs possibilités en traitement des eaux comme par exemple la bioadsorption ou biosorption, la biocoagulation/biofloculation ou encore le dessalement par ultrafiltration (Skjak-Braek et al., 1989).

Les **Tableaux 27** et **28** montrent des exemples de matériaux à base de chitine et de chitosane proposés dans la littérature pour adsorber des polluants environnementaux. En effet, leurs propriétés polyélectrolytes, chélatantes et complexantes font de ces biopolymères de très bons candidats pour des applications environnementales dans le traitement des eaux usées. Le chitosane peut aussi bien être utilisé à l'état solide qu'en solution. La solubilité du chitosane en milieu aqueux ouvre la porte, en traitement des eaux à de nombreuses applications dans le domaine de coagulation-floculation, de la chélation, de l'adsorption, ou encore de l'ultrafiltration assistée par complexation (Desbrières et Guibal, 2010 ; Azzouz, 2009 ; Crini et al., 2009 ; Fievet et Crini, 2009). Il faut noter que la plupart des études sur ces polymères, comme d'ailleurs sur les autres biopolymères, ont été réalisées sur des solutions synthétiques de laboratoires ne contenant qu'un ou deux polluants. Il existe très peu d'études sur les mélanges polycontaminés industriels (Crini et Badot, 2008 ; Kurita, 2006 ; Guibal, 2004 ; Struszczyk, 2002).

Polluant	Chitine	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Référence
orange de méthyle	réticulée	107,5	Li et al. (2010)
colorant rouge	particules	85	Annadurai et Lee (2008)
reactive yellow 2		38	Akkaya et al. (2007)
phénol	particules	25,06	Dursun et Kalayci. (2005)
phénol	particules	1,96	Milhome et al. (2009)
Hg ²⁺	réticulée	348 - 372	Trimukhe et Varma (2008)
Zn ²⁺	particules	123,7	Vijayaraghavan et al. (2011)
Zn ²⁺	particules	8,21	Nacer Kocer et al. (2008)
Cd ²⁺	réticulée	121 - 160	Trimukhe et Varma (2008)
Cd ²⁺	particules	94,3	Xiong (2010)
Cu ²⁺	réticulée	91 - 119	Trimukhe et Varma (2008)
Cd ²⁺		14	Benguella et Benaissa (2002)
Pb ²⁺	particules	44,0	Xiong (2009)
Fe ²⁺	greffée	11,8 - 14,2	Kousalya et al. (2010a)
Fe ²⁺	carboxyméthylée	8,4 - 13,9	Kousalya et al. (2010a)
Fe ²⁺		8,4 - 9,09	Kousalya et al. (2010a)
Cr(VI)	greffée	3,770	Kousalya et al. (2010b)
Cr(VI)	carboxyméthylée	3,010	Kousalya et al. (2010b)
Cr(VI)		2,812	Kousalya et al. (2010b)

Tableau 27. Exemples de valeurs de capacité d'adsorption (q_{\max} en mg g⁻¹) rapportés dans la littérature pour différents matériaux à base de chitine pour différents polluants.

Polluant	Chitosane	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Référence
reactive red 222	billes réticulées	2252	Chiou et al. (2003)
acid orange 7	billes réticulées	1940	Chiou et al. (2004)
reactive red 189	billes réticulées	1936	Chiou et Li (2002)
acid green 25	forme protonée	525	Gibbs et al (2004)
acide humique	billes	377,4	Wan Ngah et al. (2011a)
reactive red 222	flocons	339	Wu et al (2001)
acid blue	forme protonée	296	Chen et al. (2002)
remacryl red	billes	255,6	Lazaridis et al. (2007)
basic blue 9	billes humidifiés	222	Chuang et Juang (2005)
reactive blue 222	flocons réticulés	199	Wu et al. (2001)
reactive yellow 145	flocons	188	Wu et al (2001)
basic blue 3G	réticulée	109,9	Kyzas et al. (2008)
congo red	poudre	78,9	Honarkar et Barikani (2009)
phénol	fonctionnalisé	34,93	Li et al. (2009)
phénol		2,22	Li et al. (2009)
phénol	particules	1,26	Milhome et al. (2009)
phénol	flocons	0,14	Zheng et al (2004)
p-chlorophénol	fonctionnalisé	179,73	Li et al. (2009)
p-chlorophénol		2,58	Li et al. (2009)
p-nitrophénol	fonctionnalisé	20,56	Li et al. (2009)
p-nitrophénol		1,98	Li et al. (2009)
Hg ²⁺		815	McKay et al. (1989)
Hg ²⁺		454	Cardenas et al. (2001)
Hg ²⁺	réticulée	362	Trimukhe et Varma (2008)
Hg ²⁺	poudre	348 - 361	Trimukhe et Varma (2008)
Au	réticulé et protoné	630	Arrascue et al. (2003)
Pt ²⁺	réticulée	300	Guibal et al. (1999)
Cu ²⁺		238	Cardenas et al. (2001)
Cu ²⁺	flocons	231	Juang et Shao (2002)
Cu ²⁺		200	Lee et al. (2001)
Cu ²⁺	poudre	100 - 106	Trimukhe et Varma (2008)
Cu ²⁺	réticulée	91 - 109	Trimukhe et Varma (2008)
Cu ²⁺	réticulée	76,88	Krishnapriya et Kandaswamy (2010)
Cu ²⁺		64,62	Ngah et Fatinathan (2008)
Zn ²⁺	flocons	234	Juang et Shao (2002)
Zn ²⁺	poudre	87 - 92	Trimukhe et Varma (2008)
Zn ²⁺	réticulée	71 - 77	Trimukhe et Varma (2008)
Ni ²⁺	flocons	215	Juang et Shao (2002)
Ni ²⁺		164	McKay et al. (1989)
Ni ²⁺	réticulée	38,15	Krishnapriya et Kandaswamy (2010)
Cd ²⁺	poudre	135	Trimukhe et Varma (2008)
Cd ²⁺	réticulée	133	Trimukhe et Varma (2008)
Cd ²⁺		5,93	Jha et al. (1988)
Pb ²⁺	fonctionnalisé	434,78	Sharma et Mishra (2010)
Pb ²⁺		121,95	Sharma et Mishra (2010)
Cr(VI)	réticulé et fonctionnalisé	935	Kyzas et al. (2009)
Cr(VI)		78	Schmuhl et al. (2001)
Zn ²⁺		75	McKay et al. (1989)
Zn ²⁺		28,6	Banu et al. (2006)
Al ³⁺		45,45	Septum et al. (2007)
As ³⁺	billes	1,83	Chen et Chung (2006)

Tableau 28. Exemples de valeurs de capacité d'adsorption (q_{\max} en mg g⁻¹) rapportés dans la littérature pour différents matériaux à base de chitosane pour différents polluants.

3. ALGINATES

L'alginate est un polysaccharide découvert en 1881 par Standford dans la matrice de la paroi cellulaire de l'algue *Laminaria digitata*. Sous la forme d'acide alginique, il constitue une part importante de la structure membranaire des cellules d'algues. L'alginate est produit dans toutes les algues brunes : *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocytis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Turbinaria*, etc. L'acide alginique est insoluble dans l'eau alors que les sels de sodium ou de potassium sont solubles. L'acide alginique est un biopolymère (polyuronide) de structure hétérogène constitué de deux unités monosaccharidiques (**Figure 31**), l'acide β -D-mannuronique (ManA) et l'acide α -L-guluronique (GulA).

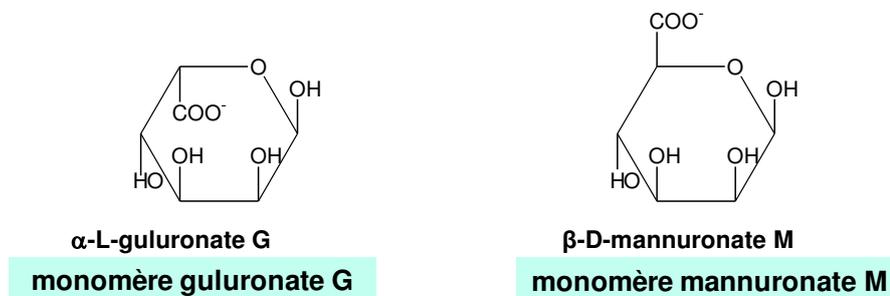


Figure 31 : Structures des monomères guluronate (G) et mannuronate (M).

Ces deux acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). La proportion en ManA et en GulA varie d'une espèce à l'autre. La structure d'un alginate dépend de la structure de l'acide alginique correspondant. Celle-ci comporte une fraction riche en ManA appelée bloc A, une fraction riche en GulA appelée bloc G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (**Figure 32**).



Figure 32 : Structure macromoléculaire d'un acide alginique.

L'alginate se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium (Velings et Mestdagh., 1995). La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate.

Ce mécanisme a, par exemple, été mis en valeur lors de l'étude de l'adsorption de cations cadmium par Fourest et Volesky. (1996). Ces auteurs ont montré que lorsque les sites carboxylate de l'alginate sont masqués par une estérification, la capacité d'adsorption chute notablement. De telles études précisent et complètent les observations faites en utilisant directement les cellules d'algues par Kuyucak et Volesky. (1989). Lors de leur étude de la biosorption du cobalt par ces cellules, un relargage dans la solution d'ions calcium, potassium et sodium est observé parallèlement à l'entrée des ions cobalt.

La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en décontamination. Ainsi, la fixation de métaux sur des billes d'alginates de calcium a été étudiée par Asthana et al. (1995) pour adsorber des cations Ni^{2+} , par Veglio et al. (2002) pour traiter des solutions synthétiques de Cu^{2+} , et par Papageorgio et al. (2008) pour complexer des Cd^{2+} .

D'autres exemples sont donnés dans le **Tableau 29**. Ces systèmes adsorbants sont également intéressants pour complexer des molécules organiques comme le nitrophénol (Peretz et Cinteza, 2008), le bleu de méthylène (Annadurai et al., 2002), ou encore des polluants présents dans des effluents de tanneries (Aravindhan et al., 2006).

Polluant	adsorbant	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Référence
bleu de méthylène	billes réticulées	223	Rocher et al. (2010)
bleu de méthylène	gel	4,85	Sil Jeon et al. (2008)
malachite green	gel	4,44	Sil Jeon et al. (2008)
methyl orange	billes réticulées	6,5	Rocher et al. (2010)
methyl orange	gel	0,28	Sil Jeon et al. (2008)
acide p-toluidique	billes	0,32	Park et Chae (2004)
4-nitrophénol	billes	96	Peretz et Cinteza (2008)
4-nitrophénol	billes (calcium)	95,9	Peretz et Cinteza (2008)
2-nitrophénol	billes (calcium)	87,5	Peretz et Cinteza (2008)
phénol	billes	21	Jodra et Mijangos (2003)
Pb ²⁺	capsules	1540	Park et Chae. (2004)
Pb ²⁺	billes	450	Park et Chae. (2004)
Pb ²⁺	billes	374,77	Papageorgiou et al. (2006)
Pb ²⁺	billes	228	Lagoa et Rodrigues (2009)
Pb ²⁺	gel	121,21	Xiangliang et al. (2005)
Pb ²⁺	billes (calcium)	28,9	Bayramoğlu et al. (2006)
Pb ²⁺	xérogel	58	Mata et al. (2009)
Pb ²⁺	gel	7,61	Lagoa et Rodrigues (2009)
U	billes (calcium)	1311	Gok et Aytas (2009)
Cu ²⁺	billes	263	Lagoa et Rodrigues (2009)
Cu ²⁺	billes	126	Ozdemir et al. (2005)
Cu ²⁺	billes	93	Papageorgiou et al. (2008)
Cu ²⁺	capsules magnétiques	60	Lim et al. (2009)
Cu ²⁺	gel	3,10	Lagoa et Rodrigues (2009)
Cu ²⁺	billes protonées	77,5	Ibanez et Umetsu (2002)
Cu ²⁺	xérogel	76,2	Mata et al. (2009)
Zn ²⁺	particules (sodium)	303	Abdel-Halim (2011)
Cd ²⁺	billes	234	Papageorgiou et al. (2008)
Cd ²⁺	billes (calcium)	230,5	Bayramoğlu et al. (2006)
Cd ²⁺	xérogel	30,9	Mata et al. (2009)
Ni ²⁺	billes	71	Ozdemir et al. (2005)
Ni ²⁺	billes protonées	43	Ibanez et Umetsu (2002)
Ni ²⁺	billes	26	Al-Rub et al. (2004)
Ni ²⁺	microcapsules	26	Ngomsik et al. (2006)
Hg ²⁺	billes (calcium)	35,9	Bayramoğlu et al. (2006)

Tableau 29. Exemples récents d'adsorbants à base d'alginate décrits dans la littérature pouvant être utilisés pour adsorber des polluants (la valeur de q_{\max} représente la quantité maximale de polluant adsorbé en mg par g d'adsorbant).

4. AMIDON

L'**amidon** natif est un produit naturel qui est présent dans la partie comestible de nombreux végétaux (maïs, riz, tapioca, pommes de terre). En Europe (second producteur mondial), les trois grandes sources d'amidon sont, par ordre d'importance décroissante, le maïs, le blé et la pomme de terre. Il y a d'autres sources minoritaires comme le manioc, le riz ou les légumes. Chacune des sources conduit à un produit ayant des caractéristiques macromoléculaires particulières.

L'amidon se trouve sous forme de granules insolubles dans l'eau. La forme est caractéristique de l'origine de la source avec une grandeur qui se situe entre 1 et 100 μm . Le granule d'amidon est partiellement cristallin. Un amidon est un mélange de deux polymères présents dans des proportions variables selon leur origine, l'un linéaire, l'amylose et l'autre ramifié, l'amylopectine (**Figure 33**). En général, la valeur typique d'amylose est entre 20 et 25 %. La structure moléculaire de ce polysaccharide consiste en une chaîne linéaire de (1 \rightarrow 4)- α -D-glucose avec une masse molaire de l'ordre de 150 000 g mol^{-1} . L'amylopectine est un polymère hautement ramifié qui consiste aussi en une chaîne principale de (1 \rightarrow 4)- α -D-glucose ramifiée par des liaisons α (1 \rightarrow 6). La masse molaire est environ 100 fois plus grande que celle de l'amylose. En général, il y a deux types de chaînes, des chaînes courtes (fraction plus importante) et des chaînes plus longues.

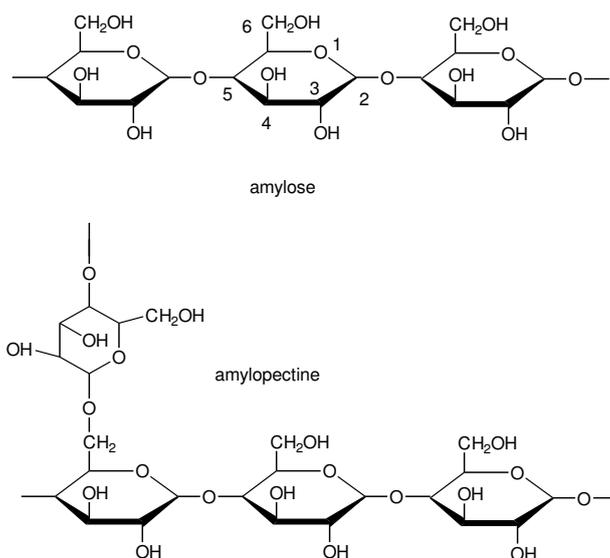


Figure 33 : Structures de l'amylose et de l'amylopectine.

Outre les avantages classiques des polysaccharides cités précédemment, une autre caractéristique importante de l'amidon est sa bonne réactivité chimique, due à la présence d'un grand nombre de groupes fonctionnels réactifs (une fonction alcool primaire sur le C-6, deux fonctions alcool secondaire sur les C-3 et C-4, et une fonction pseudo-aldéhyde en C-1) (**Figure 33**). En effet, les chaînes macromoléculaires d'amidon peuvent être facilement modifiées par voie physique, chimique ou enzymatique. Les modifications chimiques les plus fréquentes sont l'oxydation, l'ionisation, l'estérification, l'éthérisation et la réticulation. La modification chimique ou enzymatique de l'amidon permet d'aboutir à de nouveaux produits possédant, à leur tour, de forts pouvoirs complexants et chélatants. Les nombreux dérivés de l'amidon peuvent être classés en quatre grandes familles :

1. les polymères modifiés comme les amidons cationiques, les dérivés hydroxyalkyléthers et les esters organiques ;
2. les produits dérivés incluant les cyclodextrines et de nombreux dérivés amylicés (maltodextrines) ;
3. les matériaux réticulés ;
4. et les matériaux composites (mélanges amidon-polymères synthétiques, amidon thermoplastique, amidon-fibres).

Ces modifications sont effectuées afin de réduire la rétrogradation et la gélification, d'augmenter la capacité d'absorption d'eau, d'augmenter le caractère hydrophile, d'apporter un caractère hydrophobe ou d'y introduire des substituants ioniques. Tout ceci pour améliorer ses propriétés ou d'élargir son champ d'utilisation. Hormis leur rôle d'aliment (alimentations humaine et animale), les amidons sont utilisés dans de très nombreux secteurs industriels. Les autres marchés d'utilisation (autres que l'alimentaire) sont l'industrie du papier et carton, le textile, la pharmacie, les applications clinique et thérapeutique (sérum sanguin...), la chimie (produits détergents pour les propriétés anticalcaire et biodégradabilité, adhésifs et colles), et d'autres applications comme les articles d'hygiène (rétention d'eau, super-adsorbants), les plastiques biodégradables ou encore comme matière première pour applications énergétiques (combustible, bioéthanol). Ils sont également utilisés dans le secteur environnemental, et en particulier dans le traitement des eaux comme agents flocculants depuis une trentaine d'années.

5. CYCLODEXTRINES

Les **cyclodextrines** (CDs) ou **cycloamyloses** sont une famille d'oligosaccharides issue de la dégradation enzymatique de l'amidon, plus précisément de l'amylose, d'où le nom de cycloamylose. L'enzyme impliquée est la cyclodextrine glycosyltransférase (CGTase) qui est produite par différents bacilles. Lors de ce processus, la structure en hélice de l'amylose (forme linéaire de l'amidon) est détruite, et il s'ensuit une cyclisation intramolécule conduisant à la formation d'une structure cyclique. Un transfert de liaisons permet de relier entre elles les spires que forme naturellement l'amidon en solution aqueuse pour donner des oligoglucoses couronnés.

Plus précisément, les CDs sont des oligoglucoses cycliques, constitués par l'assemblage de 6 voire 13 motifs glucose (unités glucopyranoses), reliés par des liaisons α -1,4. Les CDs les plus étudiées sont l'alpha-CD (α CD), la bêta-CD (β CD) et la gamma-CD (γ CD) ayant respectivement six, sept et huit unités glucose. La **Figure 34** donne une représentation schématique et la structure cyclique de la β CD.

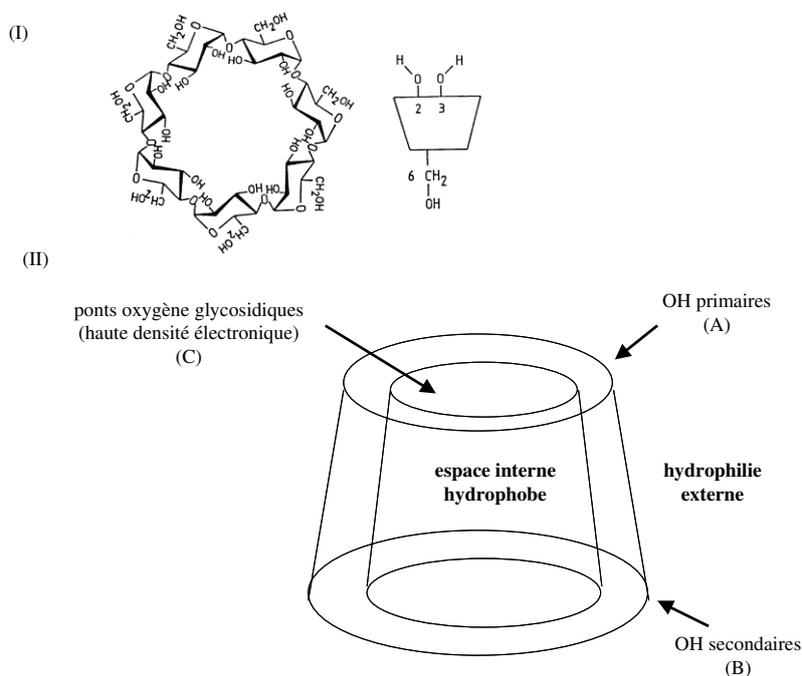


Figure 34 : Représentation schématique (I) et structure cyclique (II) de la bêta-cyclodextrine, d'après Crini et Morcellet (2002).

Les cyclodextrines se présentent sous forme d'anneau, de godet ou d'abat-jour, conséquence de la conformation en chaise des résidus glucopyranoses et de leurs liaisons glycosidiques. Cette structure toroïdale tronconique est constituée, à l'extérieur de groupes hydroxyles primaires portés par les carbones C-6 bordant le petit diamètre (A) et secondaires portés par les carbones C-2 et C-3 bordant le grand diamètre (B), et dans la partie interne des atomes d'hydrogène, de carbone et des liaisons étheroxydes (**Figure 34**).

De cette structure en couronne découlent toute la particularité de cette molécule et ses propriétés : la densité électronique élevée due aux oxygènes glucosidiques transforme l'intérieur de la CD en une cavité hydrophobe (C) ayant un caractère apolaire et un caractère hautement hydrophile pour la partie externe. Les CDs possèdent deux zones de polarité distinctes et sont donc amphiphiles.

Les cyclodextrines peuvent se comporter comme des molécules « refuges » ou molécules « cages » capables d'inviter dans leur cavité hydrophobe, de façon réversible, des molécules et donner ainsi des complexes d'inclusion (**Figure 35**). Ces complexes d'inclusion sont de véritables associations hôte-invité, plus ou moins stables : on parle également d'**encapsulation moléculaire**.

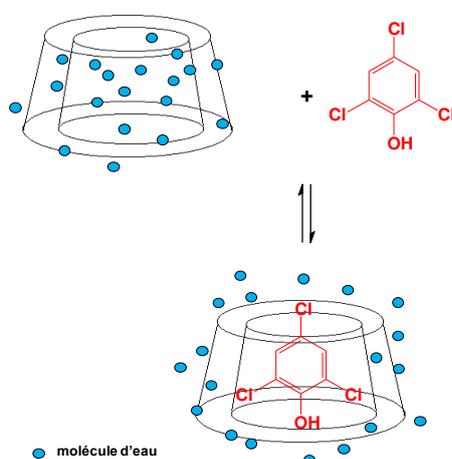


Figure 35 : Schéma illustrant la formation d'un complexe d'inclusion par encapsulation moléculaire entre la bêta-cyclodextrine et la molécule de trichlorophénol.

Bender et Komiyama (1978) et Szejtli (1982) ont démontré que le phénomène de complexation est la résultante d'une multitude d'interactions (substrat/solvant, solvant/solvant et CD/solvant) qui conduisent à l'état thermodynamique le plus stable. En solution aqueuse, la cavité de la CD est occupée par des molécules d'eau qui se trouvent dans un état énergétique « défavorable », du fait des interactions polaire-apolaire, et sont donc facilement remplacées par des molécules appropriées, moins polaires que l'eau. De plus, les composés organiques dissous dans l'eau présentent une préférence pour les environnements hydrophobes. La stabilité des complexes dépend de plusieurs interactions (comme les effets stériques, les liaisons hydrogène, ou encore les interactions électrostatiques et hydrophobes). Les **Figures 35** et **36** donnent deux exemples de complexe d'inclusion entre deux molécules modèles, le trichlorophénol et le para-nitrophénol, et la bêta-CD. Dans cette dernière figure sont indiquées les différentes interactions en le para-nitrophénol et la molécule de CD.

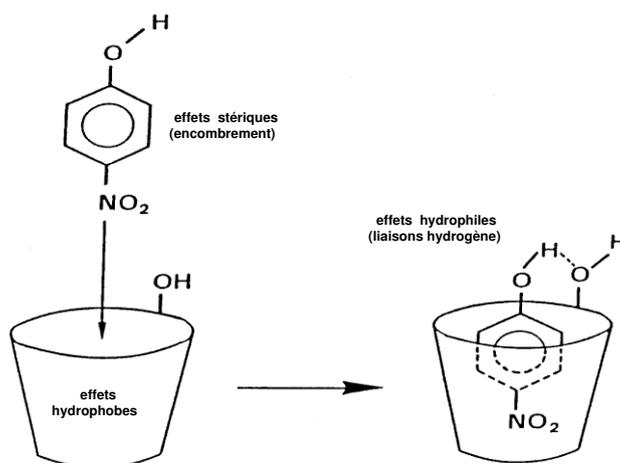


Figure 36 : Exemple d'un complexe d'inclusion entre le para-nitrophénol et une cyclodextrine avec les différentes interactions associées, d'après Crini et Morcellet (2002).

L'inclusion d'une molécule « invitée » dans une molécule de CD constitue donc une encapsulation moléculaire, susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques et biologiques du substrat. Les avantages qui en découlent sont multiples et les CDs sont très utilisées dans différents domaines industriels (**Tableaux 30 et 31**). La structure macrocyclique, l'hydrophilie externe et l'espace interne apolaire confèrent aux CDs leurs propriétés très particulières. Ce sont donc des candidats potentiels à la synthèse de systèmes adsorbants pour piéger et complexer d'autres molécules. En effet, elles peuvent avoir un intérêt dans le domaine du traitement des eaux, à cause notamment de leur capacité à piéger toute une série de composés, notamment les dérivés aromatiques (colorants, phénols...).

Industrie	Exemples d'applications
alimentaire	huiles, arômes, graisses, vitamines, colorants
cosmétologique	parfums, shampooings, crèmes, lotions
pharmaceutique	stéroïdes, barbituriques, anti-inflammatoires
chimique	catalyseurs, synthèse, chromatographie
agrochimique	tabac, fongicides, herbicides

Tableau 30 : Applications industrielles des cyclodextrines d'après Crini et al. (2001).

Exemples de propriétés	Substances concernées
Applications alimentaires stabilité de produits volatils résistance à l'oxydation résistance à la chaleur masquage d'odeurs indésirables extraction de composants indésirables prolongation des arômes	menthol, moutarde, confiseries framboise, miel produits diététiques café, thé, limonène cholestérol (beurre, lait, œufs) bonbons, chewing-gum, épices
Applications cosmétologiques diminution de l'effet irritant masquage d'odeurs désagréables amélioration du pouvoir moussant désodorisation dans les produits d'hygiène augmentation de la solubilité stabilité des parfums	acide rétinoïque mercaptans savons, mousses menthol, chlorophylle vitamines essence de citron
Applications pharmaceutiques amélioration de la biodisponibilité diminution des effets secondaires augmentation de la solubilité stabilité de molécules volatiles stabilité de molécules oxydables stabilité de molécules hydrolysables	indométacine phénylbutazone prostaglandines, vitamines menthol, camphre vitamines A et E acide acétylsalicylique
Applications agrochimiques amélioration de la stabilité augmentation de la stabilité diminution de la toxicité	insecticides 1,3-dichloropropène herbicides, fongicides

Tableau 31 : Exemples de propriétés améliorées par l'utilisation de cyclodextrines dans diverses applications, d'après Crini et al. (2001).

CHAPITRE 4 : BIO-ADSORBANTS À BASE D'AMIDON

1. MATÉRIAUX HYDROGELS

Un **matériau de type gel ou hydrogel** est un réseau tridimensionnel de macromolécules hydrophiles. Les hydrogels présentent à la fois les propriétés caractéristiques des liquides et des solides, propriétés intimement liées à leur structure moléculaire et aux concepts de connectivité et de réseau. La principale caractéristique d'un gel est sa capacité à gonfler en présence d'eau. Il présente ainsi les propriétés cohésives d'un solide et les caractéristiques diffusionnelles d'un liquide. Cette propriété de gonflement est conditionnée par la nature chimique des chaînes du polymère et par leur densité d'enchevêtrement. Les structures peuvent être obtenues sous deux formes suivant un mécanisme chimique ou physique. La formation d'un réseau par établissement de liaisons covalentes (mécanisme chimique) conduit à la formation de gels irréversibles aux points de réticulation bien définis. Ces points de réticulation sont très stables lors de l'application de sollicitations ou de stimuli extérieurs (application d'une contrainte, variation du pH ou de la température). En effet, les énergies de liaison sont fortes, comprises entre 150 et 900 kJ mol⁻¹ (Crini, 2010).

La **Figure 37** montre le schéma de formation de gels irréversibles formés à partir de réactions de polycondensation, de polymérisation en chaînes ou de réticulation, cette dernière étant la plus utilisée dans la chimie des polysaccharides, et notamment dans le cas de l'amidon et du chitosane. Il est également possible de former des réseaux par des mécanismes physiques d'énergies de liaison plus faibles (liaisons ioniques, interactions électrostatiques, force de van der Waals, ponts hydrogène ou hydrophobes). Les énergies de liaison sont cette fois-ci plus faibles, de l'ordre de 1 à 40 kJ mol⁻¹ et ce type de liaisons conduit à la formation de zones de jonction ayant une structure plus ou moins ordonnée.

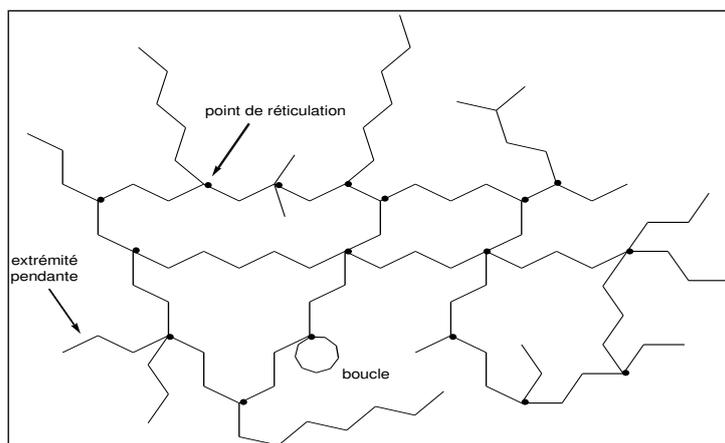


Figure 37. Schéma d'un gel irréversible, d'après de Gennes (1972).

2. AMIDONS RÉTICULÉS

Les amidons sont certes utilisés dans le domaine de l'environnement surtout comme agents flocculants mais ils peinent à trouver des applications industrielles en tant qu'adsorbants bien que la littérature sur le sujet soit abondante depuis une vingtaine d'années (Crini et Morcellet, 2002 ; Mocanu et al., 2001).

Pour être utilisé en tant que solide adsorbant, les amidons doivent être réticulés. Cette étape de réticulation consiste à créer une structure en réseau grâce à l'utilisation d'agents de pontage qui permettent de relier les chaînes d'amidon entre elles (création de liaisons covalentes) et de créer ainsi un système macromoléculaire tridimensionnel plus ou moins réticulé. Ces amidons ainsi modifiés sont des hydrogels macromoléculaires. Les réseaux obtenus se présentent sous la forme de particules (poudres ou billes) dont les propriétés dépendent essentiellement de la densité de la réticulation. Ces systèmes sont alors utilisés comme matériaux solides insolubles capables d'interagir avec des polluants présents dans des solutions aqueuses (Crini et Morcellet, 2002 ; Mocanu et al., 2001).

L'un des matériaux les plus étudiés est obtenu par réticulation de l'amidon par de l'épichlorhydrine (EPI) en milieu alcalin (**Figure 38**). Cette réaction de réticulation est connue depuis plus d'un siècle, mais elle continue d'intéresser la communauté scientifique. Ce matériau réticulé trouve des applications industrielles dans le domaine de la pharmacie comme excipient ou agent d'encapsulation. L'amidon réticulé présente également des capacités d'adsorption intéressantes vis-à-vis de différents polluants organiques et métalliques.

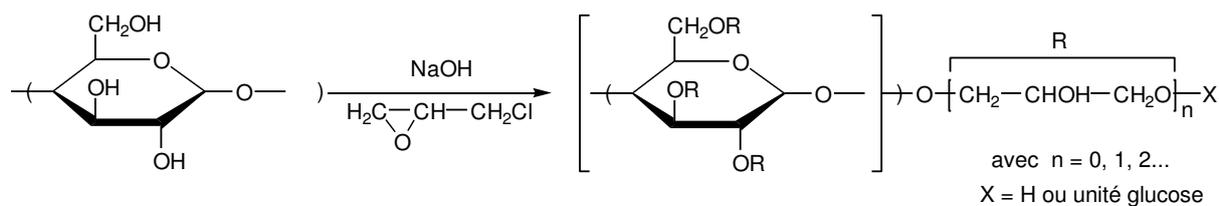


Figure 38 : Réticulation de l'amidon par l'épichlorhydrine.

La chimie de surface de ces amidons réticulés peut également être modifiée. En effet, le gel une fois réticulé peut être fonctionnalisé afin d'introduire des ligands ioniques (cationiques et/ou anioniques), qui vont jouer le rôle de sites actifs en participant au mécanisme de piégeage. La **Figure 39** présente quatre ligands couramment utilisés pour la fonctionnalisation des amidons. Il est à noter que les degrés de substitution (DS) des groupes hydroxyyles par des fonctions ioniques sont faibles. Par exemple, dans le cas des amidons cationiques commerciaux, les DS ont des valeurs inférieures à 0,2, mais ces valeurs sont suffisantes pour avoir des propriétés de complexation. Pour des applications dans le domaine du traitement des eaux en tant qu'adsorbant, les modifications chimiques de l'amidon sont réalisées de façon à augmenter (i) la stabilité du matériau, (ii) les performances de fixation et de sélectivité, (iii) et les cinétiques de transfert.

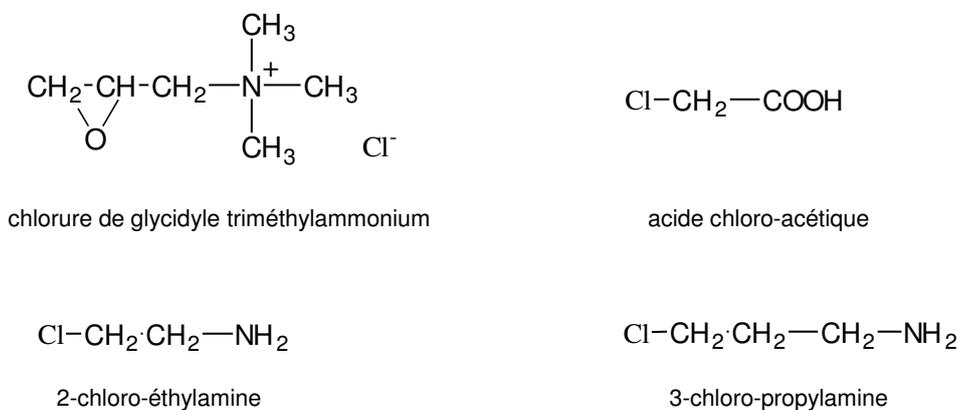


Figure 39 : Structure de 4 ligands couramment utilisés pour fonctionnaliser des amidons réticulés.

3. CYCLODEXTRINES RÉTICULÉES

Les cyclodextrines, étant solubles dans l'eau, doivent être modifiées afin de les rendre insolubles pour être utilisées comme adsorbants. Il existe trois grandes méthodes de préparation (**Figure 40**) : i) la réticulation des CDs en utilisant des agents réticulants ; ii) la polymérisation des CDs entre-elles ; et iii) le greffage d'une matrice insoluble (silices, billes organiques synthétiques, fibres de polymère) par des molécules de CDs (Crini et Morcellet, 2002 ; Mocanu et al., 2001).

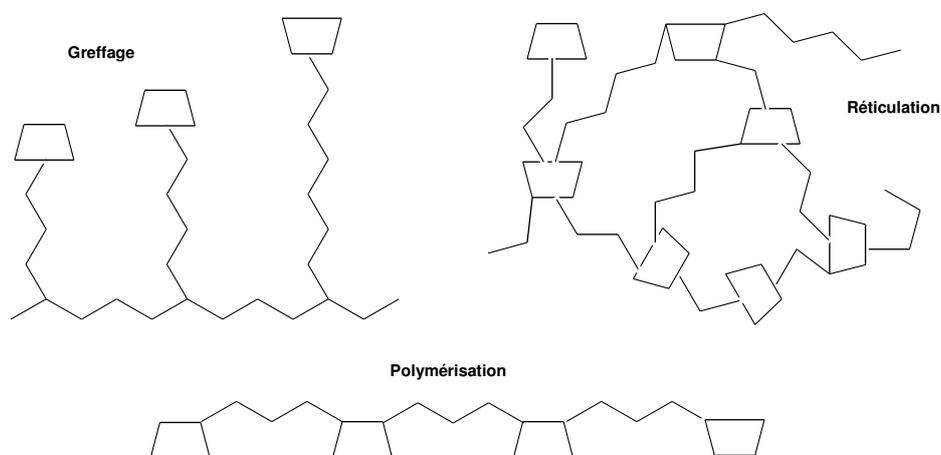


Figure 40 : Trois exemples de modification chimique pour préparer un bio-adsorbant à base de CDs (Crini et Morcellet, 2002).

Les molécules de CDs, comme les chaînes d'amidon, peuvent être modifiées par réticulation en utilisant des agents époxy comme l'EPI en milieu basique. C'est une réaction très facile à mettre en œuvre (réaction dans l'eau en une seule étape, température modérée, pression atmosphérique) et très étudiée dans la littérature. Le mécanisme est décrit à la **Figure 41**. Les matériaux sont insolubles dans l'eau et dans de nombreux solvants. Ils se présentent sous la forme d'un réseau tridimensionnel de particules et possèdent des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes, ce qui permet leur utilisation dans des réacteurs à colonnes. Malgré la réaction de réticulation (qui entraîne en particulier une diminution de la mobilité des molécules), les CDs conservent leurs propriétés de complexation. Cependant, les matériaux possèdent des surfaces spécifiques très faibles, de l'ordre de $0,1-10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pour élargir leurs propriétés de complexation, les matériaux peuvent être également fonctionnalisés par les mêmes ligands proposés précédemment (Sancey et al., 2010a ; Crini et Morcellet, 2002 ; Mocanu et al., 2001).

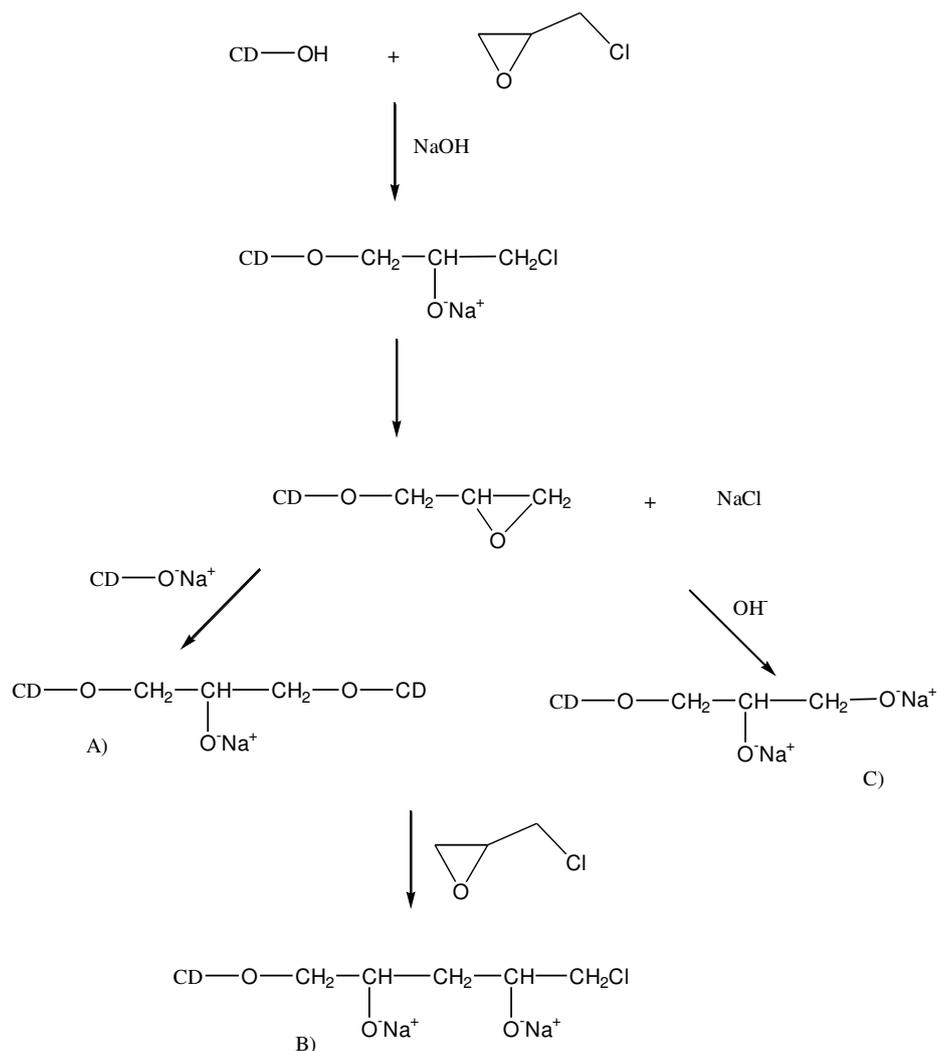


Figure 41 : Mécanisme de la réaction de l'épichlorohydrine avec une cyclodextrine: A) étape de réticulation, B) polymérisation de l'agent réticulant et C) formation d'un dérivé glycerol monoéthéré.

4. COMPLEXATION DE POLLUANTS PAR DES MATÉRIAUX À BASE D'AMIDON

Comparé aux adsorbants conventionnels (CA et résines commerciales), les matériaux réticulés à base de cyclodextrine ou d'amidon présentent un certain nombre d'avantages qui peuvent être mis à profit lors de leur utilisation dans des procédés de décontamination d'eaux usées. Ce type d'adsorbant répond parfaitement à l'ensemble des caractéristiques énumérées précédemment, à l'exception des propriétés texturales.

Les amidons réticulés sont connus depuis plus d'un siècle (Delval et al., 2004), et les cyclodextrines réticulées depuis plus de 45 ans. Ils trouvent des applications industrielles notamment dans les secteurs agroalimentaire et pharmaceutique, et la chromatographie (Szejtli et al., 1978 ; Hoffmann et Forsman, 1970 ; Wiendehof et al., 1969 ; Solms et Egli, 1965).

Ces dernières années, de nombreuses recherches sont également menées sur leur utilisation pour des applications environnementales (Crini et Morcellet, 2002 ; Mocanu et al., 2001). Nous avons récemment publié un état de l'art sur le sujet (Sancey et al., 2010a). Les gels réticulés à base de polysaccharides sont connus pour leur capacité d'interagir avec les polluants, et plus particulièrement avec les molécules organiques (Crini, 2005).

Les nombreuses études publiées dans la littérature s'intéressent non seulement à leurs applications et à leurs propriétés mais également à leur synthèse. En effet, malgré le nombre important de travaux sur le sujet, il existe encore aujourd'hui des controverses sur le rôle exact de la réaction de réticulation. Le rôle exact de l'agent réticulant sur les propriétés des matériaux à base d'amidon ou de cyclodextrines fait l'objet de débats dans la littérature, souvent contradictoires : certains auteurs suggèrent de limiter la quantité d'agent réticulant (Riauka, 2006 ; Delval et al., 2003), et d'autres au contraire de l'augmenter (Yilmaz Ozmen et al., 2008 ; Shiftan, 2006).

Delval et al. (2005, 2004, 2003), Shiftan et al. (2000), Kim et Lim (1999), et Dumoulin et al. (1998) ont démontré l'importance de la réticulation sur les propriétés physico-chimiques des matériaux à base d'amidon réticulé. Plus le degré de réticulation augmente, plus la réaction de réticulation devient hétérogène et plus l'échantillon est amorphe. En général, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la réticulation. Riauka (2006), et Delval et al. (2003) expliquent cette diminution des performances par le fait que les hauts niveaux de réticulation entraînent pour les billes de polymères, d'une part, des capacités de gonflement moins importantes, et d'autre part une diminution de l'accessibilité de la diffusion des polluants dans le réseau polymère.

La structure schématique d'un gel de CD réticulé par de l'épichlorhydrine (EPI) décrite dans la **Figure 42** et proposé par Crini et al. (1998) est acceptée par de nombreux auteurs.

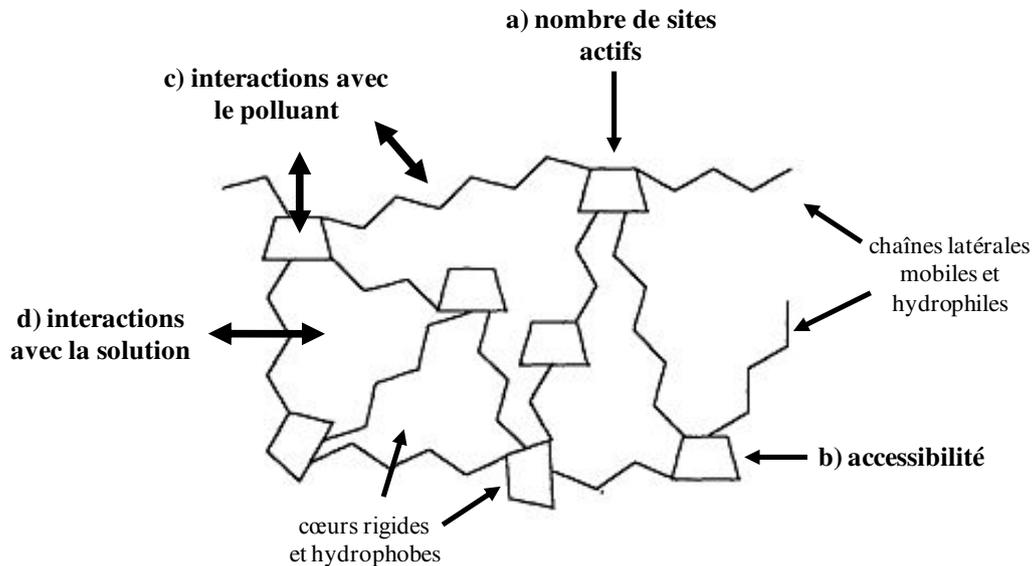


Figure 42 : Structure schématique d'un gel de cyclodextrine réticulé par de l'épichlorhydrine d'après Crini et al. (1998).

Dans un hydrogel réticulé, il existe deux zones bien distinctes : un cœur relativement réticulé et rigide, et une surface peu réticulée fortement mobile. Il existe également à la surface des longues chaînes de polymères hydroxylalkylés très mobiles dues à l'homopolymérisation de l'EPI. La capacité de l'hydrogel à interagir avec d'autres substances dépend essentiellement du nombre de sites actifs, de l'accessibilité de ces sites, et des interactions entre le gel et le polluant, et entre le gel et la solution (**Figure 42**). Des conclusions similaires ont été montrées pour les amidons réticulés par l'EPI (Crini et Badot, 2010 ; Yilmaz et al., 2010ab, 2007 ; Delval et al., 2004).

Notre état de l'art sur les CD réticulées a montré que, pour obtenir un matériau efficace d'un point de vue capacité d'adsorption à base de CD, il faut optimiser le nombre et l'accessibilité des sites actifs : plus la quantité de motifs CD est élevée et plus les capacités de décontamination des matériaux augmentent (Sancey et al., 2010a). Cependant, il y a débat sur ce point. Plus les sites actifs sont accessibles et mobiles, et plus les performances augmentent. L'accessibilité des sites actifs est fortement dépendante du taux de réticulation. Cette étape de réticulation influence également les propriétés de diffusion des hydrogels.

Enfin, les propriétés amphiphiles de ces matériaux expliquent également les résultats : le caractère hydrophile permet au gel d'interagir avec l'eau (meilleure hydratation, formation de liaisons hydrogène) et de gonfler (propriétés de diffusion améliorées), alors que son hydrophobicité permet d'attirer les colorants hydrophobes.

Les deux facteurs importants qui contrôlent les performances d'un matériau à base de CDs réticulées sont son caractère amphotère et son degré de réticulation. Les polymères réticulés possèdent une remarquable capacité de gonflement dans l'eau, et par conséquent, leurs réseaux macromoléculaires sont suffisamment étendus pour permettre la diffusion rapide des molécules de polluants adsorbées.

Crini et al. (1999, 1998), Romo et al. (2008, 2006), Vélaz et al. (2007), et Sainz-Rozas et al. (2005) ont démontré qu'il est possible d'induire des modifications structurales dans les réseaux d'hydrogels et d'obtenir des matériaux avec différents taux de CDs en faisant varier les conditions expérimentales de la réaction de réticulation (quantité de réactifs utilisés, rapport molaire CD/EPI, concentration de la soude, température, temps de réaction). En général, une augmentation de la température favorise un haut degré de gonflement, et donc une meilleure adsorption.

Les polysaccharides (amidon, cyclodextrines) réticulés peuvent être utilisés en tant que systèmes adsorbants et de nombreuses applications environnementales existent dans la littérature. Les revues de Sancey et al. (2010a), Crini et Badot (2010), Crini et Morcellet (2002), et Mocanu et al. (2001) peuvent être consultées sur le sujet. Les **Tableaux 32** et **33** montrent respectivement des exemples de capacité d'adsorption rapportés dans la littérature pour des matériaux à base d'amidon et de cyclodextrines pour différents polluants.

Polluant	Amidon	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Référence
acid black 1	fonctionnalisé	999	Cheng et al. (2009a)
bleu de méthylène	réticulé	666,57	Yang et al. (2010)
bleu de méthylène	réticulé et cationique	2,07	Datskevich et al. (2010)
acid red 151	cationique	613	Riauuka (2006)
methyl violet	amphotérique	333	Xu et al. (2006b)
acid blue 25	cationique	322	Renault et al. (2008)
solophenyl yellow	cationique	313	Badot et al. (2007)
acid orange 7	fonctionnalisé	293,2	Cheng et al. (2011)
acid blue 25	cationique	249	Delval et al. (2003)
safranine T	fonctionnalisé	204	Güçlü et al. (2007)
acid green 25	cationique	151	Crini (2006)
acid yellow G	amphotérique	149	Wang et al. (2006)
direct blue 80	amphotérique	77	Badot et al. (2007)
brilliant violet 5R	amphotérique	57	Crini et al. (2008)
toluidine blue	réticulé	26,56	Guo et al. (2011)
basic violet 7	fonctionnalisé	8	Abdel-Aal et al. (2006)
aniline	réticulé	167,47	Guo et al. (2009)
trichlorobenzène	nanoparticules	101,43	Alila et al. (2011)
xylène	nanoparticules	94,48	Alila et al. (2011)
nitrobenzène	nanoparticules	56,62	Alila et al. (2011)
dichlorobenzène	nanoparticules	49,98	Alila et al. (2011)
chlorobenzène	nanoparticules	17,32	Alila et al. (2011)
éthanol	composite (silice)	59,9	Liu et al. (2010)
éthanol		2,61	Liu et al. (2010)
Al ³⁺		99	Choksi et Joshi (2007)
Ni ²⁺		96	Choksi et Joshi (2007)
Cu ²⁺	réticulé	144,08	Kuillin et al. (2006)
Cu ²⁺	réticulé et fonctionnalisé	133	Zhang et Chen. (2002)
Cu ²⁺	fonctionnalisé	128,26	Chauhan et al. (2010)
Cu ²⁺	réticulé	100	Guo et al. (2006)
Cu ²⁺	réticulé	60,32	Yin et al. (2008)
Cu ²⁺	réticulé	29,4	Dong et al. (2010)
Cu ²⁺	fonctionnalisé	43,56	Xie et al. (2011)
Cu ²⁺	granule	2,75	Szymonska et al. (2008)
Cr(VI)	réticulé et cationique	97,08	Xu et al. (2004)
Cr(VI)	cationique	12,3	Baek et al. (2007)
Zn ²⁺	fonctionnalisé	116	Singh et Maurya (2010)
Cr(VI)	réticulé	35,71	Xing al. (2006)
Cr(VI)	réticulé	33,9	Klimaviciute et al. (2009)
Cr(VI)	réticulé	12,5	Dong et al. (2010)
Cr(VI)	réticulé	10,94	Cheng et al. (2009b)
Pb ²⁺	réticulé	21,05	Kuillin et al. (2006)
Pb ²⁺	réticulé	416	Guo et al. (2005)
Pb ²⁺	réticulé et fonctionnalisé	433	Zhang et Chen. (2002)
Pb ²⁺	fonctionnalisé	248,6	Xie et al. (2010)
Pb ²⁺	réticulé et amphotérique	156,25	Xu et al. (2005)
Pb ²⁺	fonctionnalisé	51,8	Güçlü et al. (2009)
Zn ²⁺	réticulé et amphotérique	42,74	Cao et al. (2003)
Cd ²⁺	fonctionnalisé	54	Xie et al. (2011)
Cd ²⁺	phosphorylé	25,2	Igura et Okazaki (2010)

Tableau 32 : Exemples de valeurs de capacité d'adsorption (q_{\max} en mg g⁻¹) rapportés dans la littérature pour des matériaux à base d'amidon pour différents polluants.

Cyclodextrine	Polluant	q _{max} (mg g ⁻¹)	Référence
	toluène	0,294	Blach et al. (2008)
réticulée	evans blue	10174	Yilmaz et al. (2010a)
réticulée	chicago sky blue	12002	Yilmaz et al. (2010a)
réticulée	bleu de méthylène	105	Zhao et al. (2009b)
réticulée	congo red	36	Yilmaz et Yilmaz, (2007)
réticulée	acid Blue 25	88	Crini (2003)
réticulée	phénolphtaléine	298,2	Mohamed et al. (2011)
réticulée	2,4-dichlorophénol	26,08	Li et al. (2010)
réticulée	4-nitrophénol	222,6	Mohamed et al. (2011)
réticulée	4-nitrophénol	112,6	Pratt et al. (2010)
réticulée	4-nitrophénol	41,11	Li et al. (2009)
réticulée	4-nitrophénol	2,07	Flores et al. (2005)
réticulée	4-chlorophénol	24,4	Li et al. (2009)
réticulée	4-chlorophénol	74,25	Li et al. (2009)
réticulée	4-chlorophénol	10,47	Flores et al. (2005)
réticulée	phénol	131,5	Li et al. (2009)
réticulée	phénol	13,8	Zhao et al. (2009b)
réticulée	aniline	0,104	Zhao et al. (2009c)
réticulée	aniline	4,4	Zhao et al. (2009a)
réticulée	1-naphthylamine	0,184	Zhao et al. (2009c)
réticulée	acide naphthalique	39,5	Mohamed et al. (2008)
réticulée	colate de sodium	129,3	Baille et al. (2000)
réticulée	diclofénac	106	Rodriguez-Tenreiro et al.(2006)
réticulée	4-méthylphénol	2,96	Flores et al. (2005)
réticulée	bisphénol	84	Kitaoka et Hayashi (2002)
réticulée	Pb ²⁺	263,2	Ducoroy et al. (2008)
réticulée	Cd ²⁺	107,5	Ducoroy et al. 2008
réticulée	Zn ²⁺	82,6	Ducoroy et al. (2008)
réticulée	Cu ²⁺	48,6	Berto et al. (2007)
réticulée	Cd ²⁺	22,6	Berto et al. (2007)
fonctionnalisée	Pb ²⁺	135,69	Li et al. (2007)
fonctionnalisée	Cd ²⁺	92,85	Li et al. (2007)
fonctionnalisée	p-nitrophénol	84,7	Willai et al. (2008)
fonctionnalisée	p-nitrophénol	50,96	Bibby et Mercier (2002)
fonctionnalisée	p-nitroaniline	26,23	Bibby et Mercier (2002)
fonctionnalisée	m-nitrophénol	38,94	Bibby et Mercier (2002)
fonctionnalisée	p-chlorophénol	23,14	Bibby et Mercier (2002)
fonctionnalisée	phénol	14,11	Bibby et Mercier (2002)
fonctionnalisée	Pb ²⁺	42	Willai et al. (2008)
fibres fonctionnalisées	Cu ²⁺	6,24	Xia et Wan (2008)
fibres fonctionnalisées	Pb ²⁺	58,8	Ducoroy et al. (2008)
fibres fonctionnalisées	Cd ²⁺	21,3	Ducoroy et al. (2008)
fibres fonctionnalisées	Ni ²⁺	16,7	Ducoroy et al. (2008)
composites	2,4-didichlorophénol	71	Pan et al. (2011)
composites	2,6-didichlorophénol	60,74	Pan et al. (2011)
composites (chitosane)	bisphénol	139	Aoki et al. (2004)
composites (chitosane)	4-nonylphénol	45	Aoki et al. (2004)
nanosphères	toluène	0,7	Baruch-Teblum et al. (2010)
nanosphères	phénol	2,5	Baruch-Teblum et al. (2010)
nanoparticules	bleu de méthylène	277,8	Badruddoza et al. (2010)
nanoparticules	Cu ²⁺	47,2	Badruddoza et al. 2011

Tableau 33 : Exemples de valeurs de capacité d'adsorption (q_{max} en mg g⁻¹) rapportés dans la littérature pour des matériaux à base de cyclodextrines réticulées pour différents polluants.

Simkovic et al. (Simkovic, 1996 ; Simkovic et al., 1996 ; Simkovic et Jakab, 2001) ont préparé des amidons cationiques pouvant être utilisés comme résines échangeuses d'ions pour la complexation de colorants. Les capacités d'adsorption obtenues sont importantes et dépendent à la fois des sites actifs cationiques et du taux de réticulation du réseau. De même, Klimaviciute et al. (2007) ont montré que la cationisation de l'amidon dans des conditions expérimentales maîtrisées permet d'obtenir d'excellents adsorbants de colorants. Ils ont noté, en particulier, l'importance de la distribution des sites cationiques sur les chaînes macromoléculaires réticulées. Xu et al. (2006a, 2004) ont rapporté de fortes capacités d'adsorption obtenues à partir d'amidons cationiques. Ils ont mis en évidence le rôle des sites ioniques dans les performances des matériaux (adsorption localisée et homogène).

Rashmawi et al. (2008) ont démontré que les CDs réticulées sont capables d'enlever des molécules responsables d'odeurs ou de goûts indésirables, et ce d'une manière plus efficace que les charbons actifs. Li et al. (2009) ont montré que ces matériaux présentent une forte affinité pour le polluant 4-chlorophénol. Les cinétiques obtenues sont rapides (150 min pour atteindre l'équilibre) et l'adsorption est indépendante du pH de la solution. Yilmaz et al. (2010ab, 2007), Sun et al. (2009), et Bhaskar et al. (2004) suggèrent l'utilisation des gels réticulés de CDs à la place des charbons pour complexer des molécules aromatiques et des colorants. Janus et al. (2003) ont proposé de greffer sur les molécules de CDs des groupements vinyliques afin d'obtenir des monomères très réactifs, qui une fois copolymérisés donnent des nouveaux adsorbants à base de CDs. La méthode permet d'obtenir des particules sphériques poreuses mais avec des taux en CDs inférieurs à ceux obtenus par réticulation par de l'EPI. L'intérêt de ces filtres réside principalement dans les propriétés de mobilité des molécules de CDs qui permettent d'obtenir d'excellents résultats en termes de capacité d'adsorption.

Il faut noter que tous les résultats en terme de capacité d'adsorption décrits dans la littérature sont certes relativement importants, mais fortement dépendants des conditions expérimentales (pH, température). La modification chimique des amidons a, en effet, un inconvénient important à souligner : la présence de ligands ioniques rend les matériaux pH-dépendants.

Pour palier cet inconvénient, différents auteurs proposent soit d'utiliser des amidons amphotères obtenus par un double greffage, anionique et cationique, soit d'utiliser d'autres agents réticulants (Gimbert et al., 2008 ; Renault et al., 2008 ; Xu et al., 2006a, 2004 ; Wang et al., 2006 ; Klimaviciute, 2004). Il y a évidemment d'autres inconvénients à utiliser ces adsorbants à base de polysaccharide. Par exemple, la variabilité dans les caractéristiques des polymères (problème de granulométrie et de distribution de taille, peu de porosité, surface spécifique faible), le manque de reproductibilité, la nécessité à recourir à différentes fonctionnalisations chimiques pour optimiser les adsorbants (ce qui est également des charbons), et les problèmes de limitation hydrodynamique (problème de gonflement dans la solution) lorsqu'ils sont utilisés dans des réacteurs à colonne, expliquent pourquoi il est difficile de transférer les procédés à l'échelle industrielle.

Notre équipe s'intéresse également depuis plus de 15 ans à la synthèse, la caractérisation spectroscopique et les applications environnementales de systèmes adsorbants à base d'amidon ou de cyclodextrines. Plusieurs bio-adsorbants réticulés de type hydrogel ont ainsi été proposés pour la complexation des polluants environnementaux comme les molécules de colorants ou les aromatiques. L'équipe a montré que, par des mesures de relaxation RMN, le cœur de matériaux à base de CDs, constitué d'unités glucoses réticulées, est rigide et hydrophobe, alors qu'à la surface des polymères, des longues chaînes hydroxyalkyles mobiles confèrent au matériau des propriétés hydrophiles. Crini et al. (2002, 1999, 1998). Ces adsorbants sont amphiphiles, et présentent à la fois une affinité pour l'eau (possibilité de liaisons hydrogène, propriétés d'hydratation et de gonflement) et pour les solutés organiques hydrophobes (due à la présence des cavités apolaires des CDs). Ces gels de CDs sont efficaces pour adsorber des colorants de types acides, réactifs et directs. Cependant, ils ne permettent pas d'adsorber les colorants cationiques (ou basiques) et les résultats dépendent fortement du pH (Crini, 2003). La chimie de surface des CDs réticulées peut également être modifiée en utilisant les mêmes ligands ioniques représentés dans la **Figure 39**. Comme pour les amidons modifiés, la charge introduite entraîne une dépendance vis-à-vis du pH. L'équipe a également étudié la structure et les propriétés d'amidons réticulés par de l'EPI (Delval et al., 2005, 2004, 2003).

Par des mesures spectroscopiques de RMN à l'état solide, il a été démontré que la réticulation aboutit à la formation de différentes zones, amorphes et cristallines, dans les structures des gels, fonction du taux de réticulation. Quelque soit ce taux de réticulation, la comparaison des spectres et des temps de relaxation a montré que les structures sont hétérogènes et possèdent différentes zones ayant des propriétés de mobilité différentes. On retrouve la structure décrite dans la **Figure 42** (un cœur rigide et une surface peu réticulée fortement mobile et porteuse de longues chaînes de polymères). Les propriétés de diffusion des matériaux, et donc leurs propriétés de rétention, dépendent fortement de la quantité d'EPI introduite lors de la synthèse et de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Une trop forte augmentation de la réticulation entraîne une diminution des quantités de polluants adsorbés (Delval et al., 2005). Ceci peut s'expliquer par une forte augmentation des connectivités entre les chaînes de polymères, d'où une diminution de leur flexibilité et mobilité, et de leurs propriétés de gonflement (moins bonne hydratation du réseau), entraînant une moins bonne accessibilité du réseau (le polluant a du mal à diffuser à l'intérieur du réseau). Par ailleurs, les études ont montré que l'introduction de nouvelles liaisons dues à l'agent réticulant affecte fortement l'hydrophobicité du polymère. Les cinétiques d'adsorption sont également fortement dépendantes de la réticulation. Le taux de réticulation est donc un paramètre à maîtriser. Les amidons ont été également réticulés en présence d'une solution d'ammoniaque afin de préparer des amidons cationiques. Ces adsorbants se sont révélés être d'excellents systèmes complexants pour décolorer des eaux issues de la filière papetière et textile, plus intéressants que les systèmes conventionnels à base de charbon. Plusieurs types de colorants (acides, réactifs...) ont pu être complexés avec efficacité. La comparaison entre les deux systèmes (amidon réticulé et CD réticulé) a permis de démontrer le rôle de la molécule de cyclodextrine et de sa capacité à former des complexes d'inclusion qui permettent d'augmenter les capacités d'adsorption de ces hydrogels.

Récemment, **le laboratoire a breveté un nouveau bio-adsorbant innovant** à base d'un coproduit agroalimentaire enrichi en amidon (Crini, 2006). Ce matériau est efficace pour adsorber les colorants et les molécules organiques présents dans des effluents textiles ou de papeteries (Renault et al., 2008 ; Gimbert et al., 2008). Afin d'élargir le champ d'application de ce nouveau matériau, nous nous sommes intéressés dans ce travail de thèse à étudier son comportement vis-à-vis d'ETM présents dans des effluents de traitement de surfaces.

SECTION II :
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

PARTIE 5 : MATÉRIELS & MÉTHODES

Cette partie est consacrée à la description des produits, des techniques expérimentales et des paramètres de l'eau utilisés.

CHAPITRE 1 : PRODUITS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉS

1. PRODUITS

1.1. BIO-ADSORBANTS

Le laboratoire a récemment breveté un nouveau procédé de préparation de matériaux amphotères de type hydrogel à base d'amidon (Crini, 2006). Ces matériaux sont obtenus à partir d'une farine de blé fournie par l'entreprise Sauvin (Patornay, Jura) ou de béta-cyclodextrines, molécules commerciales fournies par la société Roquette Frères (Lestrem, Nord). La farine de blé est un sous-produit agricole enrichi en amidon mais déprotéinée qui peine à trouver des débouchés autre que l'alimentation animale. Tous les autres produits chimiques proviennent de la société Fisher Scientific Bioblock (Ilkirch, Alsace).

Les matériaux sont préparés en deux grandes étapes (Crini, 2006) : la première étape consiste à réticuler les chaînes macromoléculaires d'amidon ou les molécules de CD en milieu basique par le réactif époxy 1,4-butanediol-diglycidyléther (BUDGE) en présence d'ammoniaque et en présence de chlorure de 2,3-époxy-propyltriméthylammonium (EPTAC) ; dans une seconde étape, l'adsorbant réticulé subit une étape de carboxyméthylation par de l'acide chloroacétique.

La **Figure 43** décrit les réactions de réticulation et de fonctionnalisation réalisées sur l'amidon (Crini, 2006). Les principales caractéristiques des deux systèmes adsorbants utilisés (SM pour l'amidon et SDM pour la béta-cyclodextrine) dans ce travail de thèse sont décrites dans le **Tableau 34**.

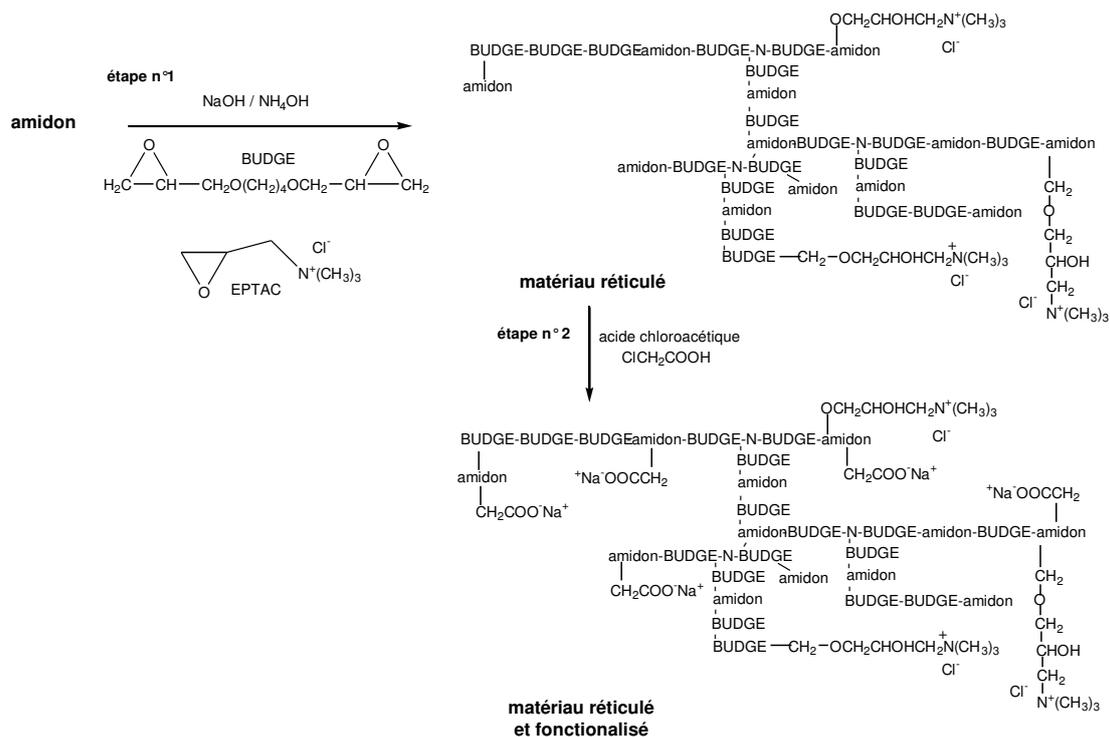


Figure 43 : Synthèse d'un matériau réticulé et fonctionnalisé à base d'amidon.

	Amidon	Cyclodextrine
Code	SM	CDM
Fournisseur	Sauvin à Patornay	Roquettes à Lestrem
Taille des particules	150-250 μm	150-250 μm
Surface spécifique BET	70 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	2,4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Degré de substitution en groupements carboxyméthyles	0,20	0,22
% d'azote	4	4

Tableau 34 : Caractéristiques des deux matériaux à base d'amidon (gel d'amidon et gel de cyclodextrine) utilisés dans notre étude (Crini, 2006).

En fonction des conditions expérimentales utilisées dans la synthèse des matériaux, il est possible d'obtenir des matériaux avec des caractéristiques chimiques variées (Crini, 2006). Cependant, des études préliminaires ont montré que les matériaux décrits dans le **Tableau 34** présentaient les plus fortes capacités d'adsorption vis-à-vis de molécules polluantes présentes dans des rejets papetiers et textile, raisons pour lesquelles nous les avons choisis dans cette étude pour traiter les rejets de TS (Gimbert et al., 2008 ; Renault et al., 2008).

1.2. CHARBON ACTIF

Deux **charbons actifs commercialisés** sous forme de poudre ont été retenus : un charbon utilisé pour l'enlèvement des polluants, dont les métaux et la DCO, et un charbon spécifique pour l'enlèvement de la DCO. Ces charbons, fournis la société Asseau (Belgique), sont fréquemment utilisés dans les études de séparation de polluants (Oliveira et Franca, 2008 ; Dabrowski, 2005). Ils sont préparés à partir de la même matière première (bois de pin) mais ont subi des traitements différents pour acquérir les propriétés décrites dans le **Tableau 35**. Avant leur utilisation, les matériaux carbonés ont été lavés plusieurs fois à l'eau distillée chaude et séchés à 110 °C pendant 24 h (Adam et al., 2007).

	Charbon n° 1	Charbon n° 2
Code	CA1	CA2
Fournisseur	Asseau SA, Belgique	Asseau SA, Belgique
Taille des particules	~ 40 µm	~ 40 µm
Surface spécifique BET	1050 m ² g ⁻¹	1050 m ² g ⁻¹
Matière première	bois de pin	bois de pin
Activation	-	physique
Application	enlèvement de DCO	enlèvement de DCO et de métaux
Caractère	neutre	basique
C en %	97,35	84,2
H en %	0,56	1
N en %	0,32	0,6
O en %	1,77	-

Tableau 35 : Caractéristiques des charbons actifs utilisés dans notre étude (données fournisseurs).

1.3. RÉSINES ORGANIQUES

Quatre **résines commerciales** sous forme de billes ont été retenues (fournisseur : société Afig-Foessel, Habsheim, France) : une résine cationique forte, une résine anionique forte, une résine anionique faible et une résine chélatante spécifique pour l'enlèvement du Cu et du Ni (**Tableau 36**). Ces résines ont fait l'objet de nombreuses études (Crini et Badot, 2010).

	Résine anionique faible	Résine anionique forte	Résine cationique forte	Résine chélatante
Code	IRA96	IRA402Cl	IR120H	TP207
Fournisseur	Afig-Foessel, France	Afig-Foessel, France	Afig-Foessel, France	Afig-Foessel, France
Taille des billes	550 - 750 μm	600 - 750 μm	620 - 830 μm	0,4 - 1,25 mm
Matrice / Squelette	styrène divinylbenzène	styrène divinylbenzène	styrène divinylbenzène	polystyrène réticulé
Structure	-	-	-	macroporeuse
Groupes fonctionnels	amine tertiaire	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	sulfonates	acide iminodiacétique
Forme ionique	OH	Cl^-	H^+	Na^+
Capacité totale	$> 1,25 \text{ méq L}^{-1}$	$> 1,2 \text{ méq L}^{-1}$	$1,8 \text{ méq L}^{-1}$	$2,2 \text{ méq L}^{-1}$

Tableau 36 : Caractéristiques des résines utilisées dans notre étude (données fournisseurs).

1.4. REJETS INDUSTRIELS

Les **rejets industriels** ont été fournis par 4 sociétés de traitement de surfaces de la région de Franche-Comté : Zindel Industrie à Devecey dans le Doubs, Electrolyse Abbaye d'Acey à Vitreux dans le Jura, Silac Industrie à Champlitte en Haute-Saône, et Cœur d'or à Maîche dans le Doubs. Ce sont des eaux issues des stations de décontamination (précédemment décrites dans les **Figures 20** et **21**). Tous les industriels utilisent le même traitement physico-chimique en continu qui consiste à épurer les différents effluents au fur et à mesure de leur production et à les rejeter à débit permanent. Les débits d'entrée en eaux usées contaminées et de sortie en eau épurée dans les stations sont comparables, entre 5 et 8 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$. Tous les rejets utilisés dans nos études sont représentatifs de l'autocontrôle journalier effectué par les industriels dans le cadre de la réglementation en vigueur sur chaque site. Chaque rejet a été caractérisé d'un point de vue analytique.

1.5. MATÉRIEL VÉGÉTAL POUR LES TESTS ÉCOTOXICOLOGIQUES

Les graines de **Lactuca sativa** ont été fournies par la société Rajk Wan (Pays-Bas), avec l'assurance d'un patrimoine génétique identique pour chacune. La laitue étant une plante autogame (les graines proviennent d'autofécondation), les variétés sont génétiquement homogènes. Néanmoins, les graines de laitues vendues au grand public sont généralement des mélanges de lots aux patrimoines génétiques différents. Afin de s'affranchir de telles variations, il a été choisi de travailler avec des semences dites professionnelles utilisées par les cultivateurs, et de disposer ainsi de véritables clones en quantités suffisantes pour toute la durée de l'étude. En outre, ce type de graines présente une résistance plus importante aux pathogènes que les graines de jardinerie. Une variété fixée de laitue feuille de chêne blonde assez rustique (variété kit are, année 2008) a donc été spécifiquement retenue.

2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1. MÉTHODE D'ANALYSE EN MODE CUVÉE DITE MÉTHODE BATCH

La **méthode en mode cuvée dite en batch** consiste à agiter, pendant une durée déterminée, une masse fixée d'adsorbant dans un volume donné d'une solution aqueuse de contaminant de concentration connue. Le protocole utilisé est le suivant : dans un tube à hémolyse, 100 mg de matériel adsorbant (charbon, résine ou bio-adsorbant) sont mis en contact avec 100 mL de rejet industriel dont la composition a été préalablement déterminée. La solution est placée sur un banc vibrant (Fisher Scientific Bioblock, Ilkirch, Alsace) puis agitée pendant un temps de 1 heure à température ambiante (22 ± 1 °C). Elle est alors filtrée ou centrifugée, et le surnageant analysé. La méthode en mode cuvée est une méthode de décontamination simple, facile à mettre en œuvre, et parfaitement reproductible, couramment utilisée en milieu industriel, et qui donne des résultats facilement interprétables. De plus, dans les systèmes en mode cuvée, les paramètres de la solution comme la masse d'adsorbant ou le temps de contact peuvent être ajustés et/ou contrôlés.

2.2. OXYDATION CHIMIQUE

Les expériences d'**oxydation chimique par l'ozone O_3** ont été réalisées dans un réacteur de 1 L sous agitation magnétique constante pour permettre une bonne homogénéisation d' O_3 dans la solution (**Figure 44**). L'ozone est produit à partir d'oxygène (compresseur) dans un ozoneur type LABO LOX ; il est mis à buller dans la solution à l'aide d'un diffuseur poreux. Le réacteur est équipé d'un pH-mètre et d'une sonde de température : ces paramètres sont mesurés en début et en fin de réaction. Une lampe à rayonnement UV peut-être incorporée dans le réacteur afin d'étudier le phénomène de photocatalyse. La régulation de la température du réacteur est assurée par un bain thermostaté : la température est maintenue entre 20 °C et 22 °C.

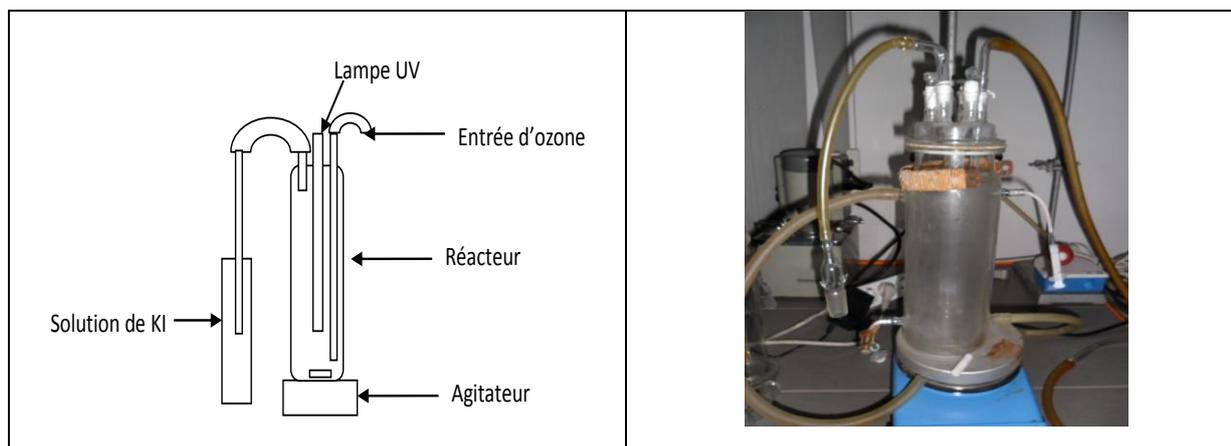


Figure 44 : Schéma illustrant le réacteur utilisé pour les expérimentations d'oxydation à gauche et photographie du réacteur à droite.

Afin de mettre en évidence la réaction chimique qui a lieu dans le réacteur et de déterminer la quantité d'ozone consommée, nous avons utilisé l'ion thiosulfate comme réducteur pour doser l'oxydant par une méthode dite indirecte impliquant l'iode comme intermédiaire. L'ozone oxyde I^- en I_3^- et la concentration des ions formés au cœur de la réaction est, en effet, déterminée par titrage par le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$. En présence d'iode, l'ion thiosulfate est oxydé quantitativement en ion tétrathionate selon la demi-réaction décrite ci-dessous. Ainsi, pour doser l'oxydant, on ajoute d'abord un excès indéterminé d'iodure de potassium à la solution légèrement acidifiée. La réduction de l'analyte produit alors une quantité d'iode qui lui est stœchiométriquement équivalente.

L'iode ainsi libérée est ensuite titrée par une solution étalon de thiosulfate. La réaction s'effectue en présence d'amidon : l'iode se combine avec ce polysaccharide et donne lieu à la formation d'un complexe bleu ; lorsque l'iode est réduit par le thiosulfate de sodium, la couleur bleue disparaît. Les réactions sont décrites ci-dessous :



2.3. MÉTHODE DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS À DOSER

La mesure des paramètres analytiques par photométrie nécessite un ajustement du pH par de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide sulfurique selon les gammes de pH définies dans le protocole de mesure de chaque élément à doser. Pour les échantillons mesurés par absorption atomique, les mesures ont été réalisées après acidification des solutions (acide nitrique à 65 %).

2.4. MÉTHODE DE MINÉRALISATION DE L'ESPÈCE VÉGÉTALE

Afin de déterminer les concentrations métalliques dans les végétaux *Lactuca sativa*, les échantillons ont été minéralisés. Cette **étape de minéralisation** consiste en une attaque avec un acide fort (HNO_3 à 65 %) en présence d'un oxydant (H_2O_2) à haute température sous pression (minéralisation micro-onde). Les conditions sont décrites dans le **Tableau 37**. Chaque minéralisat a été ensuite dosé en spectrométrie d'absorption atomique.

Échantillon	300 mg
HNO_3 (minéralisation)	6 mL
H_2O_2 (minéralisation)	2 mL
puis ajout H_2O	25 mL
Méthode	four micro-onde (Courtage Analyses Service, France)
Programme	150 °C 10 min, puissance 80 % 195 °C 20 min, puissance 92 % 100 °C 1 min, puissance 99 %

Tableau 37 : Protocole expérimental de minéralisation de l'espèce *Lactuca sativa*.

2.5. TEST DE GERMINATION

Le **test de germination** utilisé est conforme à la norme AFNOR X31 201. Il repose sur les travaux et les méthodes décrites par Greene et al. (1989). Le protocole vise à déterminer l'inhibition de la germination de *Lactuca sativa* dans des conditions contrôlées pendant une durée de 7 jours. Cette méthode présente l'avantage d'être simple, rapide et reproductible.

La mise en place du test de germination s'effectue en plusieurs étapes (**Figure 45**) :

- on dépose un disque de papier filtre au fond d'une boîte de pétri de 100 x 15 mm ;
- on dépose dans chacune des boîtes 15 graines de laitue ;
- on irrigue le papier filtre en ajoutant 4 mL de solution à tester ou d'eau distillée pour le témoin ;
- on dépose les boîtes à l'obscurité durant 7 jours, en les humidifiant par aspersion d'eau distillée tous les 2 jours ;
- on compte le nombre de graines germées après 7 jours de germination et on calcule le taux de germination.

Afin de valider le test, le pourcentage de germination attendu des semences témoins doit se situer entre 90 et 100 %. Pour le calcul du taux de germination selon l'équation ci-dessous, l'inhibition observée dans le groupe témoin a été soustraite des groupes tests.

$$\text{Taux de germination} = \frac{\% \text{ de germination témoins} - \% \text{ de germination test}}{\% \text{ de germination témoins}}$$



Figure 45 : Suivi d'un test de germination témoin : tests à J0 (à gauche), à J3 (au milieu) et à J7 (à droite).

2.6. TEST DE CROISSANCE

Le **test de croissance** AFNOR n° NF X 31-202 utilise comme matériel végétal l'espèce *Lactuca sativa*. La méthode consiste à déposer 5 graines de laitue préalablement germées dans un pot rempli de 250 mg de sable de Fontainebleau. Les plants sont ensuite cultivés 28 jours en conditions environnementales contrôlées, avec 16 h de lumière et 8 h d'obscurité, une température moyenne de 21 °C en journée et de 18 °C la nuit, et un taux d'humidité de 60 %. Ils sont arrosés tous les deux jours afin de maintenir le sol à 70 % de sa capacité au champ. L'arrosage se fait soit avec de l'eau Volvic® pour les témoins, soit avec les rejets industriels à tester. Les mesures de croissance réalisées sont la longueur, la masse fraîche et la masse sèche des plantules (conditions de séchage : 3 jours à 70 °C en étuve). L'effet inhibiteur des contaminants est établi en comparant les groupes tests aux groupes témoin.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES ET PARAMÈTRES ANALYTIQUES DE L'EAU

Nous avons utilisé différentes **techniques analytiques** (spectrales, séparatives) pour analyser la composition de nos effluents. Ces méthodes sont :

- la spectroscopie pour le dosage des paramètres de suivi et des polluants/pollutions par **photométrie-spectrophotométrie**, les dosages des métaux traces par spectrométrie d'**absorption atomique** ou AA, et l'identification de molécules organiques par **spectrométrie de masse** ou SM ;
- la potentiométrie pour le dosage du fluor par **ionométrie** ;
- la **chromatographie en phase gazeuse** ou CPG pour séparer les constituants d'un mélange.

1. PHOTOMÉTRIE

La **photométrie** a été utilisée pour mesurer les teneurs en polluants (ETM, nitrites, sels, fluorures, phénols, etc.) présents dans les rejets. C'est une technique spectrale, couramment utilisée dans les laboratoires accrédités et en milieu industriel, qui permet de déterminer la concentration de substances dissoutes dans les eaux en utilisant un appareil appelé photomètre ou spectrophotomètre, portable ou de laboratoire.

Pour ce faire, la substance est colorée au moyen de réactifs ou de kits prêts à l'emploi de manière à la rendre quantifiable. La coloration résulte de l'absorption de certaines parties du spectre de la lumière blanche. On réalise la mesure aux longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorption. Le degré d'absorption respectif de la lumière peut ensuite être converti en concentration, dans un domaine linéaire.

Nous avons utilisé le photomètre SpectroFlex 6100 de chez WTW France (Alès). Toutes les méthodes de mesure sont programmées dans l'appareil et les mesures se font sans aucun réglage particulier. La méthode est sélectionnée par le code barre des tubes ou de l'auto-sélecteur pour les mesures en cuves. Les domaines de mesures prennent en compte les différentes tailles de cuves possibles (10 à 50 mm). Les mesures par photométrie sont faciles, simples à mettre en œuvre et parfaitement reproductibles.

Cependant, lorsque les concentrations sont en dessous de la gamme de validité de chaque substance à doser, nous avons utilisé la **spectrométrie d'absorption atomique**.

2. PARAMÈTRES DE SUIVI

Les **paramètres dits de suivi** classiquement analysés lors des autocontrôles sont le pH, la température, la DCO et les MES. Dans nos études expérimentales, nous avons également mesuré la DBO₅, le COT, la turbidité et la conductivité des effluents.

Le **pH** a été mesuré en utilisant le pH-mètre portable WTW 340i (WTW France, Alès) avec compensation automatique de la température. Avant chaque mesure, un étalonnage systématique de l'appareil a été effectué (précision $\pm 0,01$).

La **température** en °C a été mesurée en utilisant une sonde portable EUTECH instruments (Fisher Bioblock, France).

La **demande chimique en oxygène ou DCO** et la **demande biochimique en oxygène sur 5 jours ou DBO₅** sont deux paramètres analytiques couramment utilisés pour caractériser une eau. La **DCO** correspond à la consommation en oxygène de la solution au cours d'une réaction d'oxydation permettant ainsi d'estimer sa charge polluante. Elle s'exprime en mg d'O₂ L⁻¹ et est égale à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder dans des conditions opératoires définies les matières organiques et minérales oxydables présentes dans un échantillon donné. Différents protocoles existent pour sa détermination. Nous avons utilisé la méthode par photométrie dite ST-DCO décrite dans la norme ISO 15705 (ISO, 2002), encore appelée micro-méthode ou méthode dite en tubes. Le principe de la réaction chimique est le suivant : l'oxydation est réalisée par le bichromate de potassium à chaud en milieu acide, un réactif ayant un fort pouvoir d'oxydation ; la DCO se définit alors comme la concentration d'O₂ équivalente à la quantité de bichromate consommée pour oxyder les éléments dissous et en suspension (substances organiques et minérales).

Le **Tableau 38** décrit les protocoles pour les trois gammes de mesures de la DCO. Le matériel utilisé est le système de mesure COD Vario d'Aqualytic (Dortmund, Allemagne) avec les réacteurs Eco8 de Velp Scientifica (Milan, Italie). Pour les échantillons à très faible DCO, la fidélité de la mesure est diminuée. En général, on estime que la limite de la méthode est de 30 mg L⁻¹ et en dessous de cette valeur, la mesure obtenue n'est donnée qu'à titre indicative.

Gamme de mesure en mg _{O2} L ⁻¹	Volume d'échantillon en mL	Incubation	Détection
0-150	2	2 h à 148 °C	photométrie
0-1500	2	2 h à 148 °C	photométrie
0-15000	0,2	2 h à 148 °C	photométrie

Tableau 38 : Protocole de mesure de la ST-DCO pour les trois gammes de mesures.

La **DBO** représente la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes pour oxyder 1 g de matière organique biodégradable (MOB) présente dans l'eau. Cette mesure est réalisée après 5 jours d'incubation à l'obscurité et à 20 °C. Le protocole expérimental consiste en la mesure de concentration initiale C₀ en O₂ dissous dans l'échantillon au moment du prélèvement et en la concentration C₅ en O₂ dissous après 5 jours d'incubation à l'obscurité et à 20°C. La DBO₅ est alors égale à C₀-C₅ et s'exprime en mg_{O2} L⁻¹. L'incubation se fait en présence éventuelle d'une solution de phosphate et d'allylthiol urée pour que l'azote et le phosphore ne soient pas des facteurs limitants du développement microbien. Une dilution peut s'avérer nécessaire dans le cas d'eaux à fortes DBO, car si celle-ci est trop élevée, l'oxygène dissous est consommé avant la fin de la période d'incubation. La dilution s'effectue en utilisant une solution saline saturée en oxygène. Nous avons utilisé la méthode dite de la respiration selon la norme NF EN 1899-2 qui mesure la consommation d'O₂ par chute de pression dans les fioles à l'aide d'un manomètre et en présence de KOH pour capter le CO₂ émis par la respiration (**Tableau 39**). Cette méthode est simple, reproductible et fiable (aucun problème de dilution) mais présente un temps d'incubation long (5 jours). Pour nos mesures, nous avons utilisé le système OxiDirect de chez Aqualytic (Dortmund, Allemagne) et une étuve thermostatée ET 618-4 (Aqualytic, Dortmund, Allemagne).

Gamme de mesure en $\text{mg}_{\text{O}_2} \text{L}^{-1}$	Volume d'échantillon en mL	Ajout de KOH dans la fiole
4 - 40	428	1 goutte
40 - 80	360	2 gouttes
80 - 200	244	2 gouttes
200 - 400	157	4 gouttes
400 - 800	94	4 gouttes
800 - 2000	56	4 gouttes
2000 - 4000	21,7	5 gouttes

Tableau 39 : Protocole de mesure de la DBO_5 (autres conditions : température de l'échantillon au démarrage de la mesure = 15-21 °C ; température d'incubation = 20 °C).

La matière organique peut être dosée à l'aide d'un COT-mètre. On distingue le **carbone organique total** ou **COT**, le carbone total ou CT et le carbone inorganique total ou CIT qui correspond aux carbonates. La mesure COT est plus fiable que la DCO bien que plus contraignante et plus coûteuse. Le COT dans nos effluents a été mesuré dans un laboratoire accrédité COFRAC ou dans notre laboratoire par photométrie en utilisant des tubes tests de chez WTW France (Alès). Le domaine de mesure des tubes est compris entre 5 et 80 mg L^{-1} .

Les **matières en suspension** ou **MES** permettent de connaître la quantité de matières particulaires, organiques et/ou minérales, présentes dans une solution. L'analyse (norme AFNOR NF EN 872) est simple mais longue. Elle consiste à mesurer la quantité de matière solide dans la solution après filtration sur une membrane de masse initiale connue (M_i). Après filtration, la membrane est séchée à l'étuve pendant 2 h à 100 °C puis elle est à nouveau pesée (masse finale M_f). La différence des masses ($M_f - M_i$) donne alors le taux de MES exprimé en mg L^{-1} .

La **turbidité** est la mesure de l'effet de diffusion de la lumière produit par des particules présentes dans une solution, et non pas une mesure de la quantité de ces particules. Plus l'eau est trouble, plus elle diffuse la lumière et plus la turbidité est élevée. La turbidité est non seulement un indicateur de la salubrité de l'eau potable, mais également un outil utile d'évaluation du rendement des procédés de traitement de l'eau. C'est également un facteur écologique important qui peut être indicateur d'efflorescence planctonique et de dystrophie. Une turbidité élevée diminuera la quantité d'énergie lumineuse arrivant dans la masse d'eau. Cette diminution d'énergie peut alors mener à une diminution de la production primaire et donc à une fragilisation des réseaux trophiques.

Contrairement à la mesure des MES, la mesure de la turbidité est simple à mettre en œuvre, reproductible, et surtout rapide et peu coûteuse. Nous avons mesuré la turbidité par néphélométrie en utilisant un appareil appelé turbidimètre (turbidimètre Turb 430 IR de chez WTW, Weilheim, Allemagne). Elle se mesure en unités de turbidité néphélométriques : généralement, on utilise NTU pour Nephelometric Turbidity Unit. Le **Tableau 40** décrit les protocoles de mesures pour les MES et la turbidité.

Protocole	MES	Turbidité
Prise d'essai	50 mL	20 mL
Séchage	2 h	-
Principe de mesure	pesée avant et après	néphélométrie
Filtration	sur fibre de verre	-
Temps total de mesure	temps de filtration + temps de séchage	quelques secondes

Tableau 40 : Protocoles de mesure des MES et de la turbidité.

L'ensemble des électrolytes présents dans une solution conditionne sa conductivité électrique et traduit ainsi sa minéralisation totale. La **conductivité électrique** traduit la capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant électrique. Par exemple, une eau douce (faiblement calcaire) accusera une conductivité basse ; au contraire, une eau dite dure (fortement calcaire) affichera une conductivité élevée. Plus la concentration en solutés dissous sera importante, plus la conductivité sera élevée. La conductivité donne également une information sur la quantité de cations (calcium, potassium, magnésium, etc.) et anions (chlorures, sulfates, phosphates, nitrates, etc.) contenus dans une solution. On admet que la conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$) correspond approximativement à la salinité (en mg L^{-1}). Le rapport entre conductivité et concentration ionique s'exprime par approximation sachant que $2 \mu\text{S cm}^{-1} = 1 \text{mg L}^{-1}$. La mesure de conductivité est dépendante de la température. La mesure de la conductivité a été réalisée par une mesure de résistance en utilisant un conductimètre portable de chez WTW France (modèle Cond 340i, Alès) qui possède un système de correction automatique de température (précision $\pm 1 \mu\text{S cm}^{-1}$). Les mesures ont été faites après un étalonnage systématique de l'appareil.

3. DOSAGE DES POLLUANTS

3.1. MESURE EN ETM

Les concentrations des métaux (Cu, Ni, Ag, Sn, Al, Fe, Zn, Cr, Pb et Cd) sont mesurées par **photométrie** ou par **spectrométrie d'absorption atomique** (SAA). Le choix de la méthode est fonction de l'élément à doser et de sa concentration supposée. Le **Tableau 41** indique les limites de détection des différents polluants pour chacune des méthodes de dosage utilisées.

Paramètre	SAA flamme	SAA four	Photométrie
Cu²⁺	0,10	nd	0,02
Ni²⁺	0,08	0,002	0,1
Ag²⁺	-	-	0,025
Sn²⁺	-	-	0,1
Zn²⁺	0,02	nd	0,025
Fe²⁺	0,11	nd	0,05
Cr_{tot}	0,15	0,001	0,05
Al³⁺	-	-	0,02
Cd²⁺	-	0,005	0,002
Pb²⁺	-	0,003	0,01

Tableau 41 : Limite de détection en mg L⁻¹ des différents polluants (nd indique non défini).

En photométrie, des solutions et kits standards sont utilisés pour étalonner ou mesurer les concentrations, soit directement dans le micro-tube, soit dans des cuves en utilisant des méthodes préprogrammées pour la lecture. Un matériel de référence certifié (eau ERM-CA011, LGC Promochem, Mosheim, France) permet de vérifier la validité des méthodes et mesures sur le photomètre Spectroflex. Les échantillons pour lesquels les valeurs de concentration sont relativement faibles ou inférieures aux limites de détection sont précisés en SAA. Le principe de la SAA est le suivant : une population d'atomes, générée par un atomiseur, est éclairée par un rayonnement lumineux de longueur d'onde spécifique de l'élément à doser (lampe à cathode creuse), d'intensité I_0 . Les atomes absorbent les photons, passent par un état excité et reviennent à leur état fondamental en réémettant des photons de même énergie que ceux absorbés mais d'intensité I , permettant de mesurer une absorbance (à partir de la loi de Beer Lambert) à une concentration donnée.

Il existe deux types d'atomiseurs :

1. flamme, on parle alors de **spectrométrie d'absorption atomique flamme** ou SAAF ;
2. four graphite pour la **spectrométrie d'absorption atomique électrothermique** ou SAAE.

En **SAAF**, la solution est aspirée puis nébulisée (formation d'un fin brouillard) avant d'arriver au brûleur air/acétylène générant une flamme à 2500 °K. Le Zn, Fe et Cu pour lesquels les concentrations sont de l'ordre du mg L⁻¹ ont été analysés par cette méthode. En **SAAE**, le brûleur est remplacé par un atomiseur à tube graphite, ouvert aux extrémités et percé au centre de la face latérale pour permettre l'introduction de l'échantillon qui subit le programme électrothermique suivant : séchage (T voisine de 200 °C), décomposition (T = 700 à 900 °C), atomisation (T = 2000 à 3000 °C). Le Cd, Pb, Ni et Cr pour lesquels les concentrations sont de l'ordre du µg L⁻¹ ont été dosés par cette méthode. Le Ni et le Cr ont été analysés en tube partitionné alors que le Cd et le Pb ont été dosés en tube avec plateforme intégrée. Nous avons eu recours à une ultra-lampe, permettant d'obtenir une meilleure sensibilité pour les analyses en Pb. Les appareils utilisés sont le modèle 240FS à correction deutérium pour la flamme et le modèle 240Z à correction Zeeman pour le four (Varian, Les Ulis, France). L'utilisation du matériel de référence certifié (eau ERM-CA011, LGC Promochem, Mosheim, France) permet également de vérifier la validité des méthodes et mesures.

3.2. DOSAGE DES FLUORURES

Le dosage des ions fluorures a été effectué par photométrie et/ou par **ionométrie**. Cette dernière méthode potentiométrique qui utilise une électrode spécifique des ions fluorures donne une mesure plus précise, et donc plus fiable. Le dosage ionométrique a été réalisé à l'aide d'un ionomètre constitué d'une électrode spécifique du fluor et d'une électrode de référence intégrée (ionomètre modèle portable pH/ION 340i de chez WTW France, Alès).

L'analyse est réalisée à pH 5,5 et en présence d'une solution tampon ISAB (Ionic Strength Adjustment Buffer) qui a pour objectif de fixer le pH. Nous avons utilisé la méthode dite par potentiométrie directe : on prépare de façon identique les solutions étalons par dilution en série d'une solution étalon concentrée (solution mère de 1000 mg de F⁻ par litre) ; on ajoute le tampon ionique ISAB à chaque solution étalon ainsi qu'aux échantillons à analyser ; le système est calibré et la mesure effectuée ; à partir d'une courbe d'étalonnage et des valeurs mesurées, on accède à la concentration désirée.

3.3. DOSAGE DES AUTRES ÉLÉMENTS MINÉRAUX

Le bore, les nitrites et les différents sels ont été analysés par photométrie à l'aide de kits prêts à l'emploi qui permet de rendre la substance facilement quantifiable. Les gammes de mesure pour le bore, les nitrites et les différents sels sont décrites dans le **Tableau 42**.

Polluant	Gamme de mesure (mg L⁻¹)
Bore	0,050 - 0,8
Nitrites	0,02 - 1
Chlorures	10 - 250
Sulfates	25 - 300
Nitrates	0,5 - 12,5

Tableau 42 : Gammes de mesures en mg L⁻¹ pour le bore, les nitrites et différents sels lors du dosage par photométrie.

3.4. ANALYSE DES SUBSTANCES ORGANIQUES

La **chromatographie en phase gazeuse** ou CPG permet de séparer sur une phase stationnaire ou colonne correctement les différents constituants d'un mélange. On parle de rétention sélective des solutés au travers de la colonne chromatographique. Cependant, il devient délicat de se livrer à une interprétation structurale permettant une identification certaine des composés. En effet, les paramètres déduits de la rétention sélective sont souvent lourds à manier et, dans la plupart des cas, peu reliés aux structures des molécules. Ce problème est résolu avec l'utilisation d'un **spectromètre de masse** (SM) en tant que détecteur chromatographique. On parle alors de la technique dite CPG-MS.

Pour identifier et doser les substances organiques présentes dans les rejets, nous avons utilisé la technique CPG gaz-solide couplé à un spectromètre de masse. Les études ont été réalisées à l'Institut PROTMED de Bucarest. L'appareil utilisé est Varian Instrument CP-3800 (Varian, France). La technique CPG gaz-solide utilise une phase stationnaire solide sur laquelle la rétention des molécules résulte d'une adsorption physique. L'échantillon liquide est agité et chauffé à 80 °C pendant 2 minutes par la méthode de tête dynamique (headspace) permettant l'extraction des composés volatiles. La partie gazeuse de l'échantillon est injectée au sommet d'une colonne (type CP-sil-5-CP) à l'aide d'une seringue à gaz de 205 µL de capacité, et munie d'un système de vanne ouverture/fermeture étanche. L'élution est assurée par un flux de gaz inerte (N₂) qui sert de phase mobile. Contrairement à la plupart des autres types de chromatographie, il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'analyte et la phase mobile : sa seule fonction est de transporter l'analyte dans la colonne. Le détecteur utilisé est un détecteur sélectif à capture d'électrons (ECD). Les températures sont les suivantes : 100 °C pour le four, 130 °C pour l'injecteur et de le détecteur. Le couplage avec un SM permet de déterminer les sous-produits résultants des différentes étapes d'oxydation (**Figure 46**).



Figure 46 : Illustration de la GC-MS utilisée (Institut PROTMED, Bucarest, Roumanie).

La spectrométrie SM est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires. L'association d'une méthode séparative comme la CPG et d'une méthode d'identification comme la SM permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nanogrammes de mélange). Le principe de la SM est le suivant : le composé organique est ionisé par un bombardement électronique ; l'ion obtenu (ion moléculaire) permet alors de déterminer la masse molaire du composé ; il peut y avoir également des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire aboutissant à des ions fragments caractéristiques ; ces derniers sont alors séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique/électrique, puis collectés par un détecteur ; l'ensemble des ions formés constitue alors un spectre de masse qui permet l'identification de la structure moléculaire du polluant étudié.

Cette technique CPG gaz-solide couplée à un spectromètre de masse a été utilisée pour analyser et mesurer le 1,2-dichlorobenzène. Les autres analyses des substances organiques (HAP, COV, etc.) ont été mesurées par un laboratoire accrédité COFRAC (Laboratoire Central d'Analyses Industrielles-LCDI, Noyon).

PARTIE 6 : RÉSULTATS D'ABATTEMENT CHIMIQUE SUITE À L'UTILISATION DE LA BIO-ADSORPTION COMME ÉTAPE INNOVANTE DE FINITION

Cette partie s'intéresse principalement à l'abattement chimique obtenu après adsorption. Elle est composée de trois chapitres : le premier décrit les charges polluantes présentes dans les différents rejets industriels ; le second chapitre présente les résultats des tests de bio-adsorption que nous avons réalisés sur les rejets et compare les différents types d'adsorbants ; le dernier décrit les résultats d'abattement chimique obtenus avant et après oxydation catalytique.

CHAPITRE 1 : CHARGES POLLUANTES PRÉSENTES DANS LES DIFFÉRENTS REJETS

L'objectif principal de ce premier chapitre est de déterminer les charges polluantes présentes dans les rejets de 4 unités de TS et d'identifier les substances susceptibles de poser problème. Nous commençons d'abord par décrire les résultats des analyses chimiques obtenues à partir d'un suivi journalier et nous présentons ensuite les flux de pollutions rejetés par chaque unité industrielle.

1. CARACTÉRISTIQUES DES REJETS DE TRAITEMENT DE SURFACES

Comme cela a été déjà signalé précédemment, les rejets aqueux de traitement de surfaces sont complexes car ils contiennent des polluants de nature variée. Le **Tableau 43** fournit les principales caractéristiques physico-chimiques des 4 rejets industriels. Ce tableau donne les valeurs minimales et maximales mesurées dans les rejets. Ces données montrent que les eaux de TS ont une composition quantitative et qualitative variable.

Paramètre	Électrolyse Abbaye d'Acey	Zindel	Silac	Cœur d'Or
pH (20 °C)	7,5 - 8,8 (8,3)	7,5 - 8,9 (8,3)	7,5 - 8,5 (7,8)	7,5 - 8,5 (7,9)
DCO	110 - 210 (155)	50 - 350 (138)	90 - 205 (130)	120 - 380 (202)
Zn	< 0,05 - 0,08	0,8 - 10 (5,7)	< 0,05	0,08 - 0,4 (0,16)
Ni	0,6 - 1,6 (0,88)	0,1 - 1 (0,6)	< 0,2	0,8 - 10 (2)
Cu	0,5 - 2,1 (1,1)	0,01- 0,3 (0,08)	< 0,2	0,8 - 3,5 (1,9)
Fe	0,05 - 0,50	0,2 - 1 (0,8)	0,1 - 0,8 (0,45)	0,1 - 0,8 (0,6)
Sn	0,1 - 0,5 (0,2)	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ag	0,06 - 0,4 (0,15)	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Al	0,05 - 1 (0,69)	< 0,05	0,5 - 6,2 (2,8)	0,1 - 0,8 (0,35)
Pb	< 0,001	< 0,001 - 0,01 (0,005)	< 0,001	< 0,001 - 0,01
Cd	< 0,005	< 0,005 - 0,01 (0,008)	< 0,005	< 0,005 - 0,01
Cr total	0,02 - 0,3 (0,15)	0,05 - 1 (0,3)	0,01 - 0,5 (0,15)	0,01 - 0,5 (0,1)
Cr(VI)	< 0,01- 0,08	< 0,01- 0,08	< 0,01- 0,08	< 0,01- 0,08
B	0,05 - 1 (0,35)	0,05 - 1 (0,3)	5 - 35 (21)	0,05 - 1 (0,4)
NO ₂	1 - 20 (11)	1 - 20 (15)	1 - 10 (6)	1 - 20 (12)
CN	< 0,02 - 0,3 (0,09)	< 0,02	< 0,02	< 0,02 - 0,5
MES	5 - 25 (11)	5 - 25 (8)	5 - 10 (7)	5 - 25 (12)
Hydrocarbures	< 0,1 - 0,6	0,1 - 0,6 (0,2)	< 0,2	< 0,2
F	0,1 - 1 (0,55)	0,5 - 5 (2)	10 - 60 (30)	-
P	0,1 - 1 (0,5)	0,1 - 1 (0,6)	-	-
AOX	0,5 - 5 (0,3)	-	-	-

Tableau 43 : Gammes des principaux paramètres (en mg L⁻¹) de l'eau de rejet pour les 4 sites industriels (valeurs des médianes indiquées entre parenthèse).

En réalité, la liste des polluants susceptibles de se retrouver dans les eaux de rejets des 4 filières est beaucoup plus large comme le montre les **Tableaux 44** et **45**.

Tous ces polluants ne sont pas suivis quotidiennement par les industriels, tant pour des raisons techniques qu'économiques. En effet, chaque industriel doit suivre une liste mensuelle restreinte de polluants, liste dictée par la réglementation.

	Zindel	Silac	Électrolyse Abbaye d'Acéy	Cœur d'Or
Paramètres globaux				
MES	x	x	x	x
DCO	x	x	x	x
Métaux				
aluminium et ses composés	x	x	x	
argent et ses composés			x	
arsenic et ses composés	x		x	
cadmium et ses composés	x			x
chrome (III) et ses composés	x	x	x	x
chrome (VI) et ses composés	x	x	x	x
cuivre et ses composés	x		x	x
étain et ses composés		x	x	
fer et ses composés	x	x	x	
mercure et ses composés			x	
nickel et ses composés	x		x	x
plomb et ses composés	x		x	x
titane et ses composés		x		
zinc et ses composés	x	x	x	x
Alkylphénols				
4-n-octylphénol				x
4-nonylphénol-diéthoxylate NP2OE		x		
4-nonylphénol-éthoxylate NP1OE		x		
octylphénol-éthoxylate OP1OE			x	
octylphénol-diéthoxylate OP2OE			x	
nonylphénols		x	x	x
Chlorobenzènes				
hexachlorobenzène	x			
1,2 dichlorobenzène	x		x	x
BTEX				
toluène			x	x
Composés organo-halogénés volatils				
trichloroéthylène				x
tétrachloroéthylène	x			
tétrachlorure de carbone	x			
dichlorométhane				x
chloroforme		x	x	x
HAP				
anthracène	x			
fluoranthène				x
naphtalène			x	
Organo-étains				
monobutylétain		x		
dibutylétain		x		
tributylétain		x		
Sels et autres composés				
cyanures libres ou aisément libérables	x		x	x
nitrites	x	x	x	x
fluorures	x	x	x	x
bromures	x			
carbonates	x	x	x	x
chlorures	x	x	x	x
phosphore	x	x	x	x
bore	x	x	x	x
calcium	x	x	x	x
magnésium	x	x	x	x
potassium	x	x	x	x
silicium	x	x	x	x
sodium	x	x	x	x
orthophosphates	x	x	x	x
sulfates	x	x	x	x
AOX	x	x	x	x
tributylphosphate	x	x		x

Tableau 44 : Liste des polluants présents dans les rejets des 4 entreprises de traitement de surfaces (la présence d'une croix signifie que le polluant est présent dans le rejet de l'entreprise).

5 paramètres de suivi	Unité	Rejet 1	Rejet 2	Rejet 3	Rejet 4	Rejet 5	Rejet 6
MES	mg L ⁻¹	5,1	6,4	4,6	12	7,4	8,5
DCO	mg L ⁻¹	178	140	145	155	175	180
DBO	mg L ⁻¹	36	25	18	22	30	19
conductivité	µS cm ⁻¹	4460	5200	4990	5550	5740	5010
pH (à 20 °C)	-	8,2	8,4	8,5	8,2	8,7	8,5
38 polluants	Unité	Rejet 1	Rejet 2	Rejet 3	Rejet 4	Rejet 5	Rejet 6
aluminium et ses composés	mg L ⁻¹	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,07	< 0,05	< 0,05
argent et ses composés	mg L ⁻¹	0,11	0,09	0,12	0,16	0,11	0,15
arsenic et ses composés	mg L ⁻¹	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
cadmium et ses composés	mg L ⁻¹	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
chrome (III) et ses composés	mg L ⁻¹	0,125	0,08	0,11	0,13	0,18	0,10
chrome (VI) et ses composés	mg L ⁻¹	0,027	< 0,01	0,019	0,022	0,02	0,017
cuivre et ses composés	mg L ⁻¹	0,462	0,31	0,37	0,47	0,71	0,55
étain et ses composés	mg L ⁻¹	0,129	0,110	0,09	0,100	0,12	0,17
fer et ses composés	mg L ⁻¹	0,05	0,08	0,13	0,180	0,08	0,115
mercure et ses composés	mg L ⁻¹	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
nickel et ses composés	mg L ⁻¹	0,465	0,23	0,27	0,31	0,34	0,33
plomb et ses composés	mg L ⁻¹	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
zinc et ses composés	mg L ⁻¹	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
CN libres ou aisément libérables	mg L ⁻¹	< 0,02	0,098	< 0,02	< 0,02	0,057	< 0,02
nitrites	mg L ⁻¹	46	10	40	25	13	2,62
fluorures	mg L ⁻¹	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
carbonates	mg L ⁻¹	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
chlorures	mg L ⁻¹	1200	2300	1500	1700	2500	2000
phosphore	mg L ⁻¹	0,435	0,173	0,33	0,147	0,107	0,133
bore	mg L ⁻¹	0,654	0,525	0,479	0,789	0,505	0,550
calcium	mg L ⁻¹	85,7	96,6	105	90,3	82,4	80,6
magnésium	mg L ⁻¹	2,06	1,28	2,33	1,55	1,88	2,01
potassium	mg L ⁻¹	81,2	168	123	99	103	110
silicium	mg L ⁻¹	2	2,99	3,12	1,89	2,5	2,45
sodium	mg L ⁻¹	729	1008	980	1100	689	890
orthophosphates	mg L ⁻¹	< 0,1	6,7	2,1	< 0,1	3,2	1,9
sulfates	mg L ⁻¹	270	290	250	330	260	300
4-n-octylphénol	µg L ⁻¹	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
4-nonylphénol-diéthoxylate	µg L ⁻¹	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
4-nonylphénol-éthoxylate	µg L ⁻¹	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
octylphénol-éthoxylate	µg L ⁻¹	1,9	0,5	< 0,1	0,16	0,55	0,64
octylphénol-diéthoxylate	µg L ⁻¹	2,8	3	< 0,1	0,88	1,4	0,95
nonylphénols	µg L ⁻¹	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,11	0,14	< 0,1
1,2 dichlorobenzène	µg L ⁻¹	170	120	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
chloroforme	µg L ⁻¹	40	9,1	62	17	33	40
naphtalène	µg L ⁻¹	< 0,01	0,069	0,11	0,24	0,12	0,088
AOX	mg L ⁻¹	440	780	670	530	5000	960
tributylphosphate	mg L ⁻¹	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,02

Tableau 45 : Exemple d'une liste « élargie » des polluants (43 substances suivies) retrouvés dans 6 rejets provenant d'Électrolyse Abbaye d'Acéy.

2. SUIVI ANALYTIQUE DES DIFFÉRENTS REJETS INDUSTRIELS

Le premier de nos objectifs a été de réaliser un suivi physico-chimique afin d'une part de suivre l'évolution de la composition des rejets dans le temps, et d'autre part de mieux comprendre le fonctionnement des stations de traitement. Cependant, il n'a pas été possible de suivre l'ensemble des polluants présents dans les rejets, et nous avons donc choisi dans chaque cas de suivre un nombre restreint de polluants. Notre choix a alors été dicté principalement par la problématique spécifique de pollution propre à chaque unité industrielle. D'autres critères ont également été pris en compte dans le choix des polluants comme leur présence journalière dans les rejets, les concentrations les plus élevées, le dépassement des valeurs normatives réglementaires, et leur (éco)toxicité intrinsèque.

Nous avons ainsi choisi de suivre les substances suivantes :

- zinc, nickel, cuivre et fer pour Zindel ;
- cuivre, nickel, argent et chrome pour Électrolyse Abbaye d'Accey ;
- fluor, aluminium, chrome et bore pour Silac ;
- cuivre, nickel, zinc et chrome pour Cœur d'Or ;
- et la DCO pour les 4 rejets industriels.

Les **Figures 47, 48, 49 et 50** montrent les variations des concentrations dans le temps des principaux contaminants présents dans les rejets des quatre entreprises. Tous les prélèvements sont représentatifs de leur journée d'activité. Les résultats de ces figures montrent que les quantités de polluants sont fortement variables, et ceci quelque soit le rejet. Par exemple, la **Figure 47** décrit les variations des concentrations pendant 88 jours des polluants zinc, nickel, cuivre et fer présents dans les rejets de Zindel. Leur principale problématique industrielle est la forte présence de zinc dans les rejets, avec des concentrations comprises entre 2,5 et 11,3 mg L⁻¹. Les concentrations de nickel, de fer et de cuivre sont comprises respectivement entre 0,87 et 0,23 mg L⁻¹, 2,3 et 0,32 mg L⁻¹ et 0,02 et 0,31 mg L⁻¹. Il y a donc une forte variabilité dans les résultats tant d'un point de vue quantitatif que qualitatif. Les valeurs réglementaires pour les substances suivies sont les suivantes : 4 mg L⁻¹ pour Zn, 2 mg L⁻¹ pour Ni, 5 mg L⁻¹ pour Fe et 2 mg L⁻¹ pour Cu. Excepté pour le zinc, les valeurs réglementaires sont respectées.

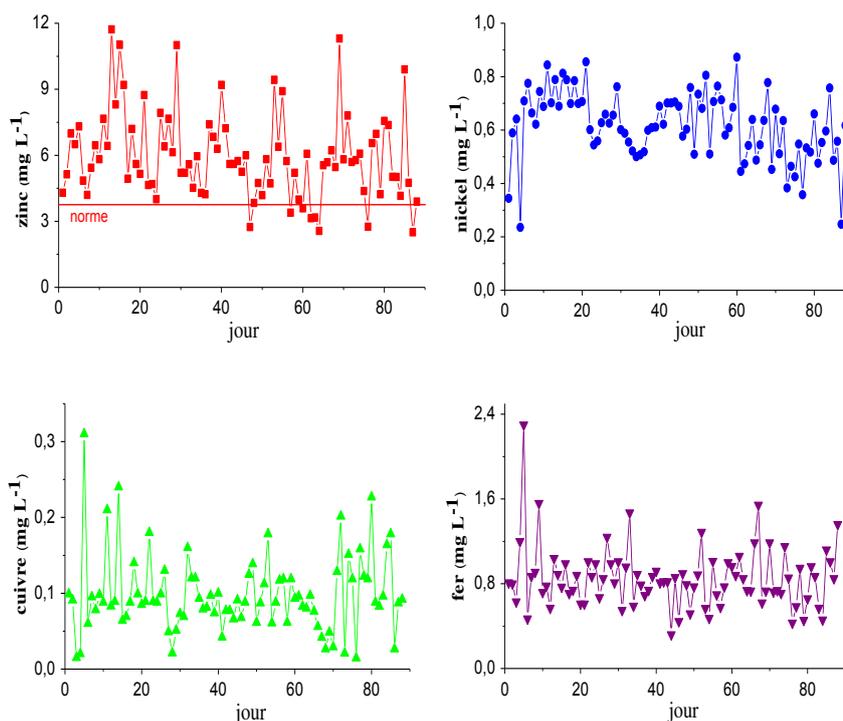


Figure 47 : Variations en fonction du temps des concentrations en Zn, Ni, Cu et Fe présents dans les rejets de Zindel (prélèvement moyen caractéristique de la journée d'activité ; suivi sur 88 jours ; valeurs réglementaires : Zn = 4 mg L⁻¹ ; Ni = 2 mg L⁻¹ ; Cu = 2 mg L⁻¹ et Fe = 5 mg L⁻¹).

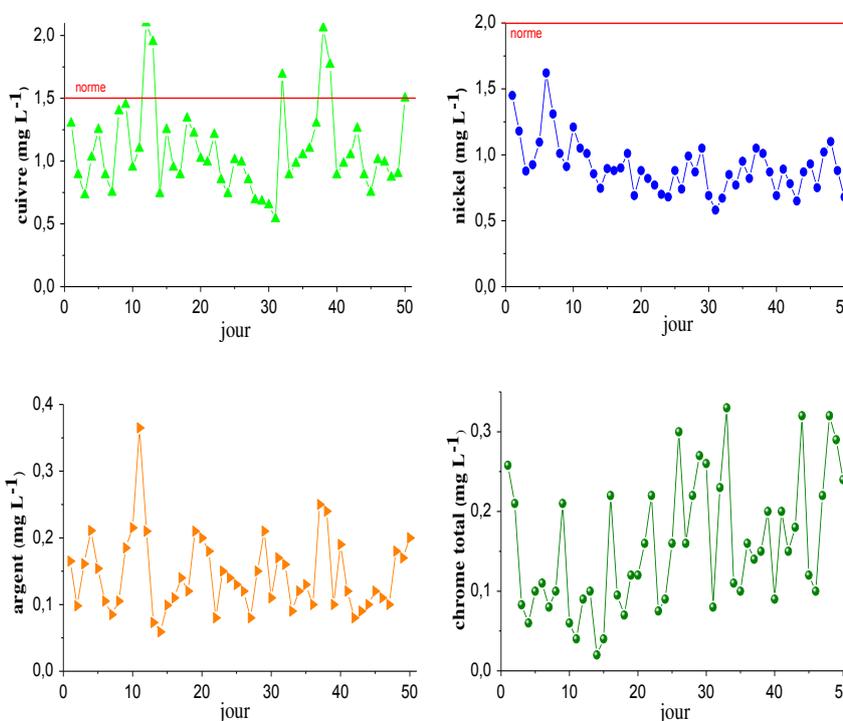


Figure 48 : Variations en fonction du temps des concentrations en Ni, Cu, Ag et Cr présents dans les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey (prélèvement moyen caractéristique de la journée d'activité ; 50 jours de suivi ; valeurs réglementaires : Cu = 1,5 mg L⁻¹ ; Ni = 2 mg L⁻¹, Ag = 0,5 mg L⁻¹ et Cr = 2 mg L⁻¹).

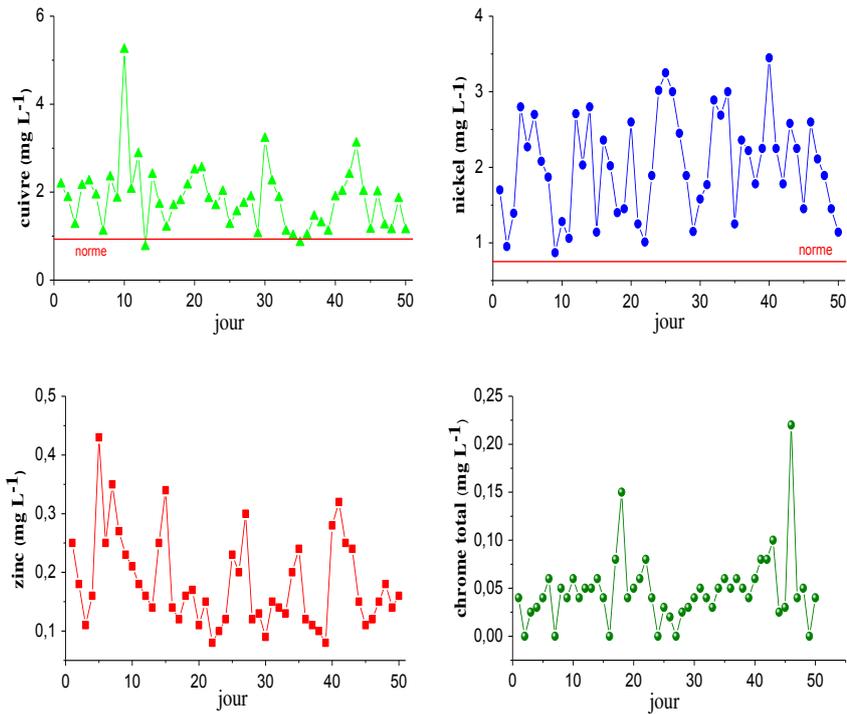


Figure 49 : Variations en fonction du temps des concentrations en Cu, Ni, Zn et Cr présents dans les rejets de Cœur d'Or (prélèvement moyen caractéristique de la journée d'activité ; suivi sur 50 jours ; valeurs réglementaires : Cu = 0,9 mg L^{-1} ; Ni = 0,5 mg L^{-1} , Zn = 3 mg L^{-1} et Cr = 2 mg L^{-1}).

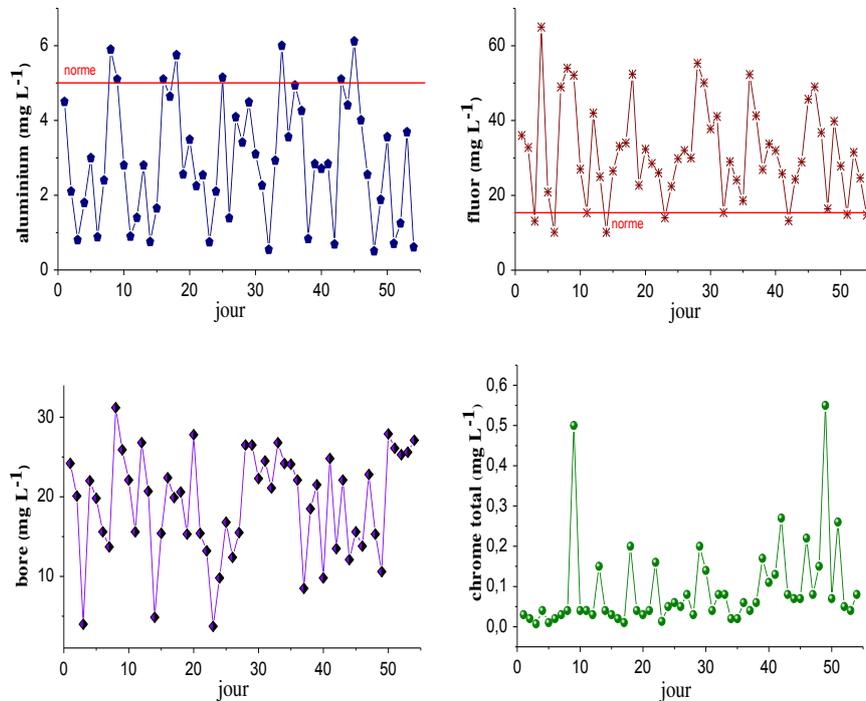


Figure 50 : Variations en fonction du temps des concentrations en Al, F, B et Cr présents dans les rejets de Silac (prélèvement moyen caractéristique de la journée d'activité ; suivi sur 54 jours ; valeurs réglementaires : Al = 5 mg L^{-1} ; F = 15 mg L^{-1} et Cr = 1 mg L^{-1}).

Cette même variabilité a également été mise en évidence pour les contaminants suivis dans les trois autres rejets :

- Électrolyse Abbaye d'Acéy : $0,54 < \text{Cu} < 2,10 \text{ mg L}^{-1}$, $0,6 < \text{Ni} < 1,6 \text{ mg L}^{-1}$, $0,06 < \text{Ag} < 0,36 \text{ mg L}^{-1}$ et $0,02 < \text{Cr} < 0,3 \text{ mg L}^{-1}$;
- Cœur d'Or : $0,76 < \text{Cu} < 5,24 \text{ mg L}^{-1}$, $0,86 < \text{Ni} < 3,45 \text{ mg L}^{-1}$, $0,08 < \text{Zn} < 0,43 \text{ mg L}^{-1}$ et $0,01 < \text{Cr} < 0,22 \text{ mg L}^{-1}$;
- Silac : $0,5 < \text{Al} < 6,12 \text{ mg L}^{-1}$, $10,1 < \text{F} < 65 \text{ mg L}^{-1}$, $3,7 < \text{B} < 31,2 \text{ mg L}^{-1}$ et $0,01 < \text{Cr} < 0,55 \text{ mg L}^{-1}$.

Malgré les traitements physico-chimiques, la contamination métallique résiduelle présente dans les rejets est non négligeable, et surtout elle est variable dans le temps. Cette variation journalière constatée pour les rejets n'est pas maîtrisable car elle dépend des aléas des productions industrielles, qui entraînent une forte variabilité de la pollution dans les eaux usées en entrée de station. Or, le traitement de décontamination en continu ne tient pas compte de ces différences de charge polluante entrante, ce qui explique la variation obtenue en sortie de station.

Le constat de la variabilité de la pollution métallique a été également fait pour la charge organique, pollution qui peut être évaluée par les paramètres DCO, et surtout COT. La **Figure 51** décrit les variations des concentrations en DCO pour les 4 rejets industriels sur une période de 50 jours successifs. Les résultats montrent la présence d'une importante pollution organique dans les 4 rejets. Tout comme la charge métallique, la pollution organique est non négligeable, variable dans le temps et dépend encore une fois de la pollution entrant dans la station. Le rejet de Cœur d'Or est le plus chargé en pollution organique avec des pics supérieurs à 300 mg L^{-1} pour une moyenne de 212 mg L^{-1} sur 50 jours de suivi. À l'inverse, les rejets de Silac contiennent les plus faibles quantités de DCO avec des concentrations maximales ne dépassant pas 205 mg L^{-1} avec une moyenne de 131 mg L^{-1} . Les gammes de DCO mesurées pour les 4 rejets sont décrites dans le **Tableau 46**.

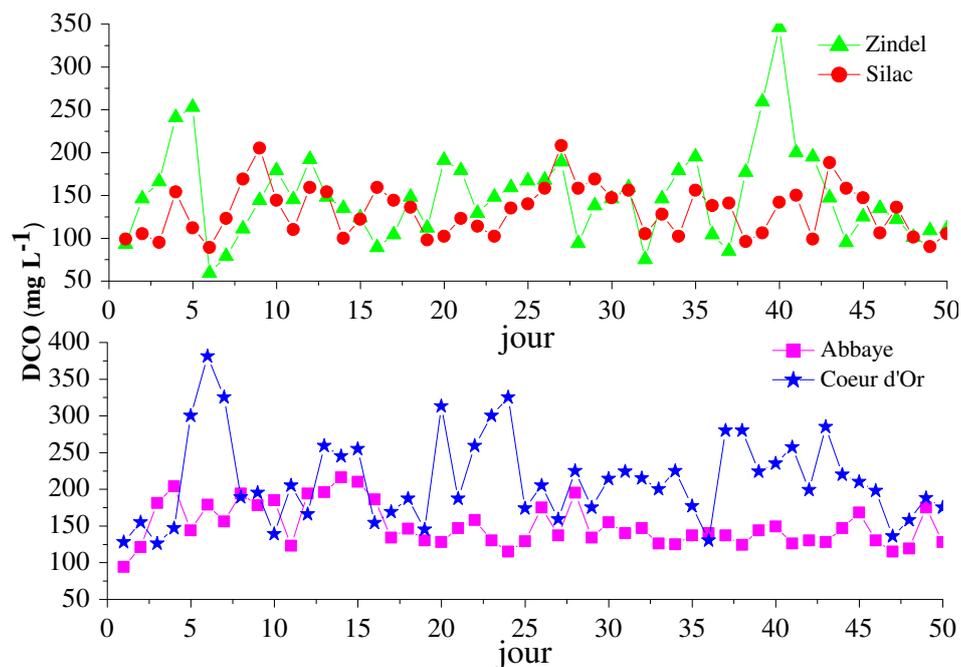


Figure 51 : Variations en fonction du temps des concentrations en DCO ($\text{mgO}_2 \text{L}^{-1}$) présente dans les 4 rejets industriels (suivi sur 50 jours).

Paramètre	Zindel	Silac	Électrolyse Abbaye d'Acey	Cœur d'Or
DCO (mg L^{-1})	50 - 350 (138)	90 - 205 (130)	110 - 210 (155)	120 - 380 (202)
COT (mg L^{-1})	15 - 40 (30)	10 - 35 (28)	20 - 50 (35)	20 - 60 (36)

Tableau 46 : Gammes mesurées pour les paramètres DCO et COT des 4 rejets industriels. (valeurs issues de nos prélèvements journaliers ; valeurs des médianes indiquées entre parenthèses).

Nous avons également mesuré le COT car la détermination de la teneur en carbone peut être considérée comme une bonne approximation de la quantité de matières organiques, dans la mesure où cet élément est le constituant majeur de ces composés. La **Figure 52** montre les variations du COT présent dans les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey et de Silac sur 20 jours de suivi, et confirment les résultats de DCO (**Tableau 46**).

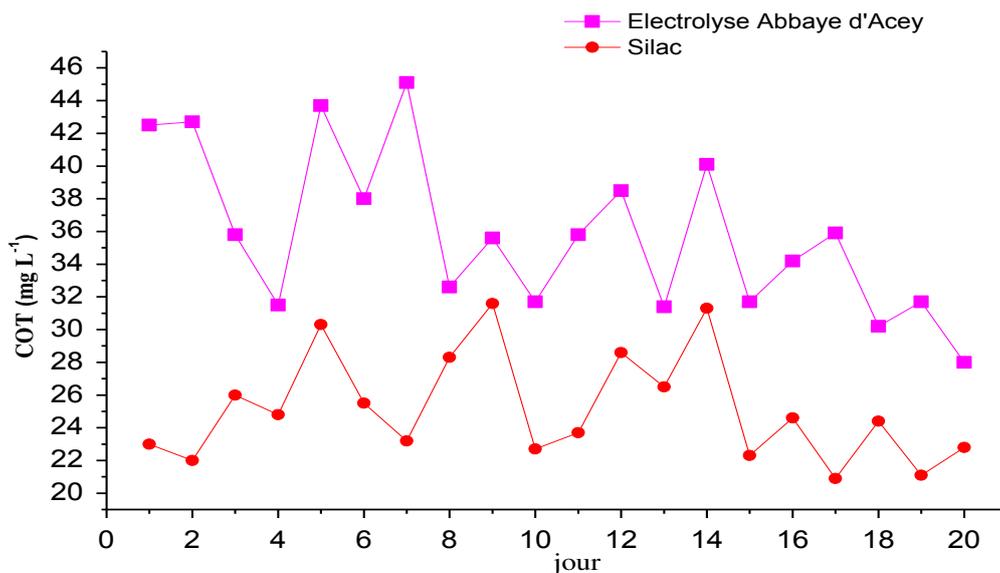


Figure 52 : Variations en fonction du temps des concentrations en COT (mg L⁻¹) présent dans les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey et de Silac (suivi sur 20 jours).

3. REJETS INDUSTRIELS EXPRIMÉS EN FLUX

Si nous exprimons les quantités de polluants présents dans les rejets non plus en concentration mais en flux journalier (**Tableau 47**), nous constatons que les quantités de polluants rejetés, soit dans le milieu aquatique pour Zindel, Électrolyse Abbaye d'Acey et Silac, soit dans la station d'épuration pour Cœur d'Or, sont élevées. Par exemple, Zindel rejette chaque jour 1444,33 g de métaux (Zn, Cu, Ni, Fe, Pb et Cd), 27737 g de DCO et 2803 g de nitrites dans le ruisseau des Charmes (débit = 8 m³ h⁻¹). Le flux journalier rejeté en zinc dépasse le flux autorisé par la réglementation (**Tableau 47**). Cœur d'Or rejette chaque jour 259,56 g de métaux (Cu, Ni, Cr et Zn) et 13600 g de DCO dans la station d'épuration de la ville de Maîche (débit = 4 m³ h⁻¹).

Polluant	Valeur réglementaire en mg L ⁻¹	Zindel		
		Concentration moyenne en mg L ⁻¹	Flux journalier moyen en g j ⁻¹	Flux journalier autorisé en g j ⁻¹
milieu récepteur : le ruisseau des Charmes ; débit 8 m ³ h ⁻¹				
DCO	250	142 (138)	27737 (26496)	31050
Zn	4	5,94 (5,7)	1142 (1095)	828
Cu	2	0,09 (0,08)	19 (15)	414
Ni	2	0,61 (0,6)	118 (115)	414
Fe	5	0,85 (0,8)	164 (154)	1035
Pb	0,5	0,005 (0,005)	0,96 (0,96)	103,5
Cd	0,2	0,01 (0,008)	1,65 (1,53)	41,4
Nitrites	20	14,6 (15)	2803 (2880)	4140
Polluant	Valeur réglementaire en mg L ⁻¹	Électrolyse Abbaye d'Acey		
		Concentration moyenne en mg L ⁻¹	Flux journalier moyen en g j ⁻¹	Flux journalier autorisé en g j ⁻¹
milieu récepteur : le cours d'eau l'Ognon ; débit 8 m ³ h ⁻¹				
DCO	250	150 (155)	28834 (29700)	43200
Cu	1,5	1,13 (1,1)	218 (211)	250
Ni	2	0,91 (0,8)	175 (154)	340
Cr	2,1	0,13 (0,15)	25 (29)	357
Ag	0,5	0,14 (0,15)	28 (29)	85
Sn	2	0,2 (0,2)	38 (38)	340
Al	5	0,67 (0,69)	130 (133)	500
Polluant	Valeur réglementaire en mg L ⁻¹	Cœur d'Or		
		Concentration moyenne en mg L ⁻¹	Flux journalier moyen en g j ⁻¹	Flux journalier autorisé en g j ⁻¹
milieu récepteur : station d'épuration communale ; débit 4 m ³ h ⁻¹				
DCO	≤ 120	212 (202)	13600 (12900)	≤ 7680
Cu	0,9	1,84 (1,9)	117 (118)	24
Ni	0,5	2,02 (2)	129 (128)	15,3
Cr	2,1	0,04 (0,1)	4 (8,5)	434
Zn	4	0,18 (0,16)	11,5 (10)	828
Polluant	Valeur réglementaire en mg L ⁻¹	Silac		
		Concentration moyenne en mg L ⁻¹	Flux journalier moyen en g j ⁻¹	Flux journalier autorisé en g j ⁻¹
milieu récepteur : le cours d'eau le Salon ; débit 6 m ³ h ⁻¹				
DCO	150	131 (130)	18912 (18720)	15000
Al	5	2,8 (2,8)	417 (417)	500
F	15	31 (30)	4500 (4400)	1500
B		19 (21)	2756 (3000)	
Cr	1	0,09 (0,15)	13,2 (21)	100

Tableau 47 : Valeurs moyennes des quantités de polluants exprimées en concentration (mg L⁻¹) et en flux journalier (g j⁻¹) pour les quatre filières industrielles obtenues à partir de nos campagnes de mesures (suivi sur 88, 50, 50, et 54 jours respectivement pour Zindel, Électrolyse Abbaye d'Acey, Cœur d'Or et Silac ; valeurs médianes entre parenthèses).

4. AUTRES PARAMÈTRES MESURÉS

Le **pH** est un paramètre important de l'eau, qui dépend de la température, et qui joue un rôle prépondérant dans les procédés de traitement des eaux car il peut, par exemple, dans les réactions chimiques qui ont lieu dans la station, favoriser des réactions de complexation ou de précipitation sélective. C'est l'un des deux paramètres avec le potentiel rédox les plus suivis en routine par les industriels. Les rejets industriels doivent avoir un pH compris entre 6,5 et 9. Toutes les eaux traitées de TS sont remises à pH avant rejet dans le milieu et la valeur réglementaire est respectée par les industriels (**Tableau 48**). Ce paramètre est très important car un rejet avec un pH trop faible ou trop fort peut avoir un effet néfaste sur les organismes aquatiques.

Paramètre	Zindel	Silac	Électrolyse Abbaye d'Accey	Cœur d'Or
pH (20 °C)	7,5 - 8,9 (8,3)	7,5 - 8,5 (7,8)	7,5 - 8,8 (8,3)	7,5 - 8,5 (7,9)
Turbidité (en NTU)	5 - 15 (9)	5 - 15 (8)	10 - 20 (13)	5 - 20 (14)
Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	4000 - 8000 (5900)	4500 - 7500 (5500)	4500 - 9000 (6300)	4500 - 9000 (6500)
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	10 - 35 (22)	15 - 45 (25)	5 - 40 (15)	5 - 40 (15)
Rapport DBO ₅ /DCO	0,05 - 0,15 (0,08)	0,05 - 0,15 (0,09)	0,01 - 0,15 (0,06)	0,01 - 0,15 (0,05)

Tableau 48 : Gammes mesurées pour les paramètres pH, turbidité, conductivité et DBO₅ des 4 rejets industriels (valeurs médianes entre parenthèses).

Les rejets de TS sont peu turbides : les valeurs varient entre 5 et 20 NTU (**Tableau 48**), ceci est à mettre également en relation avec les faibles valeurs de MES (**Tableau 45**) et peut s'expliquer par le bon fonctionnement des décanteurs utilisés dans les stations de traitement. Les rejets présentent également une salinité importante (**Tableau 45**) et des valeurs de conductivité élevées (**Tableau 48**).

On considère que la **DCO** représente l'ensemble des matières oxydables et la **DBO₅** la part des matières organiques biodégradables. La différence entre ces deux paramètres représente ainsi la charge en matières peu ou pas biodégradables. Ainsi, la DCO est toujours supérieure à la DBO et on considère que la DBO est la partie biodégradable de la DCO. Le rapport de ces deux paramètres et le taux de DBO₅ sont donc des valeurs importantes pour connaître le devenir et les effets de la matière organique dans le milieu (Rodrigues et al., 2008 ; Degrémont, 2005). Cela fournit des informations sur les conséquences d'un rejet et permet d'évaluer si, pour un effluent biodégradable, on ne risque pas, par exemple, d'inhiber voire d'annihiler les capacités d'autoépuration naturelle du milieu. De plus, pour un type d'industrie ou d'effluent donné, le rapport DBO/DCO ou DCO/DBO est relativement constant. La valeur de ce rapport est alors prépondérante dans le choix du traitement (Degrémont, 2005).

En général, on considère que pour un rapport :

- $DBO/DCO < 0,2$, les matières oxydables ne sont pas nécessairement dégradables par des micro-organismes, car en grande partie non organiques ; l'effluent est alors difficile à traiter par voie biologique (inhibition par les produits toxiques présents qui tuent les micro-organismes) ;
- $0,25 < DBO/DCO < 0,35$, le traitement biologique est possible avec des souches sélectionnées mais des essais pilotes sont indispensables pour vérifier la faisabilité du traitement ; dans ce cas, on utilise la DBO₂₁, test sur 21 jours ;
- $DBO/DCO > 0,35$, le traitement biologique est réalisable et surtout il sera efficace (effluents urbains et agroalimentaires).

Nous avons suivi la DBO des 4 rejets industriels afin d'obtenir une indication sur leur biodégradabilité. Les résultats présentés dans le **Tableau 48** montrent que les rejets de TS présentent de faibles valeurs de DBO₅, comprises entre 5 et 45 mg_{O₂} L⁻¹. Ces rejets sont, en effet, peu ou pas biodégradables comme le montre les rapports de biodégradabilité, également décrits dans le **Tableau 48**. On peut donc considérer que la majorité de la DCO présente dans les rejets est constituée de DCO dure c'est-à-dire la fraction non biodégradable de la DCO. À titre d'exemple, nous avons rapporté sur la **Figure 53**, les valeurs obtenues sur 1 an de suivi des rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey.

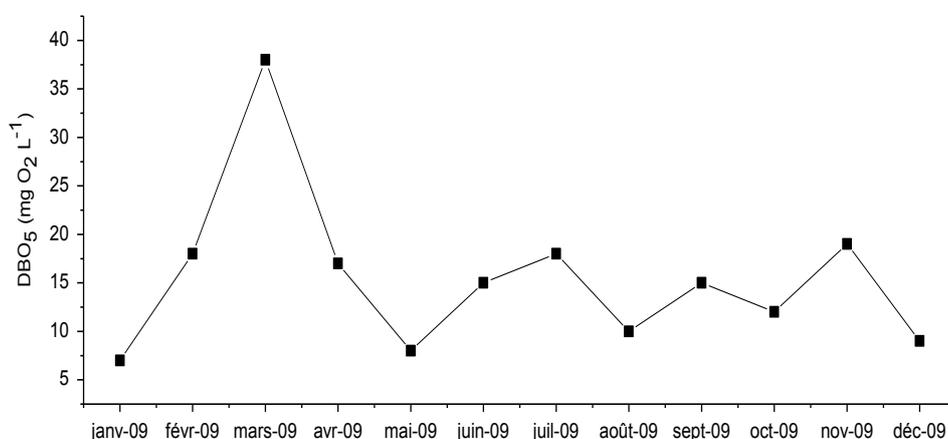


Figure 53 : Variations en fonction du temps des valeurs de DBO₅ (en mg_{O₂} L⁻¹) des rejets de l'entreprise Électrolyse Abbaye d'Acey (suivi sur un an ; une analyse mensuelle).

CHAPITRE 2 : TRAITEMENT DE FINITION PAR BIO-ADSORPTION

La **Figure 54** montre la structure d'un matériau à base d'amidon réticulé et fonctionnalisé susceptible d'être utilisé en tant qu'adsorbant de molécules et/ou d'ions. L'objectif de ce chapitre est de démontrer que la bio-adsorption de polluants environnementaux sur des matériaux à base d'amidon est efficace à la fois pour abattre la pollution métallique et la charge organique. Nous commençons d'abord par décrire les résultats obtenus sur l'optimisation des conditions expérimentales utilisées dans la méthode batch, en particulier ceux concernant l'influence du temps de contact et de la masse de bio-adsorbant utilisé. Nous présentons ensuite les résultats des études de bio-adsorption, et nous comparons enfin les performances de nos matériaux avec des systèmes conventionnels utilisés dans le milieu industriel.

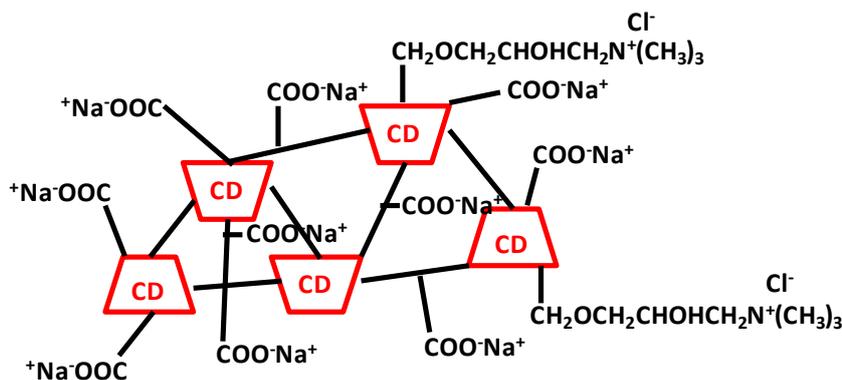


Figure 54 : Structure d'un matériau réticulé et fonctionnalisé à base de bêta-cyclodextrine (CD), d'après Crini (2006).

1. ÉTUDES DES PARAMÈTRES DU BATCH

Les paramètres du batch qui peuvent influencer les performances d'un système de séparation sont principalement le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH et la force ionique de la solution, la température, ou encore la nature et la concentration du ou des polluants à séparer (Crini, 2005). Nous avons choisi d'optimiser le temps de contact et la masse d'adsorbant utilisés, et d'étudier l'influence du type de rejet provenant des 4 unités industrielles. Les études ont été réalisées au pH industriel. L'optimisation du temps de contact et de la masse de bio-adsorbant que nous allons décrire ont été obtenus à partir des rejets de Zindel.

1.1. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

La **Figure 55** montre l'influence du temps de contact sur le pourcentage d'abattement en zinc par le bio-adsorbant à base d'amidon pour cinq rejets provenant de Zindel. Pour ces expériences réalisées à température ambiante, la masse de biopolymère utilisée est maintenue constante.

Les résultats de cette figure montrent que l'adsorption est rapide et uniforme pour chaque rejet, et le pourcentage augmente rapidement avec le temps, ce qui confirme la présence d'interactions fortes entre le matériau et le zinc présent dans les solutions. Le maximum d'abattement est obtenu à partir de 30 minutes de contact. Au delà de cette durée, la concentration résiduelle en zinc reste constante. Un temps de contact d'une heure a été choisi pour les expériences suivantes (Sancey et al., 2010b).

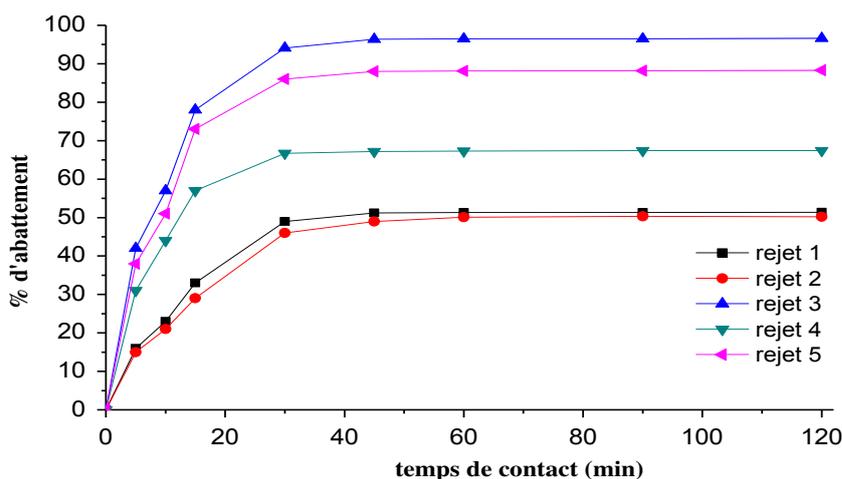


Figure 55 : Influence du temps de contact sur le pourcentage d'abattement en zinc par le bio-adsorbant à base d'amidon pour 5 rejets de Zindel (Conditions : masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = 22 °C ; concentrations initiales en Zn en mg L⁻¹, rejet 1 = 7,66 ; rejet 2 = 6,5 ; rejet 3 = 6,45 ; rejet 4 = 11,72 et rejet 5 = 5,13).

Nous pouvons remarquer que, quelles que soient les concentrations initiales en zinc, le bioproduit donne des résultats intéressants. Dans certains cas (ex. du rejet 3), le polluant est totalement éliminé, et dans d'autres cas (ex. du rejet 1), le taux d'élimination ne dépasse pas 40 % mais doit être interprété par rapport à la forte charge polluante présente dans le rejet.

Des courbes et des résultats similaires ont été obtenus pour les autres métaux présents dans les rejets de Zindel, à savoir Fe, Cu, Ni, Cd et Pb (**Figure 56**).

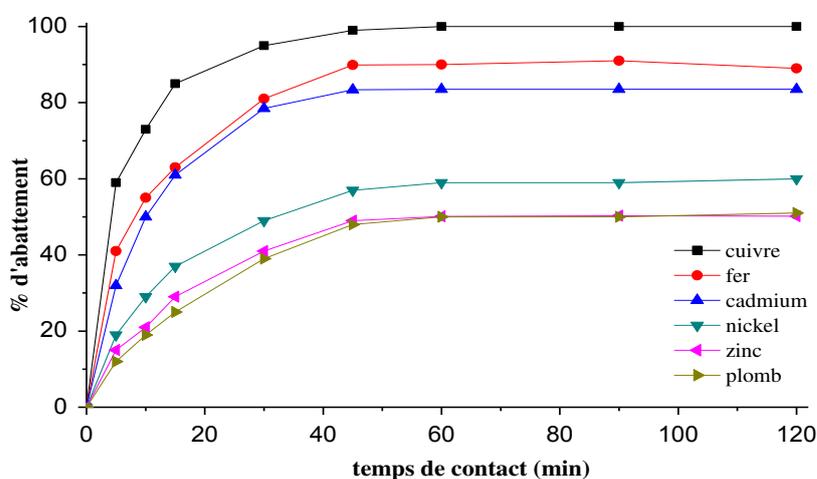


Figure 56 : Influence du temps de contact sur le pourcentage d'abattement de l'ensemble des métaux étudiés (Cu, Fe, Cd, Ni, Zn et Pb) par le bio-adsorbant à base d'amidon pour un rejet de Zindel (Conditions : masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = 22 °C ; concentrations initiales en mg L⁻¹ : [Cu] = 0,02 ; [Fe] = 0,63 ; [Cd] = 0,005 ; [Ni] = 0,64 ; [Zn] = 6,99 et [Pb] = 0,006).

1.2. INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE BIO-ADSORBANT

L'adsorption du zinc sur le bio-adsorbant à base d'amidon a été étudiée en changeant la quantité d'adsorbant présente dans le batch tout en maintenant le volume de solution, le temps de contact et la température identiques. Les résultats, décrits dans la **Figure 57**, montrent que le pourcentage d'abattement augmente avec la masse d'adsorbant utilisée pour atteindre une valeur d'équilibre à partir de 100 mg d'adsorbant. Les courbes d'adsorption ressemblent à celles obtenues précédemment, à savoir une adsorption rapide et uniforme. L'augmentation de l'adsorption avec la dose d'adsorbant peut être attribuée à l'augmentation de la surface de contact, et au fait qu'il y ait davantage de sites d'adsorption disponibles. 100 mg d'adsorbant sont donc suffisants pour atteindre l'équilibre, et cette quantité a été choisie pour les expériences suivantes (Sancey et al., 2010b).

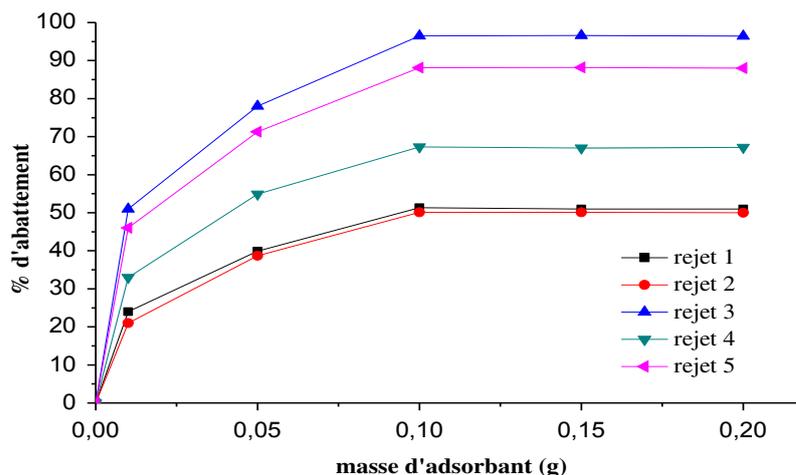


Figure 57 : Influence de la masse de bio-adsorbant à base d'amidon utilisé sur le pourcentage d'abattement en zinc pour 5 rejets de Zindel (Conditions : temps de contact = 60 min ; volume de solution = 100 mL ; température = 22 °C ; concentrations initiales en Zn en mg L⁻¹: rejet 1 = 7,66 ; rejet 2 = 6,5 ; rejet 3 = 6,45 ; rejet 4 = 11,72 et rejet 5 = 5,13).

Des courbes similaires (**Figure 58**) ont été obtenues pour les autres métaux (Fe, Cu, Ni, Cd et Pb), avec comme dans l'étude du temps de contact, des résultats intéressants pour tous les rejets étudiés, des performances très efficaces dans certains cas (ex. élimination totale du zinc dans le rejet 3), et variables en fonction de la charge polluante présente dans les rejets (ex. la comparaison des rejets 2 et 5).

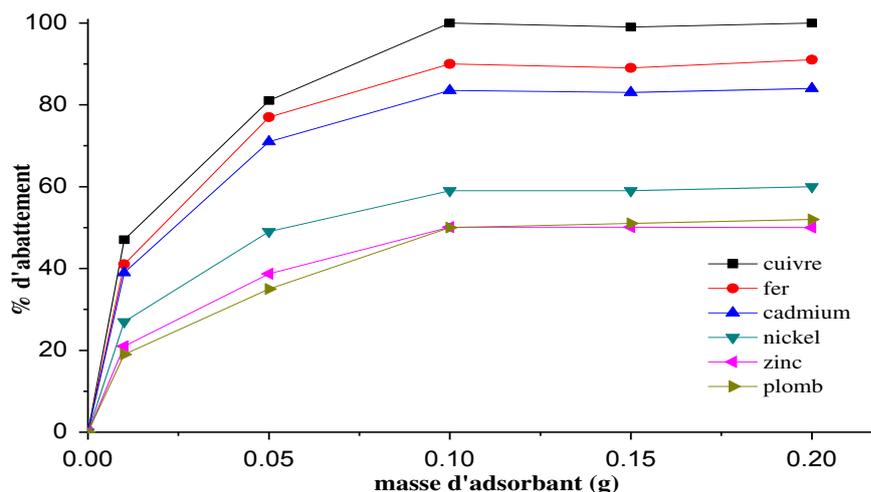


Figure 58 : Influence de la masse de bio-adsorbant à base d'amidon utilisé sur le pourcentage d'abattement de l'ensemble des métaux étudiés (Cu, Fe, Cd, Ni, Zn et Pb) pour un rejet de Zindel (Conditions : temps de contact = 60 min ; volume de solution = 100 mL ; température = 22 °C concentrations initiales en mg L⁻¹: [Cu] = 0,02 ; [Fe] = 0,63 ; [Cd] = 0,005 ; [Ni] = 0,64 ; [Zn] = 6,99 et [Pb] = 0,006).

1.3. INFLUENCE DU TYPE DE REJET PROVENANT DE CHAQUE UNITÉ INDUSTRIELLE

Cette étude d'optimisation a été également effectuée sur les trois autres rejets industriels. Les **Figures 59** et **60** montrent par exemple les résultats obtenus sur deux rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acéy. Nous avons obtenus des résultats similaires à ceux obtenus sur les rejets de Zindel, à savoir qu'un temps de contact de 60 min est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption quelque soit le rejet et ceci pour une masse de 1 g par L de solution (Sancey et al., 2011a, 2010b).

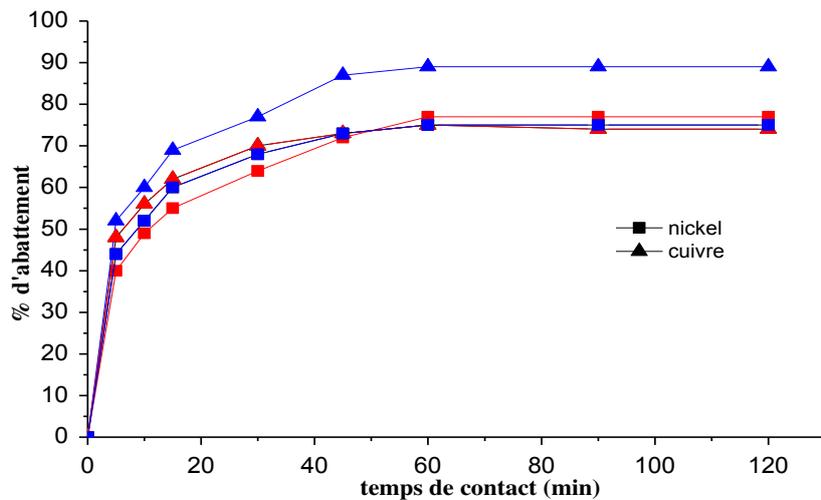


Figure 59 : Influence du temps de contact sur le pourcentage d'abattement du Cu et du Ni par le bio-adsorbant à base d'amidon pour deux rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acéy, en bleu le rejet 1 et en rouge le rejet 2 (Conditions : masse de bio-adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = 22 °C ; concentrations initiales en mg L⁻¹ : [Ni] rejet 1 = 1,6 ; [Cu] rejet 1 = 1,2 ; [Ni] rejet 2 = 1,4 et [Cu] rejet 2 = 2).

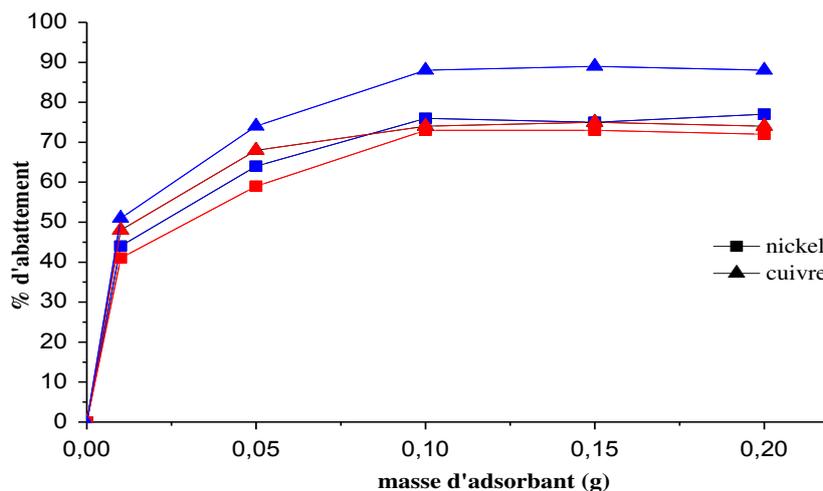


Figure 60 : Influence de la masse de bio-adsorbant à base d'amidon utilisé sur le pourcentage d'abattement du Cu et du Ni pour deux rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acéy, en bleu le rejet 1 et en rouge le rejet 2 (Conditions : temps de contact = 60 min ; volume de solution = 100 mL ; température = 22 °C ; concentrations initiales en mg L⁻¹ : [Ni] rejet 1 = 1,6 ; [Cu] rejet 1 = 1,2 ; [Ni] rejet 2 = 1,4 et [Cu] rejet 2 = 2).

En résumé, les résultats de ces trois études d'optimisation (temps de contact et masse d'adsorbant utilisés, et influence du type de rejet) ont montré que l'adsorption sur un matériau à base d'amidon réticulé et fonctionnalisé par des groupements carboxyliques est rapide, uniforme et efficace, ce qui confirme la présence de fortes interactions adsorbant/adsorbat. De plus, nous avons observé un fort abattement des métaux, en particulier du zinc et malgré les concentrations élevées, après adsorption. Les conditions optimales d'utilisation déterminées sont les suivantes : temps de contact = 60 min et masse de bio-adsorbant = 1 g L⁻¹.

1.4. MÉCANISME D'ADSORPTION

Les résultats d'adsorption ont démontré l'existence de fortes interactions entre le matériau à base d'amidon et les polluants présents dans les solutions. Ils peuvent s'expliquer par la structure particulière du matériau. En effet, la structure en réseau polymère contenant des fonctions carboxyliques permet la formation de plusieurs interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les interactions possibles sont :

- des **interactions physiques** dues à de l'adsorption de surface, à des liaisons de van der Waals, et à des liaisons hydrogène ;
- de la **diffusion** : les polluants diffusent dans le réseau polymère ;
- des **interactions chimiques** dues à la présence des motifs carboxyliques : interactions électrostatiques, échange d'ions et interactions acido-basiques.

La modélisation des données expérimentales utilisant des modèles mathématiques simples peut permettre d'obtenir des informations sur le ou les types d'interactions mis en jeu dans les procédés d'adsorption, et ainsi confirmer les différentes hypothèses (Crini, 2010 ; Gimbert et al., 2008). Les équations de Langmuir, de Freundlich ou encore de Boyd peuvent être par exemple utilisées pour confirmer un mécanisme d'adsorption. Cependant, les nombreuses études publiées dans la littérature sur l'adsorption de polluants par des matériaux conventionnels ou non-conventionnels ont été obtenues sur des solutions principalement mono-contaminées.

Il existe, en effet, très peu d'études réalisées sur des effluents complexes. En outre, les modèles mathématiques simples utilisés pour décrire l'adsorption liquide/solide ont été développés principalement pour étudier l'adsorption de gaz sur des matériaux adsorbants. Dans le cas de solutions polycontaminées, les modèles à utiliser sont complexes et font appel à des équations à plusieurs inconnues ; en outre, ils sont plus difficiles à mettre en œuvre (nécessité de suivre notamment les variations de pH) : raisons pour lesquelles nous ne les avons pas utilisés.

2. ÉTUDE DE LA VARIABILITÉ CHIMIQUE DE LA POLLUTION SUR LES RÉSULTATS DE BIO-ADSORPTION

2.1. ABATTEMENT DES MÉTAUX PAR BIO-ADSORPTION ET SUIVI JOURNALIER

La **Figure 61** compare les concentrations en Zn, Ni, Cu et Fe obtenues avant et après bio-adsorption pour 88 rejets de Zindel. Une forte diminution des teneurs métalliques a été constatée pour tous les échantillons. En particulier, pour le zinc qui est le polluant le plus présent dans les rejets, on passe d'une concentration moyenne de $5,94 \text{ mg L}^{-1}$ à $1,64 \text{ mg L}^{-1}$, concentration bien inférieure à la législation en vigueur qui est de 4 mg L^{-1} . La bio-adsorption est très efficace pour éliminer le Zn avec dans certains cas des valeurs inférieures à $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. À noter également que les concentrations résiduelles en Zn sont pratiquement constantes après traitement. Le Cu et le Fe sont quasiment éliminés, et les concentrations résiduelles en Ni sont proches ou inférieures à $0,3 \text{ mg L}^{-1}$.

Une étude similaire sur 50 jours a été réalisée sur les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acéy (**Figure 62**). Les métaux étudiés sont le cuivre, le nickel, l'argent et le chrome. Les résultats montrent également une forte diminution des concentrations métalliques après bio-adsorption. On peut noter des taux d'abattement de 100 % pour Ag et Cr. Pour Ni et Cu, qui sont les deux polluants les plus présents dans les rejets, on observe également une nette diminution : le Ni passe en moyenne de $0,91 \text{ mg L}^{-1}$ à $0,29 \text{ mg L}^{-1}$ et le cuivre de $1,13 \text{ mg L}^{-1}$ à $0,42 \text{ mg L}^{-1}$. Comme pour les rejets de Zindel, la bio-adsorption permet donc d'obtenir des concentrations de polluants largement inférieures à la législation en vigueur. Il faut également souligner que la bio-adsorption permet de stabiliser les valeurs résiduelles de Ni et de Cu dans les rejets.

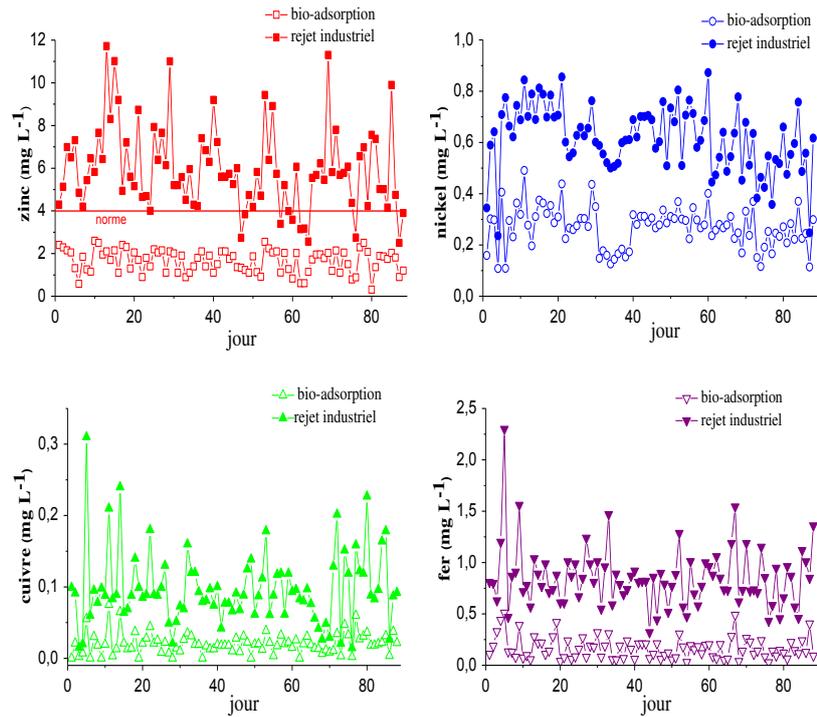


Figure 61 : Comparaison des concentrations en Zn, Ni, Cu et Fe présents dans les rejets de Zindel avant et après traitement par bio-adsorption (Conditions : suivi sur 88 jours ; temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = 20 °C ; $\text{pH}_{20^\circ\text{C}} = 7,5 - 8,5$).

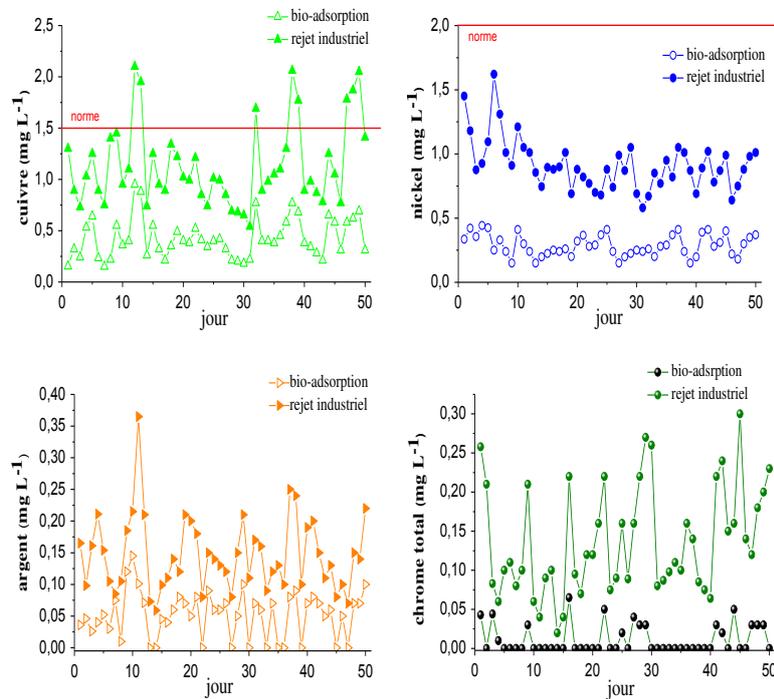


Figure 62 : Comparaison des concentrations en Cu, Ni, Ag et Cr présents dans les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey avant et après traitement par bio-adsorption (Conditions : suivi sur 50 jours ; temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = 20 °C ; $\text{pH}_{20^\circ\text{C}} = 8,2 - 8,5$).

Les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acéy et de Cœur d'Or sont chimiquement comparables, avec des problématiques métalliques (Cu et Ni) identiques. Les résultats de la **Figure 63** montrent que le bio-adsorption est efficace également sur les rejets de Cœur d'Or : Zn et Cr sont totalement éliminés, et les concentrations en Cu et Ni chutent fortement. En moyenne, Ni diminue de $2,02 \text{ mg L}^{-1}$ à $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ et Cu de $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ à $0,7 \text{ mg L}^{-1}$.

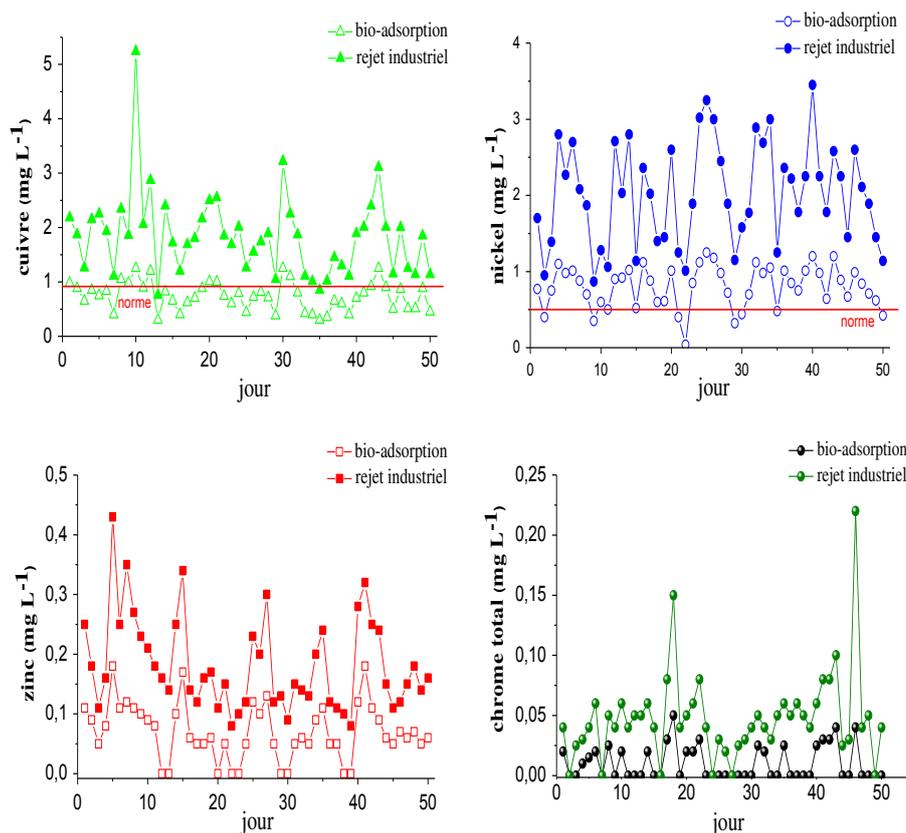


Figure 63 : Comparaison des concentrations en Cu, Ni, Zn et Cr présents dans les rejets de Cœur d'Or avant et après traitement par bio-adsorption (Conditions : suivi sur 50 jours ; temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}_{20^{\circ}\text{C}} = 7,5 - 8,5$).

Les rejets de Silac sont différents des 3 autres rejets de TS dans le sens où ils contiennent à la fois non seulement des métaux (Al, Cr...) et de la charge organique mais également des minéraux comme les fluorures et le bore en fortes quantités. Ces minéraux sont connus pour former des complexes stables en présence de métaux (Trunfio et al., 2010 ; Charles et al., 2010). La **Figure 64** décrit les résultats de bio-adsorption obtenus pendant une période de 54 jours d'étude. Une très forte capacité d'adsorption du bio-adsorbant pour le bore et le chrome a été observée ; pour ce dernier polluant, la majorité des points montre une élimination totale. Les concentrations en bore chutent également fortement (cet élément est connu pour être difficile à abattre). Pour l'aluminium, le traitement permet également d'obtenir des concentrations bien en dessous de la limite légale (5 mg L^{-1}). La bio-adsorption donne des résultats intéressants pour le fluor même si la norme de 15 mg L^{-1} n'est pas atteinte dans certains cas (par exemple, pour les rejets 12, 18, 28 ou 31). Le fluor est également un élément connu pour être très difficile à abattre par adsorption (Trunfio et al., 2010).

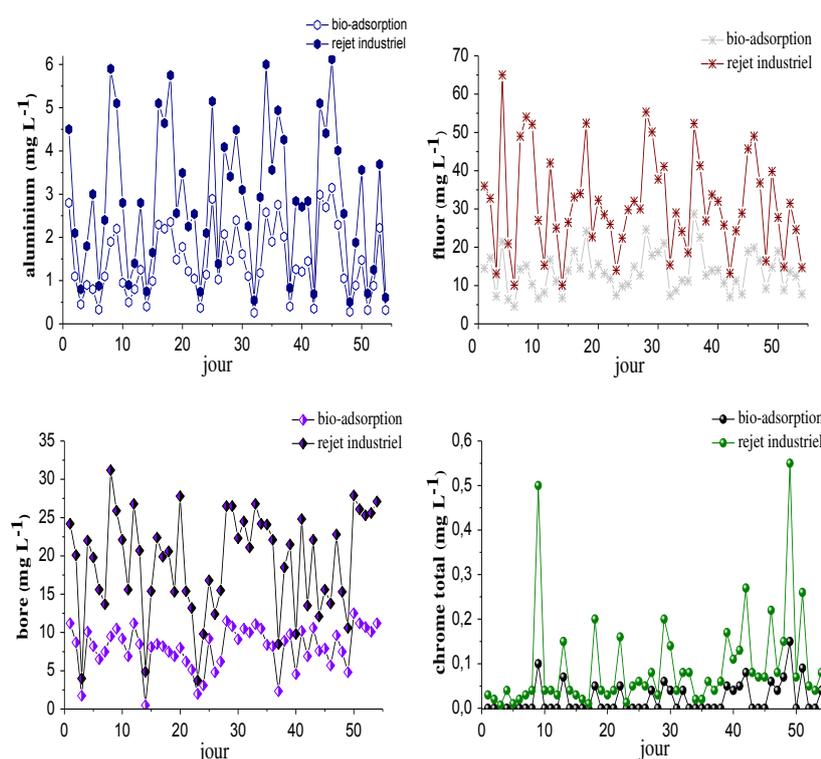


Figure 64 : Comparaison des concentrations en Al, F, B et Cr présents dans les rejets de Silac avant et après traitement par bio-adsorption (Conditions : suivi sur 54 jours ; temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = 20 °C ; $\text{pH}_{20^\circ\text{C}} = 7,5 - 8,5$).

2.2. ABATTEMENT DE LA DCO PAR BIO-ADSORPTION ET SUIVI JOURNALIER

La présence de substances organiques doit également être prise en considération dans l'adsorption par l'amidon des métaux présents dans des rejets industriels complexes, car ces molécules sont susceptibles d'occuper des sites du bio-adsorbant, les rendant ainsi indisponibles pour les cations ou les anions. Il faut également indiquer que les molécules organiques peuvent également former des complexes stables avec les métaux, les rendant ainsi moins disponibles pour interagir avec les sites du bio-adsorbant.

La **Figure 65** compare les concentrations en DCO avec et sans traitement par bio-adsorption pour les rejets des 4 unités industrielles. Les résultats montrent que le matériau à base d'amidon permet d'éliminer une part non négligeable de DCO, et ceci quel que soit le type de rejet et sa concentration.

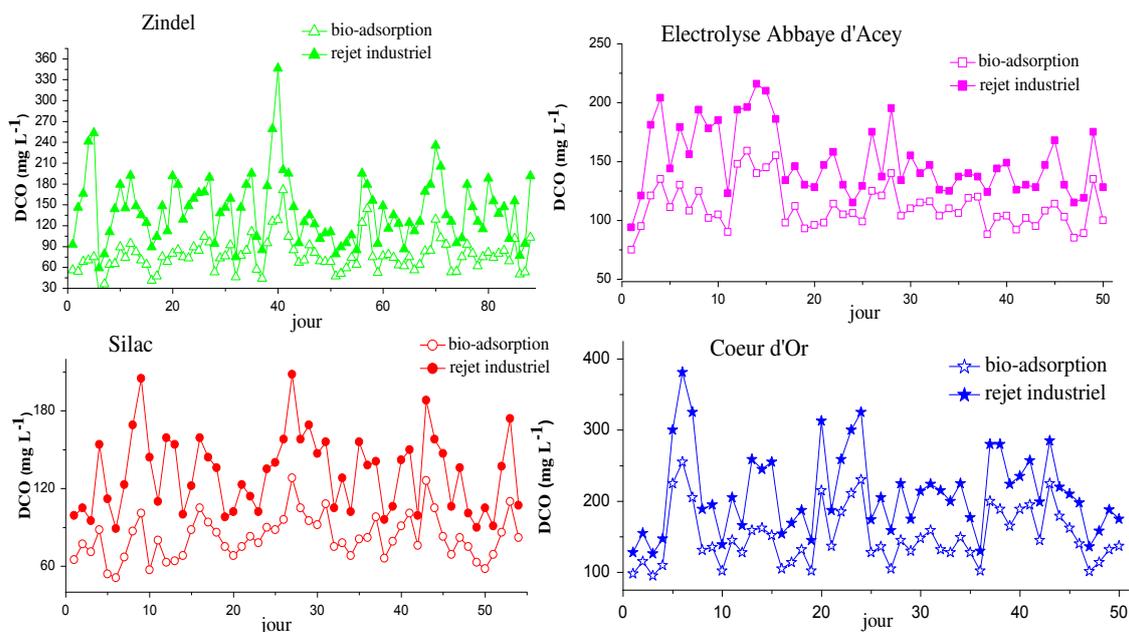


Figure 65 : Comparaison des concentrations en DCO (en mg L^{-1}) avant et après bio-adsorption pour les 4 rejets industriels (Conditions : temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = 20 °C ; $\text{pH}_{20^\circ\text{C}} = 7 - 8,5$).

Pour le rejet de Cœur d'Or, très chargé en DCO, la bio-adsorption est efficace : en moyenne, la DCO diminue de 212 mg L⁻¹ à 150 mg L⁻¹. Le **Tableau 49** donne les valeurs moyennes pour les trois autres rejets. Les quantités de DCO restent néanmoins importantes, entre 75 et 150 mg L⁻¹.

DCO	Zindel	Silac	Électrolyse Abbaye d'Acey	Cœur d'Or
avant bio-adsorption	142 (138)	131 (130)	150 (155)	212 (202)
après bio-adsorption	76 (75)	82 (81)	99 (107)	150 (138)

Tableau 49 : Valeurs moyennes de DCO (en mg L⁻¹) avant et après bio-adsorption (valeurs initiales de DCO issues de nos prélèvements journaliers ; valeurs médianes indiquées entre parenthèses).

2.3. ABATTEMENT DES AUTRES PARAMÈTRES PAR BIO-ADSORPTION

La bio-adsorption a un effet sur le pH de la solution. La **Figure 66** montre que le pH après adsorption diminue d'environ une unité. Ceci est intéressant car cela permet d'éviter d'alcaliniser le cours d'eau récepteur à l'aval du rejet.

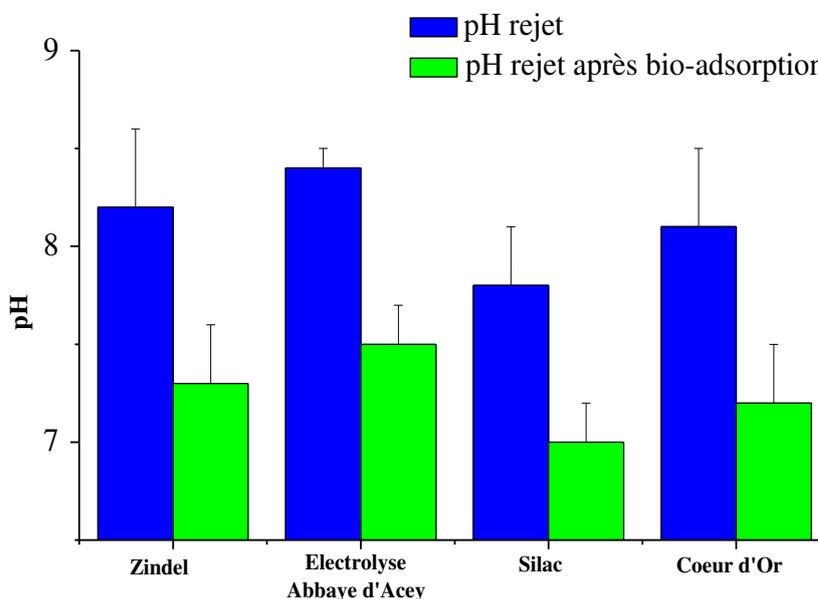


Figure 66 : Effet de la bio-adsorption sur le pH des rejets (pH à 20 °C).

Les données du **Tableau 50** montrent également une forte diminution des quantités d'AOX, de l'indice hydrocarbures, des nitrites, du COT et de la conductivité des eaux après bio-adsorption. Pour s'affranchir des problèmes de la mesure de la DCO (les mesures inférieures à 35 mg L⁻¹ ne sont pas fiables et la présence d'interférents ou une salinité très importante peut nuire à la mesure), nous avons réalisé également des mesures de COT. Les résultats du COT ont permis de confirmer ceux de la DCO.

Rejet traité ou non	AOX	Indice Hydrocarbures	Nitrites	COT	Conductivité
Rejet 1	4500	0,45	25	42,5	9120
Rejet 1 bio-adsorbé	370	< 0,1	< 1	29,8	4020
Rejet 2	960	0,28	13	42,7	4460
Rejet 2 bio-adsorbé	123	< 0,1	< 1	30,9	2220
Rejet 3	3200	0,89	29	35,8	5260
Rejet 3 bio-adsorbé	129	< 0,1	< 0,1	24,1	2350
Rejet 4	780	0,66	17	32	4880
Rejet 4 bio-adsorbé	103	< 0,1	< 1	23,1	2030
Rejet 5	2529	0,39	9	41,6	6100
Rejet 5 bio-adsorbé	330	< 0,1	< 0,1	29,9	2600
Rejet 6	2000	0,71	19	30,5	5780
Rejet 6 bio-adsorbé	195	< 0,1	< 1	21,5	2300
Rejet 7	3797	0,46	7	33,8	6400
Rejet 7 bio-adsorbé	535	< 0,1	< 0,1	22	2700

Tableau 50 : Valeurs des paramètres AOX ($\mu\text{g L}^{-1}$), Indice Hydrocarbures, nitrites (mg L^{-1}), COT (mg L^{-1}) et conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$ à 25 °C) avant et après bio-adsorption pour 7 prélèvements d'Électrolyse Abbaye d'Acey.

En résumé, le traitement par bio-adsorption sur un matériau à base d'amidon est efficace pour abattre la pollution métallique et la charge organique résiduelles des rejets industriels, et permet ainsi de tendre vers le rejet zéro. Le bio-adsorbant utilisé montre également une bonne aptitude à absorber non seulement les cations, mais également les anions comme les fluorures. Comme nous l'avons discuté précédemment dans le paragraphe sur le mécanisme d'adsorption, la structure particulière du biopolymère et la présence de sites complexants peuvent expliquer les résultats obtenus.

3. INTÉRÊT DE LA BIO-ADSORPTION

3.1. ABATTEMENT SUPPLÉMENTAIRE OBTENU GRÂCE À LA BIO-ADSORPTION

Les résultats précédents ont montré que la bio-adsorption est efficace pour abattre la pollution chimique présente dans les rejets industriels et ceci quel que soit le rejet étudié. Les abattements supplémentaires obtenus grâce à la bio-adsorption sont rapportés dans la **Figure 67**. Des gains de 20 à 40 % en DCO, de 50 à 100 % pour les métaux, et de 50 à 60 % pour le fluor et le bore ont été mis en évidence. Les très bons résultats obtenus pour les métaux et le fluor et le bore, sont à souligner, en particulier pour ces deux dernières substances, qui sont connues pour être difficiles à éliminer. Les teneurs finales dans les rejets bio-adsorbés sont toujours largement inférieures aux valeurs réglementaires définies dans les divers arrêtés, et certains polluants (Cr, Pb, Cd) ont même été totalement éliminés. La DCO a chuté mais reste encore élevée. Ce type de DCO est également difficile à éliminer.

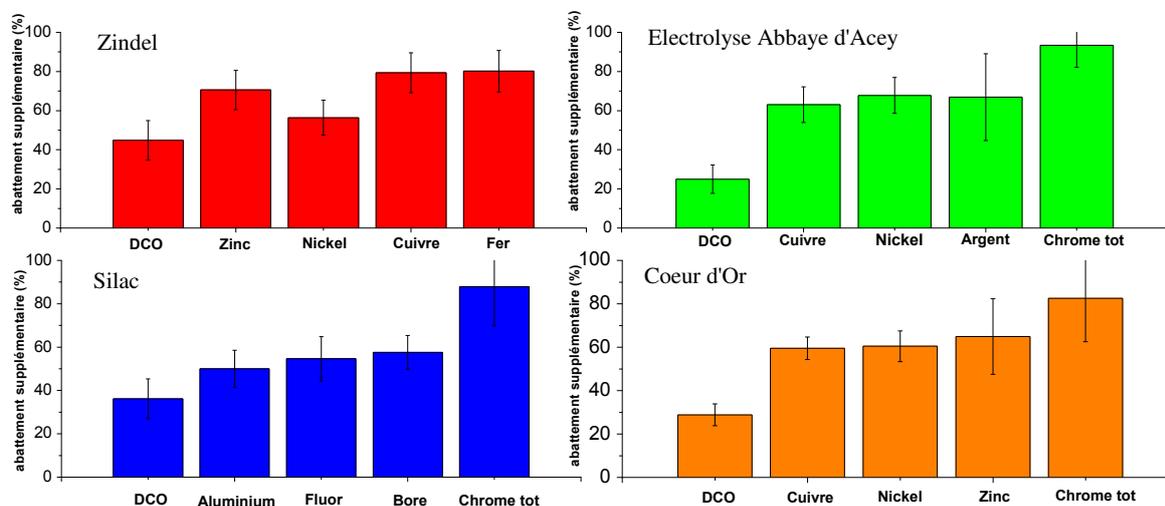


Figure 67 : Abattements supplémentaires obtenus après le traitement par bio-adsorption.

Les gains obtenus sont globalement intéressants mais dépendent de la charge globale présente dans les rejets. En effet, lorsque les concentrations initiales en polluants sont très élevées, la bio-adsorption fonctionne mais ne permet d'abattre la totalité du polluant. Par exemple, pour le zinc présent dans les rejets de Zindel, dans certains cas, celui-ci est quasiment éliminé et dans d'autres la bio-adsorption n'a permis d'éliminer que 50 % du Zn présent. Néanmoins, la concentration moyenne de Zn sur les 88 rejets étudiés passe de 6 ± 2 mg L⁻¹ à $1,7 \pm 0,5$ mg L⁻¹, soit un abattement supplémentaire moyen de 70 %. Il est difficile d'identifier les facteurs responsables de ces variations.

3.2. RÉSULTATS AVANT ET APRÈS BIO-ADSORPTION EXPRIMÉS EN FLUX

Les résultats présentés dans le **Tableau 51** et la **Figure 68** montrent que la bio-adsorption permet de diminuer de manière significative les flux de polluants rejetés dans le milieu naturel ou en station d'épuration.

Par exemple :

- pour Zindel, on passe de 1142 g de Zn rejetés par jour à 317 g après le traitement, ce qui représente une forte diminution ;
- pour l'entreprise Électrolyse Abbaye d'Acey, le Cu et le Ni passent respectivement de 218 et 175 g rejetés par jour à 81 et 55 g après bio-adsorption ;
- pour Silac, l'Al passe de 417 g par jour à 204 g par jour et le fluor de 4500 g à 1950 g par jour, soit une diminution d'un facteur 2 ;
- pour Cœur d'or, la bio-adsorption permet de même de réduire fortement les flux de polluants rejetés malgré un flux relativement moins élevé que pour les 3 autres industries ; ainsi, le Cu et le Ni passent respectivement de 129 et 117 g j⁻¹ à 51 et 47 g j⁻¹.

L'adsorbant est efficace pour diminuer les flux de polluants présents dans les 4 rejets industriels, et ceci même lorsque le rejet est polycontaminé et fortement concentré. Le matériau à base d'amidon présente ainsi un double avantage tant d'un point de vue quantitatif (abattement de pollution) que qualitatif (efficace sur des mélanges d'ETM et de pollution organique).

Paramètre	Rejet avant bio-adsorption (g j ⁻¹)	Rejet après bio-adsorption (g j ⁻¹)
	Zindel (flux rejeté : 8 m ³ h ⁻¹)	
DCO	27737 ± 9201	14734 ± 4550
Zinc	1142 ± 381	317 ± 102
Nickel	118 ± 24	51,2 ± 15
Cuivre	19 ± 9	3,8 ± 2
Fer	164 ± 55	32 ± 20
Plomb	0,96 ± 0,5	0,28 ± 0,15
Cadmium	1,65 ± 0,1	0,01 ± 0,006
	Électrolyse Abbaye d'Acey (flux rejeté : 8 m ³ h ⁻¹)	
DCO	28834 ± 5500	21400 ± 3500
Cuivre	218 ± 77	81 ± 36
Nickel	175 ± 38	55 ± 16
Argent	28 ± 11	9 ± 6
Étain	38 ± 14	12 ± 7
Aluminium	130 ± 35	50 ± 17
Chrome	25 ± 13,2	2,11 ± 3,4
	Silac (flux rejeté : 6 m ³ h ⁻¹)	
DCO	18912 ± 4000	11866 ± 2430
Fluorure	4500 ± 1800	1950 ± 760
Bore	2756 ± 950	1160 ± 390
Chrome	13 ± 8,2	3 ± 2
Aluminium	417 ± 200	204 ± 110
	Cœur d'Or (flux rejeté : 4 m ³ h ⁻¹)	
DCO	13600 ± 3780	9620 ± 2570
Nickel	129 ± 43	51 ± 17
Cuivre	117 ± 18	47 ± 16
Chrome	4 ± 1,7	0,8 ± 0,6
Zinc	11,5 ± 4	4,4 ± 2

Tableau 51 : Comparaison des flux de polluants rejetés avec et après traitement par bio-adsorption pour les 4 industries.

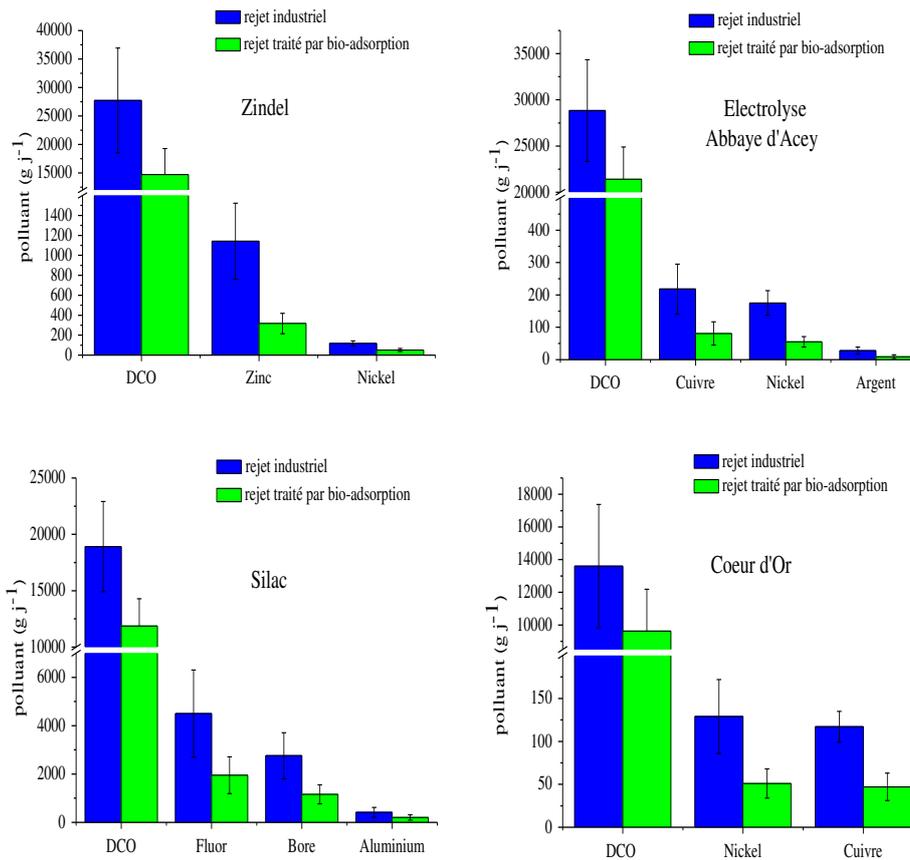


Figure 68 : Comparaison des principaux polluants exprimés en flux (g.j^{-1}) présents dans les 4 rejets avant et après traitement par bio-adsorption.

3.3. RÉGÉNÉRATION DU BIO-ADSORBANT

Plusieurs critères doivent être pris en compte pour choisir un adsorbant. Celui-ci doit notamment avoir un faible coût, être efficace et posséder une excellente capacité à interagir avec une large gamme de polluants. Si besoin, l'adsorbant doit être également facilement régénérable (Crini, 2010).

Le bio-adsorbant à base d'amidon répond à tous ces critères. En effet, il est bon marché, issu d'une ressource renouvelable et efficace pour abattre des polluants présents dans une eau complexe industrielle. Un autre point d'intérêt réside dans sa régénération. Le bio-adsorbant peut être régénéré par un simple lavage au soxhlet en utilisant une solution alcoolique. Le matériau récupéré a été réutilisé et des performances d'adsorption similaires à celles décrites précédemment ont été obtenues (Sancey et al., 2010b).

Une fois saturés, les charbons actifs et les résines organiques synthétiques employées dans les systèmes conventionnels sont soit incinérés, soit régénérés. Or, leur élimination par incinération en fin de vie peut générer des composés toxiques, alors que pour les composés d'origine biologique comme les biopolymères, l'élimination est plus « eco-friendly ».

Les étapes de régénération des charbons et des résines sont également difficiles car les interactions chimiques entre les adsorbants et les polluants sont fortes. De plus, ces opérations représentent un coût important. Dans notre cas, la régénération est facilement réalisable et les boues produites (biopolymères + éléments traces métalliques) possèdent en outre un potentiel énergétique élevé. Ces co-produits pourraient être utilisés pour produire de l'énergie ; les mâchefers résultant de cette valorisation énergétique pourraient quant à eux être utilisés comme des sources potentielles de métaux.

4. COMPARAISON DES RÉSULTATS AVEC DES ADSORBANTS CONVENTIONNELS

4.1. RÔLE DES MOTIFS DE CYCLODEXTRINES

Nous avons voulu comparer nos résultats avec des gels réticulés de cyclodextrines (CDs) qui sont très étudiés dans la littérature pour complexer des polluants, surtout des molécules aromatiques et phénoliques. Nous avons également préparé un matériau à base de saccharose dans les mêmes conditions de synthèse. Le saccharose est considéré comme le motif de base (petite molécule) présent dans ces structures à base d'amidon. Le saccharose polymérisé par réticulation, qui n'a pas de propriétés d'adsorption particulières, est utilisé pour démontrer que, dans les structures polymères à base d'amidon, c'est bien le réseau des chaînes macromoléculaires qui est responsable des performances de ces matériaux.

Les gels de CDs sont connus pour avoir de faibles surfaces spécifiques, et par conséquent, les interactions adsorbant/adsorbat sont essentiellement des interactions chimiques. Les résultats des **Figures 69, 70, 71 et 72** montrent l'intérêt d'utiliser des réseaux à base de cyclodextrine. Les quantités de DCO éliminées sont plus élevées lorsqu'on utilise un gel de CD à la place du matériau à base d'amidon. En effet, la présence d'interactions par **formation de complexes d'inclusion** entre les polluants et les cavités des motifs CDs explique pourquoi ces matériaux sont plus efficaces pour éliminer la DCO que les gels d'amidon.

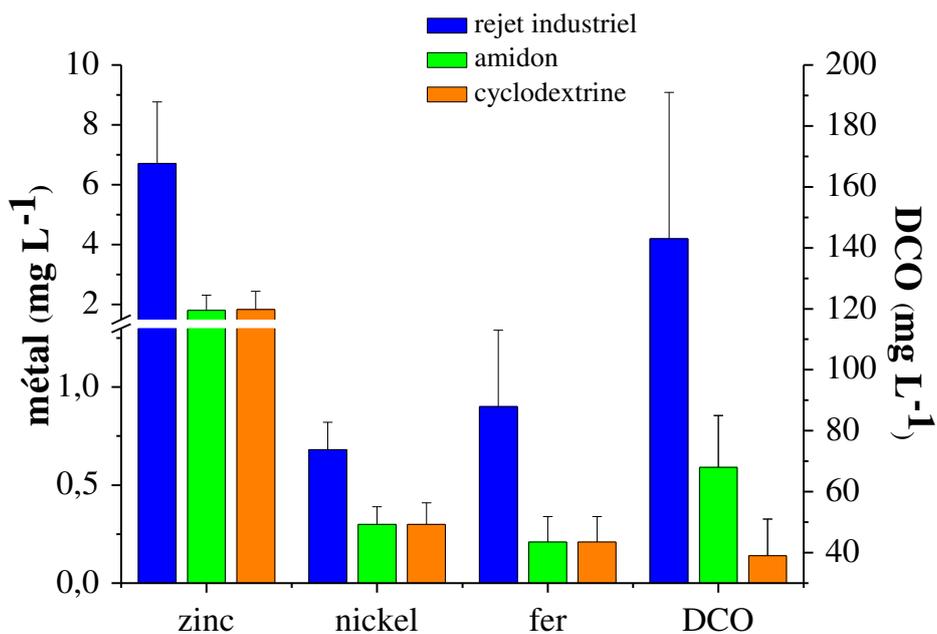


Figure 69 : Rôle des motifs de cyclodextrines dans l'élimination de la DCO présente dans les rejets de Zindel (Conditions : 20 rejets ; temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = 20 °C ; pH_{20°C} = 7 - 8,5).

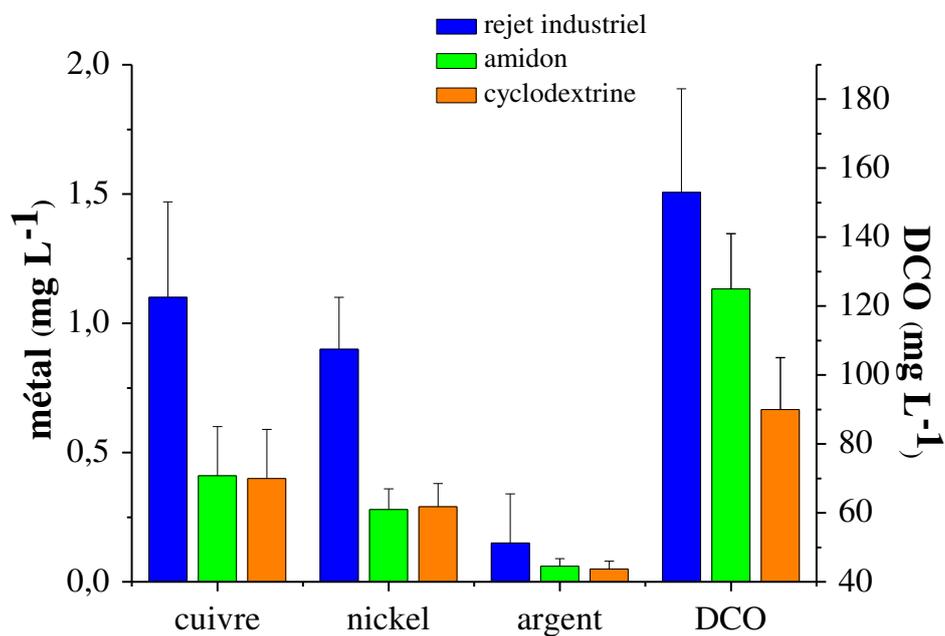


Figure 70 : Rôle des motifs de cyclodextrines dans l'élimination de la DCO présente dans les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acay (Conditions : 20 rejets ; temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = 20 °C ; pH_{20°C} = 7 - 8,5).

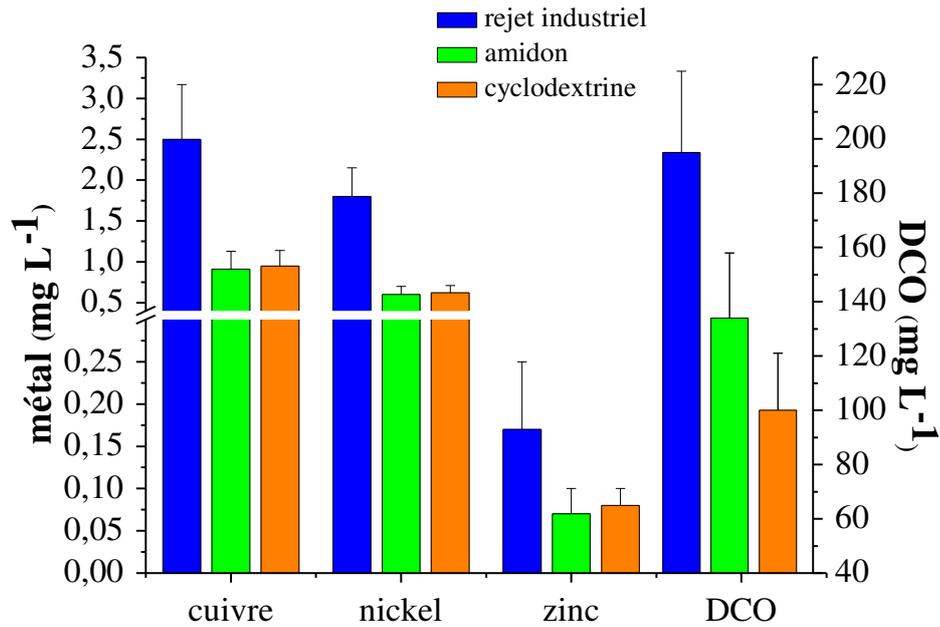


Figure 71 : Rôle des motifs de cyclodextrines dans l'élimination de la DCO présente dans les rejets de Cœur d'Or (Conditions : 20 rejets ; temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = 20 °C ; pH_{20°C} = 7 - 8,5).

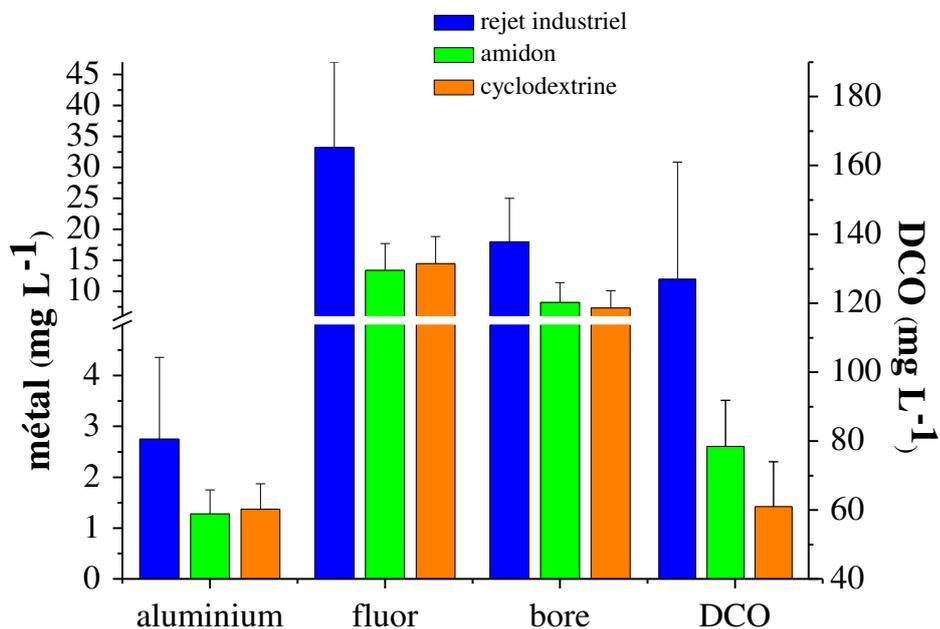


Figure 72 : Rôle des motifs de cyclodextrines dans l'élimination de la DCO présente dans les rejets de Silac (Conditions : 20 rejets ; temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; température = 20 °C ; pH_{20°C} = 7 - 8,5).

Par exemple, le % d'abattement de DCO présente dans le rejet de Zindel (**Tableau 52**) augmente de 20 % si on utilise la CD à la place de l'amidon. Pour les polluants Zn, Ni et Fe, les deux bio-adsorbants présentent des résultats similaires (**Figures 72**). Des conclusions identiques peuvent être tirées des résultats obtenus pour les trois autres rejets. Ces résultats démontrent le rôle important des cavités de CDs dans le mécanisme d'adsorption. La **Figure 73** illustre le mécanisme d'adsorption dans le cas du bio-adsorbant cyclodextrine. Il faut néanmoins noter que les cyclodextrines sont des molécules commerciales ayant un coût beaucoup plus élevé que les coproduits à base de farine déprotéinée.

Bio-adsorbant utilisé	Zindel	Silac	Électrolyse Abbaye d'Acey	Cœur d'Or
amidon	52 %	39 %	18 %	32 %
cyclodextrine	72 %	52 %	42 %	49 %

Tableau 52 : Comparaison des pourcentages moyens d'abattement de la DCO obtenus sur un gel d'amidon et un gel de cyclodextrine (20 rejets pour chaque filière ; conditions du batch identiques).

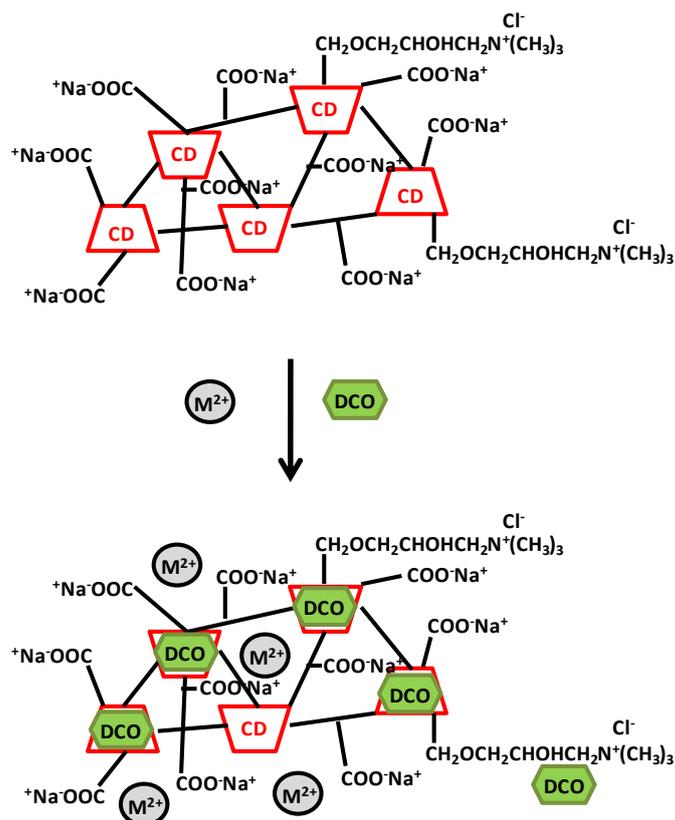


Figure 73 : Réseau polymère contenant des unités réticulées de béta-cyclodextrine (CD) pour la formation de complexes d'inclusion et des groupes carboxyliques pour la chélation des métaux.

4.2. CHARBON ACTIF ET RÉSINES ORGANIQUES

Les résultats obtenus sur les gels d'amidon et de cyclodextrine ont été comparés avec ceux obtenus à partir d'adsorbants conventionnels comme les charbons actifs et les résines organiques échangeuses d'ions. Les résultats sont présentés dans la **Figure 74** (résultats exprimés en concentration) et les **Tableaux 53, 54, 55 et 56** (résultats exprimés en % d'abattement).

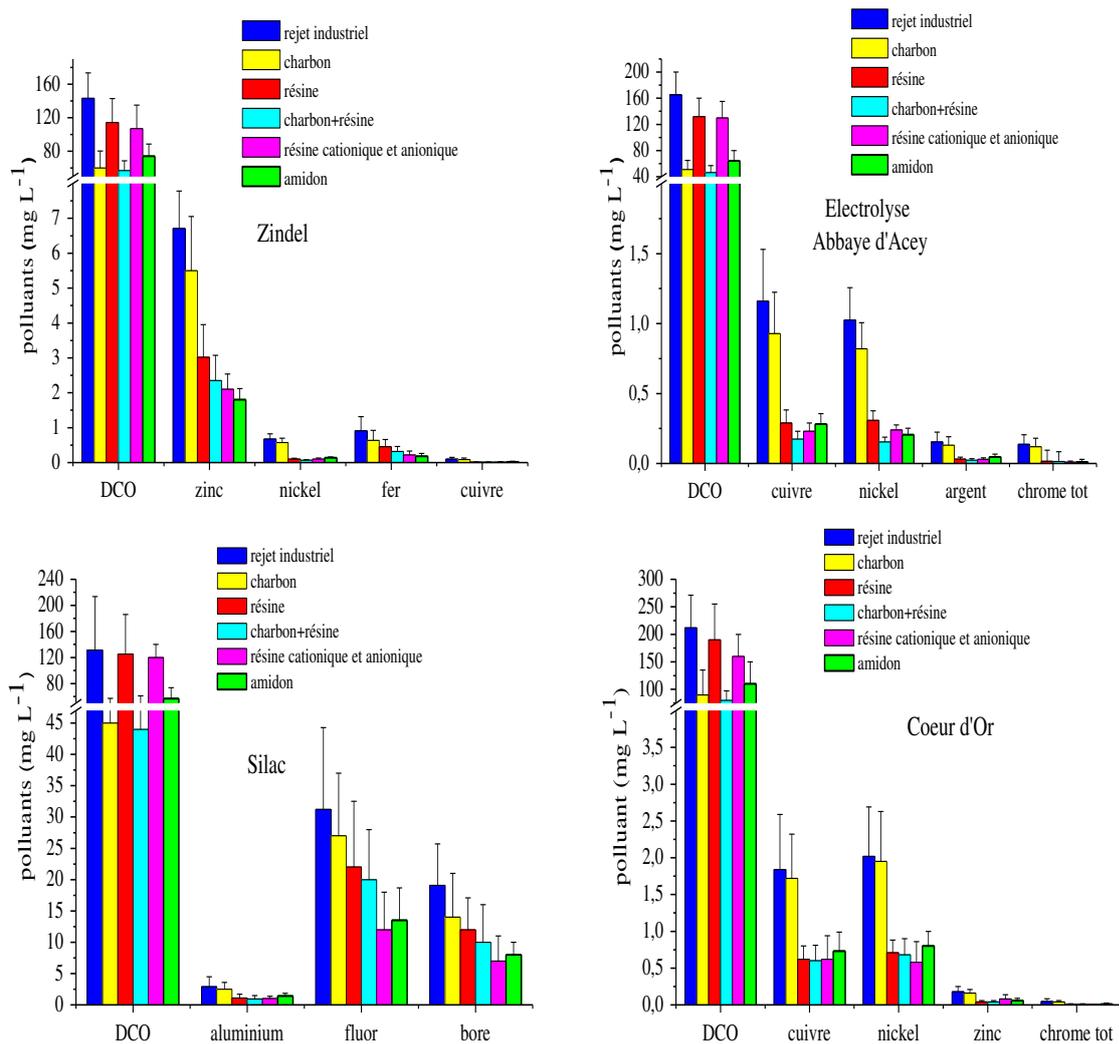


Figure 74 : Comparaison de l'adsorption des principaux polluants de chaque entreprise sur différents adsorbants (les résultats sont la moyenne de 7 rejets ; conditions du batch identiques ; seuls apparaissent les résultats des charbons les plus performants).

Traitement	Polluant				
	Zn	Fe	Ni	Cu	DCO
charbon CA1	5 - 15	10 - 15	5 - 15	5 - 15	40 - 70
charbon CA2	15 - 30	25 - 35	10 - 20	10 - 20	20 - 50
résine cationique	55 - 75	65 - 90	70 - 95	80 - 100	5 - 10
résine anionique	5 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10	10 - 25
résine chélatante	50 - 75	45 - 55	80 - 95	75 - 100	10 - 30
CA1 + résine chélatante	60 - 70	60 - 70	90 - 100	80 - 100	60 - 80
saccharose	10 - 20	5 - 15	10 - 20	10 - 20	0 - 10
amidon	50 - 85	75 - 90	60 - 85	75 - 100	35 - 55
cyclodextrine	55 - 85	75 - 85	60 - 85	75 - 100	65 - 80

Tableau 53 : Gammes de % d'abattement d'adsorption obtenues sur différents systèmes adsorbants pour les rejets de Zindel (Résultats obtenus à partir de 7 rejets ; conditions du batch identiques).

Traitement	Polluant					
	Cu	Ni	Ag	Sn	Cr	DCO
charbon CA1	5 - 15	5 - 10	5 - 10	5 - 10	5 - 15	40 - 75
charbon CA2	15 - 25	15 - 25	10 - 20	10 - 20	10 - 20	20 - 45
résine cationique	65 - 85	60 - 80	55 - 75	50 - 70	80 - 100	5 - 10
résine anionique	10 - 20	5 - 15	5 - 15	5 - 15	10 - 20	10 - 25
résine chélatante	70 - 80	65 - 75	80 - 90	50 - 60	75 - 100	15 - 30
CA1 + résine chélatante	85 - 95	80 - 90	90 - 100	60 - 70	80 - 100	60 - 80
saccharose	10 - 20	10 - 20	5 - 15	10 - 30	5 - 10	0 - 10
amidon	50 - 80	60 - 90	60 - 80	70 - 80	65 - 100	25 - 65
cyclodextrine	60 - 90	60 - 90	50 - 70	70 - 80	65 - 100	40 - 70

Tableau 54 : Gammes de % d'abattement d'adsorption obtenues sur différents systèmes adsorbants pour les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey (Résultats obtenus à partir de 7 rejets ; conditions du batch identiques).

Traitement	Polluant				
	Cu	Ni	Zn	Cr	DCO
charbon CA1	5 - 10	5 - 10	5 - 10	5 - 15	40 - 65
charbon CA2	10 - 20	10 - 20	10 - 20	15 - 25	30 - 50
résine cationique	60 - 75	55 - 80	50 - 80	70 - 95	5 - 20
résine anionique	10 - 20	5 - 15	5 - 15	10 - 20	10 - 25
résine chélatante	55 - 80	50 - 80	60 - 90	65 - 100	5 - 20
CA1 + résine chélatante	60 - 85	60 - 80	70 - 95	70 - 100	45 - 70
saccharose	5 - 10	5 - 10	10 - 20	5 - 10	0 - 10
amidon	55 - 75	55 - 75	60 - 85	65 - 100	40 - 60
cyclodextrine	55 - 75	55 - 75	60 - 85	65 - 100	55 - 70

Tableau 55 : Gammes de % d'abattement d'adsorption obtenues sur différents systèmes adsorbants pour les rejets de Cœur d'Or (Résultats obtenus à partir de 7 rejets ; conditions du batch identiques).

Traitement	Polluant				
	Al	F	Cr	B	DCO
charbon CA1	5 - 20	10 - 20	5 - 10	15 - 30	50 - 70
charbon CA2	15 - 30	5 - 10	5 - 10	5 - 10	30 - 50
résine cationique	50 - 75	5 - 15	35 - 60	10 - 20	5 - 15
résine anionique	5 - 15	40 - 70	5 - 15	40 - 70	10 - 20
résine chélatante	55 - 75	20 - 35	15 - 40	20 - 40	5 - 15
CA1 + résine chélatante	60 - 80	25 - 45	25 - 55	35 - 55	55 - 75
saccharose	20 - 30	5 - 15	5 - 10	0 - 5	5 - 15
amidon	45 - 75	45 - 80	65 - 90	50 - 85	45 - 65
cyclodextrine	45 - 75	45 - 80	65 - 90	50 - 85	50 - 80

Tableau 56 : Gammes de % d'abattement d'adsorption obtenues sur différents systèmes adsorbants pour les rejets de Silac (Résultats obtenus à partir de 7 rejets ; conditions du batch identiques).

D'une manière générale, les conclusions des résultats décrits dans ces figures et ces tableaux sont les suivantes :

- le saccharose réticulé et fonctionnalisé n'a pas de propriétés d'adsorption particulières : ceci démontre que les résultats obtenus sur les gels d'amidon et de cyclodextrine sont principalement dus à leur structure réticulée ; on peut toutefois noter pour l'étain et l'aluminium, présents respectivement dans les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Accey et de Silac, des % d'abattement pouvant atteindre 30 % d'élimination ;
- le couplage charbon+résine est efficace pour abattre les pollutions métallique et organique ;
- les deux bio-adsorbants (amidon et CD) sont également performants, avec un avantage pour la cyclodextrine qui élimine de 10 à 20 % de DCO supplémentaire.

La **comparaison des résultats obtenus par les traitements charbon (CA) et bio-adsorbant** (amidon) a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- la bio-adsorption à l'aide de l'amidon permet de diminuer fortement à la fois les teneurs en ETM, la charge organique et les minéraux (fluor, bore) présents dans les 4 rejets ;
- le CA, qui est couramment utilisé pour enlever la pollution organique, donne de très bons résultats sur les teneurs en DCO : il permet globalement d'abattre entre 5 et 15 % de charge organique supplémentaire par rapport au biopolymère ; par exemple, pour le rejet de Zindel, la concentration moyenne en DCO passe de 143 mg L⁻¹ (rejet brut) à 60 mg L⁻¹ après traitement charbon, soit un abattement de 59 %, alors que l'abattement n'est que de 48 % pour le bioproduit ; la plus forte surface spécifique du charbon par rapport au bioproduit explique ce résultat ;
- le CA est également efficace pour éliminer la DCO des trois autres rejets industriels : par exemple, il élimine 72 % de la DCO présente dans les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey (62 % pour le bioproduit) ; dans tous les cas, le charbon est plus performant que le réseau d'amidon réticulé ;
- cependant, le CA utilisé dans notre étude n'est pas efficace pour éliminer les métaux également présents dans les rejets industriels ; par exemple, la concentration en Zn dans les rejets de Zindel passe de 6,7 mg L⁻¹ à 5,5 mg L⁻¹ après traitement charbon, soit un abattement de 18 %, alors que le même abattement est de 74 % pour le bioproduit (la concentration passe de 6,7 mg L⁻¹ à 1,8 mg L⁻¹) ; de même, pour les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey, les concentrations moyennes en Cu et en Ni passent respectivement de 1,16 et 1 mg L⁻¹, à 0,92 mg L⁻¹ et 0,82 mg L⁻¹ après traitement charbon, alors qu'après bio-adsorption, elles ont fortement diminué pour atteindre des valeurs de 0,23 et 0,2 mg L⁻¹ respectivement ;
- le CA commercial n'interagit pas avec le fluor et le bore contenus dans les rejets de Silac contrairement au bio-adsorbant, avec des % d'abattement de 57 % pour le fluor et de 58 % pour le bore ;
- **en résumé**, le charbon actif est très efficace pour enlever la DCO mais a peu d'effet sur les métaux et les autres substances comme le fluor et le bore ; la

cyclodextrine est plus efficace que le charbon pour éliminer la DCO, ce qui démontre le rôle important des complexes d'inclusion.

La **comparaison des résultats entre les traitements résines et bio-adsorbant** (amidon) a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- le traitement résine chélatante n'a pas d'effet sur la DCO (entre 5 et 15 % d'abattement sur le rejet de Silac et entre 15 et 30 % pour celui d'Électrolyse Abbaye d'Acey) contrairement au bio-adsorbant à base d'amidon (45 - 65% et 25 - 65 % respectivement) ; de même, les résines organiques cationique et anionique n'ont pas permis d'éliminer de la DCO ;
- au contraire, les résines organiques, et en particulier la résine chélatante, sont très efficaces pour éliminer les métaux avec des abattements pouvant atteindre 100 % d'abattement (Ex. pour le Cr et l'Ag pour Électrolyse Abbaye d'Acey ou le Cr pour Cœur d'Or) ;
- en comparant ces résultats à ceux obtenus avec le traitement par bio-adsorption, nous avons remarqué que les abattements sont similaires voire meilleurs dans certains cas, comme par exemple pour les abattements de Zn, Ni et de Fe présents dans les rejets de Zindel ;
- de même que pour le charbon, les résines n'ont pas donné de bons abattements pour le fluor et le bore présents dans le rejet de Silac, alors que le bioproduit permet d'abattre la moitié de la quantité de ces deux polluants ; ceci peut s'expliquer par la présence de complexes stables entre les différents polluants (Al, F, B) qui sont difficiles à éliminer ;
- **en résumé**, les résines sont peu efficaces pour traiter la DCO mais efficace sur les métaux ; l'adsorption des métaux sur les deux bio-adsorbants (amidon et CD) est plus efficace que sur les résines.

La **Figure 74** et les **Tableaux 53-56** montrent également les résultats obtenus à l'aide d'un chaînage charbon-résine. Comme attendu, ce chaînage permet de diminuer efficacement à la fois les pollutions organiques et métalliques présentes dans les 4 rejets. Ces deux traitements successifs permettent d'obtenir de très bons taux d'abattement : pour le rejet d'Électrolyse Abbaye d'Accey bio-adsorbé, nous avons obtenu entre 25 et 65 % d'abattement de DCO, entre 60 et 90 % pour le Ni, alors que pour le même rejet traité charbon+résine, les % sont respectivement de 60-80 % et de 80-90%. Pour le rejet Zindel, les résultats sont plus intéressants pour l'élimination du Zn avec une gamme entre 50 et 85 % pour l'amidon au lieu de 60-70 % pour le chaînage charbon-résine. Les matériaux amidon et CD ont des performances plus importantes que le chaînage charbon-résine pour éliminer le fluor et le bore présents dans les rejets de Silac (**Tableau 56**). **En résumé**, si l'on compare les résultats obtenus, la bio-adsorption est plus efficace que les traitements classiques. De plus, la bio-adsorption utilise un seul matériau adsorbant au lieu des deux adsorbants conventionnels (charbon+résine) pour obtenir des performances similaires.

En conclusion, tous les résultats de cette étude, obtenus sur des adsorbants conventionnels, sont conformes à ceux publiés dans la littérature, à savoir que les charbons sont connus pour éliminer fortement la DCO et les résines organiques les métaux, bien que ces deux systèmes de traitement soient reconnus pour avoir un prix relativement élevé. La comparaison de ces résultats avec ceux de la bio-adsorption a montré des résultats d'abattement chimique plus intéressants lors de l'utilisation des bio-adsorbants amidon et CD.

CHAPITRE 3 : RÔLE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE

L'**oxydation chimique** est une étape couramment utilisée dans le milieu industriel comme étape de prétraitement pour oxyder ou dégrader des substances chimiques. Les oxydants les plus utilisés sont l'eau de javel, l'eau oxygénée ou encore le bisulfite de sodium. Ces oxydants sont connus pour améliorer le fonctionnement des stations en favorisant la précipitation des métaux et l'élimination de la DCO.

De plus en plus, l'oxydation catalytique dite **oxydation avancée** fait l'objet de nombreuses études. Elle est notamment proposée comme traitement pour éliminer complètement la DCO, et en particulier la DCO dite dure. L'oxydation catalytique offre, en effet, des performances élevées pour la minéralisation des matières organiques, et présente l'avantage d'une production de déchets fortement réduite. Il existe plusieurs méthodes d'oxydation parmi lesquelles l'ozonation et la photolyse. Une technique souvent utilisée consiste à coupler ces deux méthodes car l'utilisation combinée d'un oxydant puissant comme l'ozone et d'un aide-oxydant comme les UV permet d'augmenter la minéralisation des composés organiques.

L'objectif de ce chapitre est de comparer les performances de deux méthodes d'oxydation, l'ozonation seule et l'ozonation couplée à la photolyse, sur deux polluants organiques présents dans les rejets de la filière traitement de surfaces, le 1,2-dichlorobenzène et le nonylphénol diéthoxylate. Nous décrivons également les résultats d'oxydation obtenus sur les rejets industriels.

1. INTÉRÊT DE L'OXYDATION SUR LES REJETS NON TRAITÉS

1.1. ABATTEMENT CHIMIQUE OBTENU SUR DEUX SUBSTANCES ORGANIQUES

Le 1,2-dichlorobenzène ou DCB appartient à la famille des composés organo-halogénés volatils. Sa structure est donnée dans la **Figure 75**. C'est une molécule organique très stable et très peu soluble dans l'eau (130 mg L^{-1}), qui ne se décompose qu'à température assez élevée avec formation de produits toxiques. Le DCB est utilisé dans l'industrie comme solvant ou intermédiaire en synthèse organique (préparation de pesticides ou de produits pharmaceutiques).

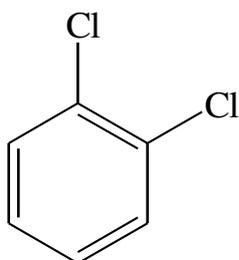


Figure 75 : Structure chimique du 1,2-dichlorobenzène ou DCB.

Une solution synthétique de DCB à la concentration de 50 mg L^{-1} a été oxydée par ozonation et ozonation couplée à la photolyse. Les résultats du suivi de l'évolution de la concentration en DCB dans la solution ainsi que celle du carbone organique total (COT) sont décrits dans la **Figure 76**. L'ozonation seule ne suffit pas à dégrader la molécule de DCB : après 60 min de réaction, on obtient, en effet, une diminution de 70 % de la concentration en DCB et de 43 % de la quantité de COT. L'interprétation des pics obtenus sur le spectre de GC-MS (**Figure 77**) a permis de mettre en évidence que lors de l'ozonation, le DCB se dégrade en trois sous-produits, à savoir le 2,3-dichlorophénol, le 3,4-dichlorophénol et le 2-chlorophénol. La structure chimique de ces 3 composés est donnée dans la **Figure 78**. La dégradation de la molécule « mère » et de ces trois molécules « filles » n'est donc pas totale après 60 min d'ozonation. Cependant, lorsque l'on couple la photolyse à l'ozonation, nous observons l'élimination du DCB dans la solution après 60 min de traitement et la dégradation des trois sous-produits est quasi-totale.

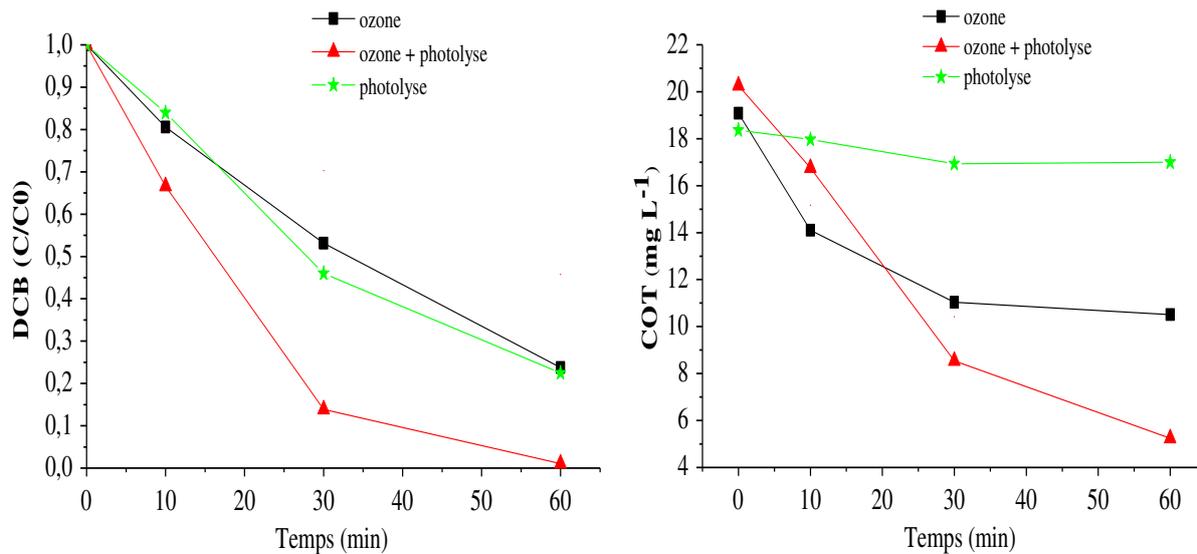


Figure 76 : Variation du taux de DCB (à gauche) et des concentrations en COT (à droite) lors d'une étape d'ozonisation et d'une étape d'ozonisation couplée à une lampe UV. (Conditions d'ozonisation : 1 mg d'O₃ par min ; C concentration au temps t et C0 concentration au temps t = 0).

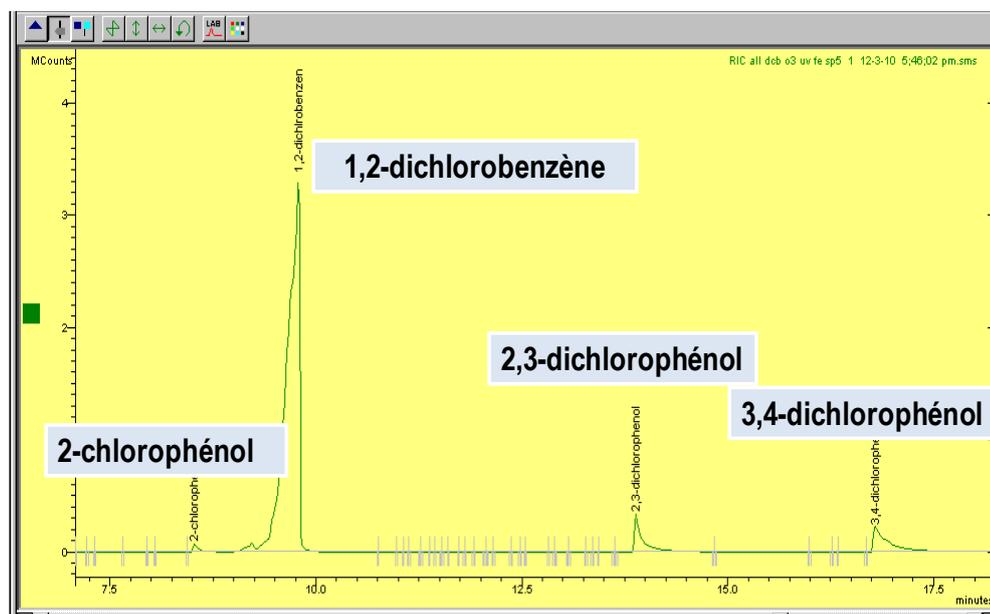


Figure 77 : Spectre de GC-MS obtenu après oxydation (après 60 min d'ozonation) montrant les trois produits de dégradation du DCB.

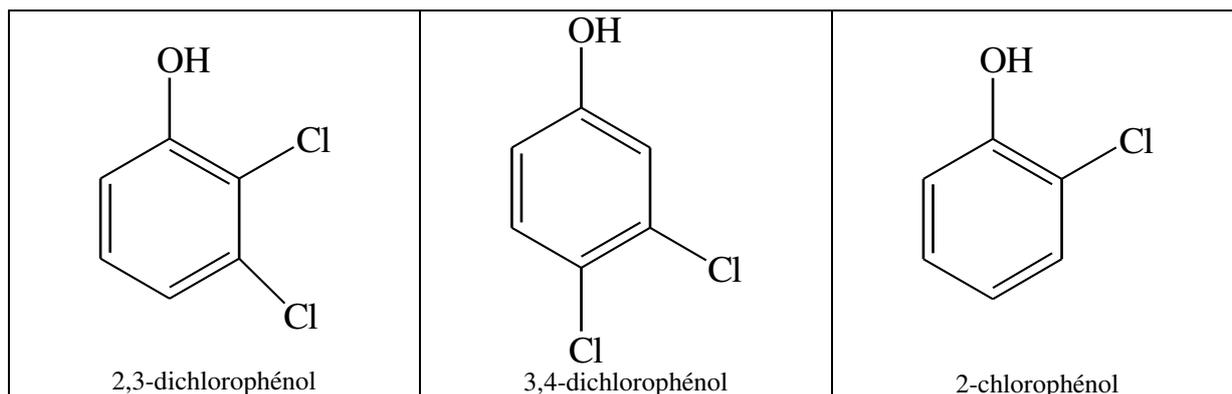


Figure 78 : Structure chimique des métabolites formés lors de l'oxydation catalytique du 1,2-dichlorobenzène.

Le terme nonylphénols recouvre un grand nombre d'isomères différents appartenant à la famille des alkylphénols. Les nonylphénols sont utilisés pour produire essentiellement des éthoxylates de nonylphénols qui sont ensuite incorporés dans des formulations industrielles. Ils trouvent des applications dans les détergents, les peintures, les plastiques, les produits phytosanitaires, ou encore comme stabilisants ou agents tensio-actifs. Les éthoxylates de nonylphénols ne sont pas stables dans l'environnement et sont rapidement dégradés en nonylphénols. La structure du nonylphénol diéthoxylate ou NP2OE est décrite dans la **Figure 79**. La formule brute du NP2OE est $C_{19}H_{32}O_3$ et sa masse molaire de 308 g mole^{-1} .

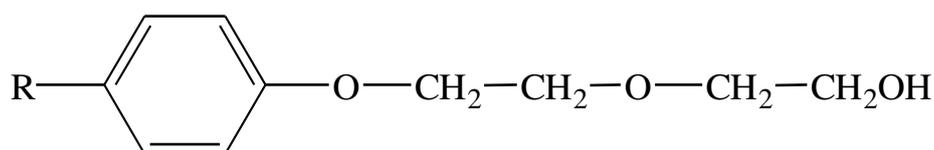


Figure 79 : Structure chimique du nonylphénol diéthoxylate
(le R est une longue chaîne de 9 carbones ramifiée ou non).

Des solutions initiales de NP2OE ayant une concentration de COT de 50 mg L^{-1} ont été préparées. Dans une mole de substance, la masse de carbone est de $19 \times 12 = 228 \text{ g}$. Connaissant la masse molaire du composé et sa densité ($d = 1,046$), on peut alors calculer la masse, et donc le volume nécessaire correspondant à une valeur de COT de 50 mg L^{-1} : une masse de NP2OE est de 67 mg qui correspond à un volume de $70 \text{ }\mu\text{L}$.

La **Figure 80** montre le suivi de l'évolution de la concentration en COT d'une solution de NP2OE oxydée par ozonation ou par ozonation couplée à la photolyse. Les résultats montrent que cette molécule est beaucoup plus difficile à dégrader que la molécule de DCB. En effet, malgré un temps de réaction très long (1450 minutes), l'ozonation et le couplage ozone-photolyse ont permis respectivement d'abattre seulement 16 % et 29 % du COT.

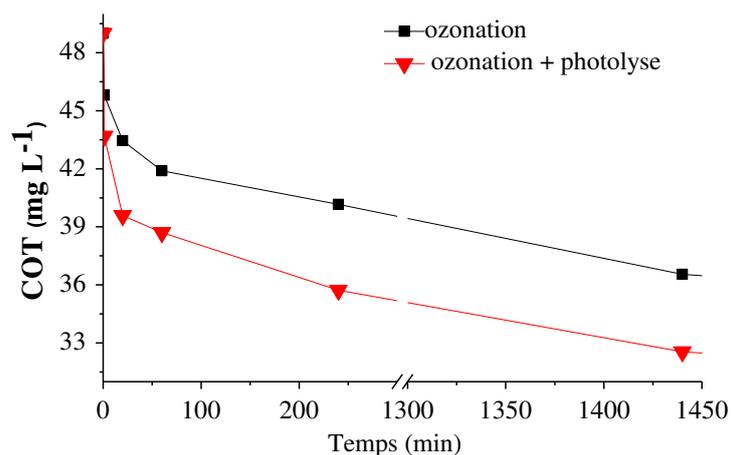


Figure 80 : Variation de la concentration en COT lors d'une étape d'ozonisation et d'une étape d'ozonisation couplée à une lampe UV d'une solution de nonylphénol diéthoxylate (Conditions : solution initiale de NP2OE à 50 mg L⁻¹ de COT ; 1 mg d'O₃ par minute pour l'ozonation).

1.2. REJETS INDUSTRIELS

Les mêmes réactions d'ozonation et de photolyse ont été effectuées sur des rejets industriels contenant du DCB et/ou des nonylphénols, et donc du NP2OE. Les **Tableaux 57 et 58** décrivent les résultats obtenus sur les rejets de Cœur d'Or et d'Électrolyse Abbaye d'Acey. Le rejet de Cœur d'Or contient 946 µg L⁻¹ de DCB, 10,8 µg L⁻¹ de NP2OE, 40 mg L⁻¹ de COT, 120 mg L⁻¹ de DCO, 0,95 mg L⁻¹ de Ni et 1,01 mg L⁻¹ de Cu. La comparaison des réactions d'ozonation et d'ozonation couplée à une étape de photolyse montre que cette dernière réaction donne des résultats d'abattement plus intéressants que l'ozonation seule. Après ozonation et photolyse (60 min de réactions), les concentrations suivantes ont été obtenues : < 0,3 µg L⁻¹ de DCB, < 0,1 µg L⁻¹ de NP2OE, 16,7 mg L⁻¹ de COT, 57 mg L⁻¹ de DCO, 0,93 mg L⁻¹ de Ni et 0,8 mg L⁻¹ de Cu.

Une diminution de la quantité de Cu a été également observée. Ceci peut s'expliquer par le fait que cet élément est capable de former des composés organométalliques solubles, dont la partie organique peut être dégradée suite au traitement par oxydation, et le métal peut alors précipiter sous forme d'hydroxyde (Udrea et Bradu, 2003). Des résultats similaires sur le rejet d'Électrolyse Abbaye d'Acay ont été obtenus : après 60 min de traitement, le couplage ozonation-photolyse permet de diminuer de 60 % le COT, de 55 % la DCO (ozonation seule : dégradation de 30 % du COT et de 37 % de la DCO), et la concentration en Cu.

En résumé, l'ozonation couplée à la photolyse est une étape de traitement capable de dégrader une partie de la charge organique présente dans les rejets avec une diminution significative du COT et de la DCO. Il semble que cette étape d'oxydation permet de rompre les interactions organométalliques, ce qui pourrait permettre de rendre les métaux plus disponibles pour l'étape de bio-adsorption.

	O ₃	O ₃ /UV						
Temps	COT	COT	DCO	DCO	Ni	Ni	Cu	Cu
0	40	40	120	120	0,95	0,95	1,01	1,01
15	32,9	28,1	105	88	0,95	0,93	0,96	0,89
30	29,6	20,4	88	76	0,95	0,93	0,95	0,85
60	24,6	16,7	79	57	0,94	0,93	0,92	0,8

Tableau 57 : Variations en fonction du temps des paramètres COT, DCO, Ni et Cu lors des réactions d'ozonation (O₃) et d'ozonation couplée à la photolyse (O₃/UV) pour un rejet de Cœur d'Or en fonction du temps (Conditions : [DCB] = 946 µg L⁻¹ ; [NP2OE] = 10,8 µg L⁻¹ ; Ozonation = 1 mg d'O₃ par minute).

	O ₃	O ₃ /UV						
Temps	COT	COT	DCO	DCO	Ni	Ni	Cu	Cu
0	33,8	33,8	105	105	0,35	0,35	0,63	0,63
15	27,9	22,1	84	68	0,35	0,35	0,6	0,47
30	25,1	16,2	77	56	0,35	0,35	0,56	0,44
60	22,2	12,8	65	48	0,35	0,34	0,53	0,41

Tableau 58 : Variations en fonction du temps des paramètres COT, DCO, Ni et Cu lors des réactions d'ozonation (O₃) et d'ozonation couplée à la photolyse (O₃/UV) pour un rejet d'Électrolyse Abbaye d'Acay en fonction du temps (Conditions : [DCB] = 200 µg L⁻¹ ; [Nonylphénols] = 0,11 µg L⁻¹ ; [OP2OE] = 3 µg L⁻¹ ; Ozonation = 1 mg d'O₃ par minute).

2. INTÉRÊT DE L' OXYDATION SUR LES REJETS BIO-ADSORBÉS

Le **Figure 81** compare les concentrations des principaux polluants présents dans les 4 rejets industriels après un traitement à l'aide du bio-adsorbant et après un double traitement bio-adsorption et oxydation à l'aide du couplage ozone-UV. L'oxydation a été effectuée avant ou après l'étape d'adsorption. Le bioproduit permet d'abattre la majorité des ETM et des minéraux présents dans les rejets. L'étape d'oxydation n'agit quasiment pas sur les polluants métalliques, exceptée une légère diminution du cuivre pour les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey et de Cœur d'Or. Une légère diminution du fluor et du bore présents dans les rejets de Silac a été observée.

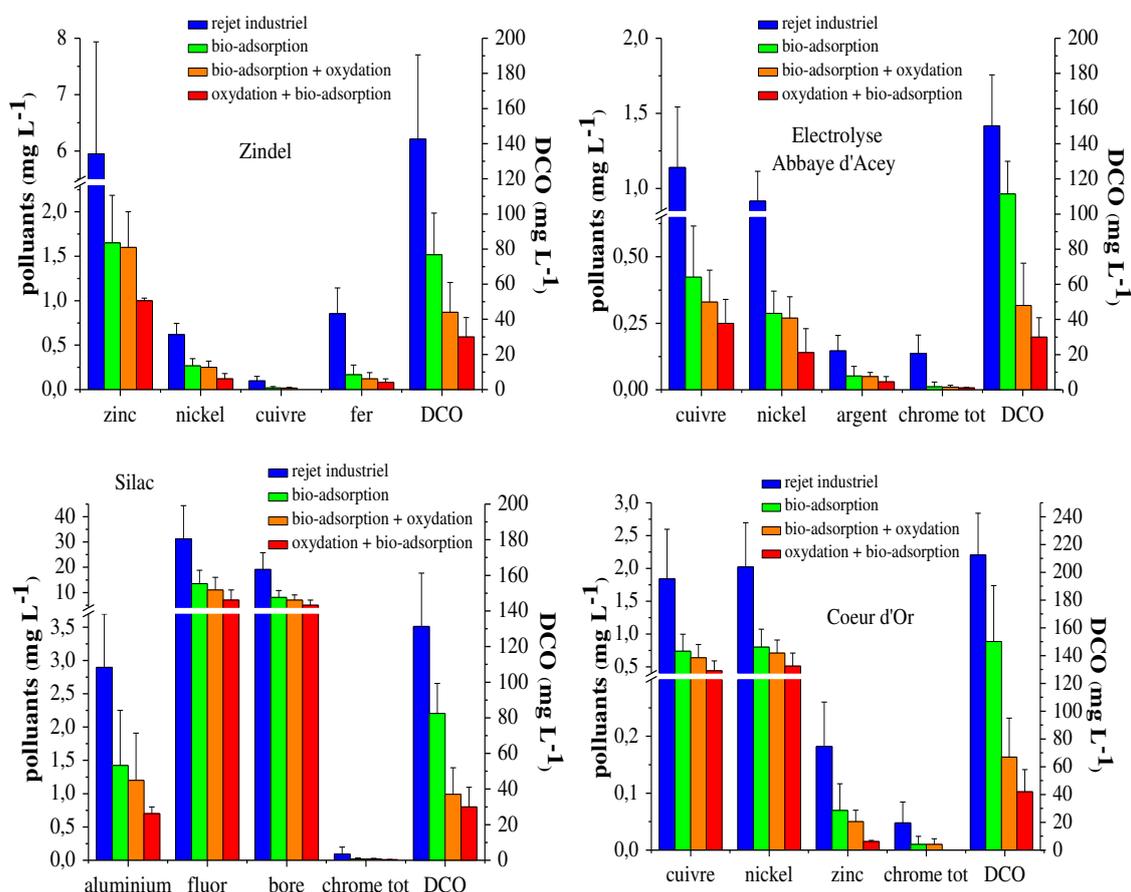


Figure 81 : Comparaison des concentrations des principaux polluants présents dans les rejets après bio-adsorption et après bio-adsorption couplée à une étape d'oxydation.

Pour la DCO, le traitement par bio-adsorption seul donne des abattements allant de 25 % à 65 % (**Figure 81**). Le fait d'ajouter un traitement par oxydation après l'étape de bio-adsorption permet d'augmenter de manière significative l'abattement de la charge organique présente dans les 4 rejets. Une augmentation de l'abattement de la DCO de 22 %, 45 %, 39 % et 44 % est respectivement observée pour les rejets de Zindel, Électrolyse Abbaye d'Accey, Silac et Cœur d'Or.

Lorsque l'on réalise l'étape d'oxydation avant la bio-adsorption, une amélioration significative des abattements de tous les polluants a été mise en évidence. Par exemple, pour le rejet de Zindel, nous avons une concentration en zinc après bio-adsorption de $1,6 \text{ mg L}^{-1}$; en réalisant une étape d'oxydation avant le traitement avec le biopolymère, cette concentration diminue jusqu'à 1 mg L^{-1} . Des diminutions similaires ont été observées pour les 3 autres rejets. De même, la comparaison des résultats obtenus après adsorption, oxydation-adsorption et adsorption-oxydation, a permis de montrer que le couplage oxydation-adsorption est le plus efficace pour abattre la DCO. En effet, les taux d'abattement ont augmenté de l'ordre de 10 à 25 % lorsque l'étape d'oxydation est réalisée avant le traitement par le bio-adsorbant.

Ces résultats peuvent être liés au fait que les rejets industriels contenant une multi-pollution (métallique, organique et minérale) sont complexes et que les différentes substances présentes dans le même rejet peuvent interagir entre-elles en formant des complexes plus ou moins stables. Or, ces complexes diminuent la capacité qu'ont les polluants à interagir avec les sites actifs du biopolymère lors de l'adsorption. Le fait de mettre en place un traitement par oxydation avant la bio-adsorption permet alors de détruire ces complexes rendant ainsi les polluants plus disponibles pour interagir avec les sites actifs du bio-adsorbant, ce qui pourrait expliquer les diminutions supplémentaires obtenues.

En résumé, les traitements d'oxydation et de bio-adsorption sont complémentaires et permettent d'obtenir des résultats proches du rejet zéro pollution.

PARTIE 7 : GAIN ENVIRONNEMENTAL OBTENU SUITE À L'UTILISATION DE LA BIO-ADSORPTION COMME ÉTAPE DE FINITION

Les résultats de suivi analytique décrits dans la partie précédente ont permis de montrer que, d'une part, les rejets des 4 filières industrielles sont des mélanges complexes de contaminants, et d'autre part, que la majorité de ces mélanges est conforme aux limites fixées par la réglementation. Cependant, tous les rejets contiennent encore une contamination non négligeable, qui pourrait exercer un impact sur le milieu. Nous avons démontré que le traitement par adsorption sur un matériau à base d'amidon permet de diminuer significativement les quantités de contaminants présents dans tous les rejets.

À notre connaissance, il existe peu de travaux scientifiques sur l'impact environnemental réel des rejets issus des filières TS. Du fait de la complexité chimique des rejets, il n'est absolument pas certain qu'il soit possible de prédire de manière correcte leur impact sur les végétaux, aquatiques et/ou terrestres, et les organismes aquatiques à partir des données de toxicité de chaque métal (single toxicity) en se basant sur les modèles usuels de toxicité des mélanges (mixture toxicity) disponibles dans la littérature (CA-concentration addition, IA-independent action, MM-mixed model).

Deux publications récentes de notre équipe ont démontré que ces modèles – pour utiles qu'ils soient en l'absence d'informations plus complètes – sous-estiment largement les effets de certains mélanges de contaminants. En effet, nous avons constaté que la toxicité des mélanges réels est très supérieure à celles des mélanges reconstitués ou à celle prédite par les modèles de calcul de la toxicité des mélanges (Adam et al., 2010, 2009).

L'objectif de notre étude est également de déterminer la toxicité des rejets industriels, bruts ou traités par adsorption, sur le milieu naturel. Afin d'évaluer l'impact des rejets, nous avons, d'une part, réalisé des tests d'immobilité Daphnie (mesures effectuées par un laboratoire accrédité COFRAC-LCDI, Noyon), et d'autre part, nous avons mis en œuvre des tests écotoxicologiques normalisés basés sur l'utilisation de graines de l'espèce *Lactuca sativa* (laitue cultivée). Les paramètres taux de germination, longueur et masse des plants ont été mesurés.

Le travail entrepris vise plus particulièrement à répondre aux questions suivantes :

- Est-ce que les rejets des 4 unités industrielles présentent une toxicité vis-à-vis du test d'immobilité Daphnie ?
- Est-ce que les rejets de TS ont un impact sur la germination et la croissance de *Lactuca sativa* ?
- **Est-ce que la variabilité chimique de la contamination se traduit par une variabilité des réponses écotoxicologiques ?**
- Peut-on identifier quelles sont les substances présentes dans le rejet qui sont principalement responsables des réponses observées ?
- **L'abattement chimique supplémentaire obtenu grâce à la bio-adsorption se traduit-il par un gain environnemental quantifiable ?**
- L'utilisation d'une étape supplémentaire d'oxydation chimique permet-elle de diminuer l'intensité des effets négatifs induits par l'exposition aux rejets sur la germination et la croissance des laitues ?

Dans le premier chapitre de cette partie, nous décrivons les résultats des bio-essais après exposition des laitues aux rejets industriels, avant et après bio-adsorption et/ou oxydation. Nous présentons ensuite dans le second chapitre les données écotoxicologiques obtenues sur des solutions synthétiques mono- et polycontaminées. Dans le troisième chapitre, nous comparons les résultats des bio-essais avant et après bio-adsorption/adsorption et traitement oxydation.

CHAPITRE 1 : BIO-ESSAIS SUR LES REJETS INDUSTRIELS

1. TESTS DAPHNIES

Il existe de nombreuses méthodes de mesure des impacts d'une eau usée sur l'environnement aquatique. L'**évaluation environnementale** d'un rejet est le plus souvent effectuée à l'aide de tests écotoxicologiques in vitro ou à l'aide d'indices biologiques in natura. Parmi les tests de toxicité, ceux avec les **daphnies** sont systématiquement employés dans le cadre de la surveillance d'eaux usées. Ces tests sont pris en compte dans le calcul de la redevance pour détérioration de la qualité des eaux. Les daphnies sont des petits crustacés d'eau douce fréquemment rencontrés dans les eaux douces calmes, de l'ordre Cladocera.

Un **test de toxicité** a pour but de fournir des données sur les effets d'un échantillon afin d'en apprécier, par extrapolation, le danger pour l'environnement. Les effets toxiques sont mesurés en laboratoire en exposant des organismes indicateurs à l'échantillon à tester et par comparaison avec un contrôle témoin (sans contaminant), en s'appuyant sur les relations entre la dose et la réponse (inhibition par exemple). Les tests permettent la quantification de la toxicité et évaluent le degré de signification statistique des résultats.

Les réponses des organismes daphnies pour chaque concentration au terme du test, exprimées en pourcentage d'inhibition par rapport aux témoins, sont calculées de la manière suivante :

$$\text{inhibition de la mobilité (\%)} = \frac{\text{nombre de daphnies immobiles}}{\text{nombre total de daphnies exposées}} \times 100$$

L'obtention des valeurs d'inhibition de la mobilité permet la réalisation de courbes dose-réponse, à partir desquelles sont extraites les concentrations efficaces CE_x ou concentrations d'effets. CE_x représente la concentration ayant un effet sur % des individus. Plus la CE est élevée, plus la toxicité est faible.

Le **Tableau 59** donne les gammes de valeurs de CE50-24 h obtenues à l'aide du test d'immobilité daphnie, réalisé une fois par mois durant les années 2009 et 2010, pour les 4 rejets industriels. L'ordre de toxicité obtenue est le suivant : Silac < Zindel << Électrolyse Abbaye d'Acey ~ Cœur d'Or. Le rejet de Silac, qui contient principalement les substances Al, F et B, est celui qui a le moins d'impact sur la mobilité des daphnies. Les rejets de Cœur d'Or et d'Électrolyse Abbaye d'Acey, qui présentent des compositions chimiques voisines (présence de Cu et Ni), montrent tous deux une toxicité très élevée. Ces valeurs de CE50-24h sont importantes pour déterminer l'équitox qui représente le nombre d'unités de toxicité d'un échantillon avec le test daphnies, selon l'équation ci-dessous :

$$\frac{Equitox}{m^3} = \frac{100}{CE_{50} - 24h \text{ (en \%)}}$$

	Silac	Zindel	Cœur d'Or	Électrolyse Abbaye d'Acey
Principaux polluants présents dans les rejets	Al, F, B et DCO	Zn et DCO	Cu, Ni et DCO	Cu, Ni et DCO
CE50 - 24 h en %	> 90	70 - > 90	0,5 - 3	0,5 - 3,5

Tableau 59 : Gammes des valeurs de CE50 - 24h exprimées en % pour le test d'immobilité daphnie obtenue avec les 4 rejets industriels (les analyses ont été effectuées par un laboratoire accrédité : LCDI-Laboratoire Central D'analyses Industrielles, Noyon).

La **Figure 82** décrit les variations pendant 11 mois de l'inhibition de la mobilité de *Daphnia magna* pour les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey. Les résultats montrent une variabilité élevée de cette inhibition. Par exemple, pour le mois de janvier 2010, la CE50-24h obtenue sur le rejet est de 3 % alors que pour le mois d'avril 2010, cette valeur a été divisée par un facteur supérieur à 4.

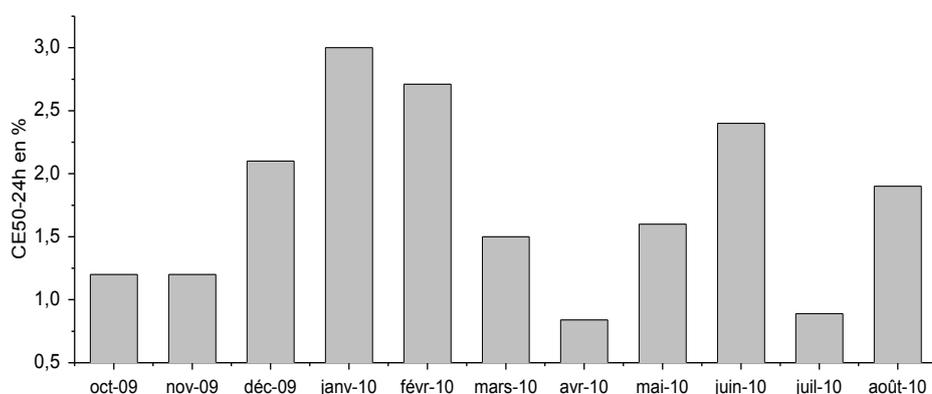


Figure 82 : Variations pendant 11 mois de la CE50-24h lors d'un test d'immobilité de *Daphnia magna* réalisé avec les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey (les analyses ont été effectuées par un laboratoire accrédité, LCDI-Laboratoire Central D'analyses Industrielles, Noyon).

Les organismes utilisés pour mesurer l'impact d'un rejet industriel sont souvent représentatifs de milieux présentant des conditions écologiques différentes de ceux qu'ils servent à évaluer. Dans le cas présent, les daphnies ne fournissent pas nécessairement d'informations fiables et pertinentes par rapport aux caractéristiques écologiques des milieux récepteurs. En outre, c'est un organisme connu pour avoir une sensibilité très variable.

Il est souvent considéré que la protection de l'environnement ne saurait se limiter à la protection d'une seule espèce censée être représentative (Vindimian, 2001). Dans nos études écotoxicologiques, nous avons choisi d'utiliser un bio-indicateur végétal *Lactuca sativa* pour évaluer l'impact des mélanges industriels. Ce bio-indicateur a donné des résultats intéressants sur des solutions synthétiques métalliques (Bagur-González et al., 2010, Arias-Barreiro, 2009, Guierrez-Garcia, 2007).

2. RÉSULTATS DES TESTS DE GERMINATION

2.1. INFLUENCE DU TYPE DE REJET SUR LA GERMINATION

Les résultats décrits dans le **Tableau 60** permettent d'observer un impact de tous les rejets des différentes unités industrielles sur la germination des graines de laitues par rapport au témoin. Le nombre de graines germées est de 15 graines pour le témoin, alors que pour les rejets, il est respectivement de 11, 9, 8 et 7 pour Silac, Zindel, Cœur d'Or et Électrolyse Abbaye d'Acely. Exprimé en pourcentage par rapport au témoin, le taux de germination diminue quel que soit le rejet.

Cependant, la toxicité est différente suivant le type de polluants présents dans le rejet : les mélanges contenant du Cu et du Ni présentent la plus forte toxicité alors que ceux contenant Al, F et B ont l'impact le plus faible. L'ordre de toxicité obtenu, à savoir Silac < Zindel < Cœur d'Or ~ Électrolyse Abbaye d'Acely, est le même que celui observé lors du test Daphnies. La toxicité est également fonction de la concentration des polluants présents dans le rejet. Plus la concentration est élevée plus la germination diminue : par exemple, pour le rejet de Zindel, plus le Zn augmente plus l'inhibition de la germination est importante (**Tableau 60**).

Néanmoins, si on compare les rejets de Cœur d'Or et d'Électrolyse Abbaye d'Acey, ces derniers rejets, qui présentent des concentrations en Cu et Ni plus faibles, donnent les taux de germination les plus faibles. Dans ce cas, l'inhibition observée et vraisemblablement liée à la présence d'autres substances chimiques (ex. Ag, Sn, etc.) dans les rejets. En effet, bien qu'elles se trouvent en très faibles concentrations dans les mélanges, ces substances peuvent, d'une part, apporter une toxicité supplémentaire, et d'autre part créer de possibles interactions avec les autres contaminants présents.

Effluent Témoin	Nombre de graines germées	Taux de germination
Témoin 1	15 / 15 / 15	100 %
Témoin 2	15 / 15 / 15	100 %
Témoin 3	15 / 15 / 15	100 %
Entreprise (Rappels des principaux polluants et leur concentration en mg L⁻¹)	Nombre de graines germées	Taux de germination
Silac (Al, F, B et DCO)		
Rejet 1 ([Al] = 0,6 ; [F] = 15,4 ; [B] = 21,1 ; [DCO] = 105)	11 / 12 / 12	78 %
Rejet 2 ([Al] = 1,4 ; [F] = 22 ; [B] = 26,8 ; [DCO] = 159)	11 / 12 / 11	76 %
Rejet 3 ([Al] = 2,8 ; [F] = 25 ; [B] = 20 ; [DCO] = 154)	11 / 10 / 11	71 %
Zindel (Zn et DCO)		
Rejet 1 ([Zn] = 4,3 ; [DCO] = 93)	9 / 9 / 10	62 %
Rejet 2 ([Zn] = 5,2 ; [DCO] = 159)	11 / 10 / 10	69 %
Rejet 3 ([Zn] = 6,5 ; [DCO] = 144)	9 / 9 / 9	60 %
Cœur d'Or (Cu, Ni et DCO)		
Rejet 1 ([Cu] = 3,2 ; [Ni] = 1,5 ; [DCO] = 199)	8 / 8 / 7	51 %
Rejet 2 ([Cu] = 2,1 ; [Ni] = 1,4 ; [DCO] = 145)	9 / 9 / 8	58 %
Rejet 3 ([Cu] = 2,9 ; [Ni] = 1,7 ; [DCO] = 166)	8 / 8 / 8	53 %
Électrolyse Abbaye d'Acey (Cu, Ni et DCO)		
Rejet 1 ([Cu] = 0,9 ; [Ni] = 0,89 ; [DCO] = 134)	8 / 8 / 8	53 %
Rejet 2 ([Cu] = 1,3 ; [Ni] = 1,05 ; [DCO] = 137)	7 / 7 / 7	47 %
Rejet 3 ([Cu] = 1,1 ; [Ni] = 0,82 ; [DCO] = 140)	8 / 8 / 7	51 %

Tableau 60 : Nombre de graines de *Lactuca sativa* germées et taux de germination calculé pour 3 prélèvements de chaque unité industrielle (Conditions décrites dans la partie expérimentale ; trois réplicats pour chaque rejet).

Les photographies de la **Figure 82** illustrent l'impact sur la germination des graines de laitue.

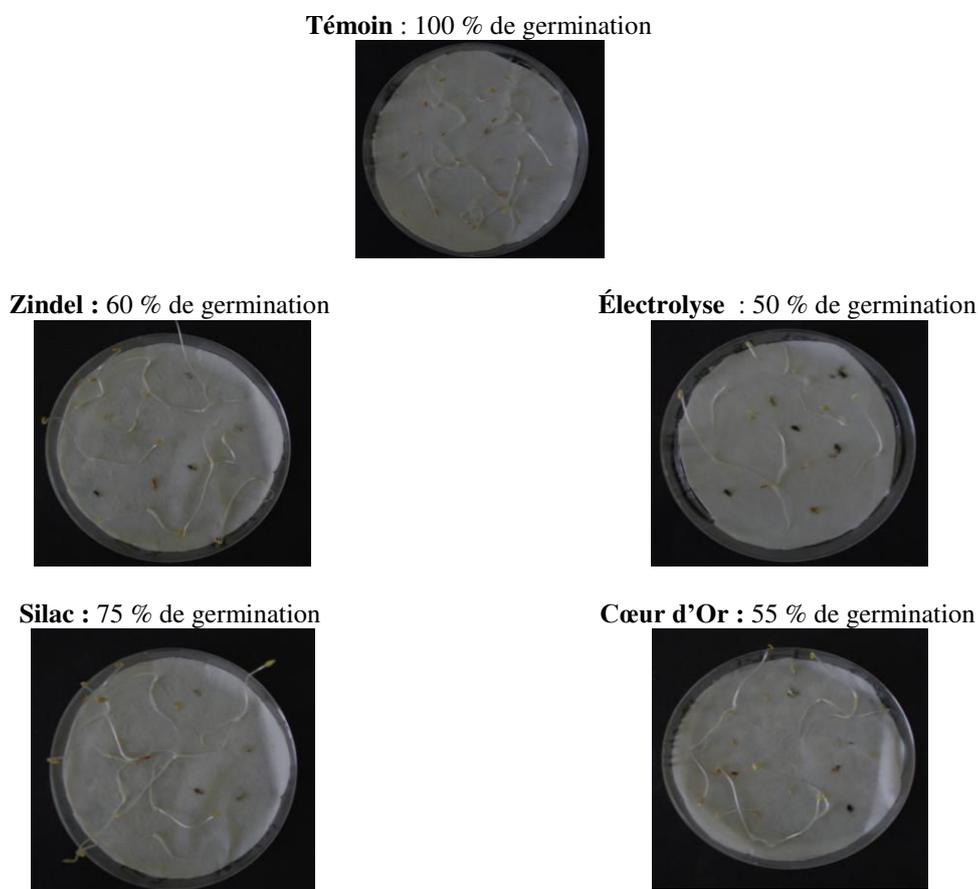


Figure 82 : Illustrations des tests de germinations effectués sur un témoin et les 4 rejets industriels.

2.2. SUIVI DES RÉSULTATS DANS LE TEMPS

La **Figure 83** représente les variations temporelles du taux de germination des graines de *Lactuca sativa* pour les 4 rejets industriels. Il existe une variation de la toxicité en fonction du temps. Cette variation est reliée à la variabilité chimique des différents rejets. Encore une fois, la toxicité est modulée par la nature et la concentration des polluants présents dans le rejet. Le rejet de Silac inhibe la germination de *Lactuca sativa* entre 10 et 35 % (moyenne 25 %). Le rejet de Zindel est plus toxique que celui de Silac avec une inhibition de germination comprise entre 20 et 45 % (moyenne 36 %). Les deux rejets les plus toxiques sont ceux de Cœur d'or et d'Électrolyse Abbaye d'Acéy, avec des taux d'inhibition compris respectivement entre 46 et 55 % (moyenne 45 %) et entre 32 et 62 % (moyenne 50 %). Le taux de germination moyen a été calculé en fonction du nombre de tests réalisés.

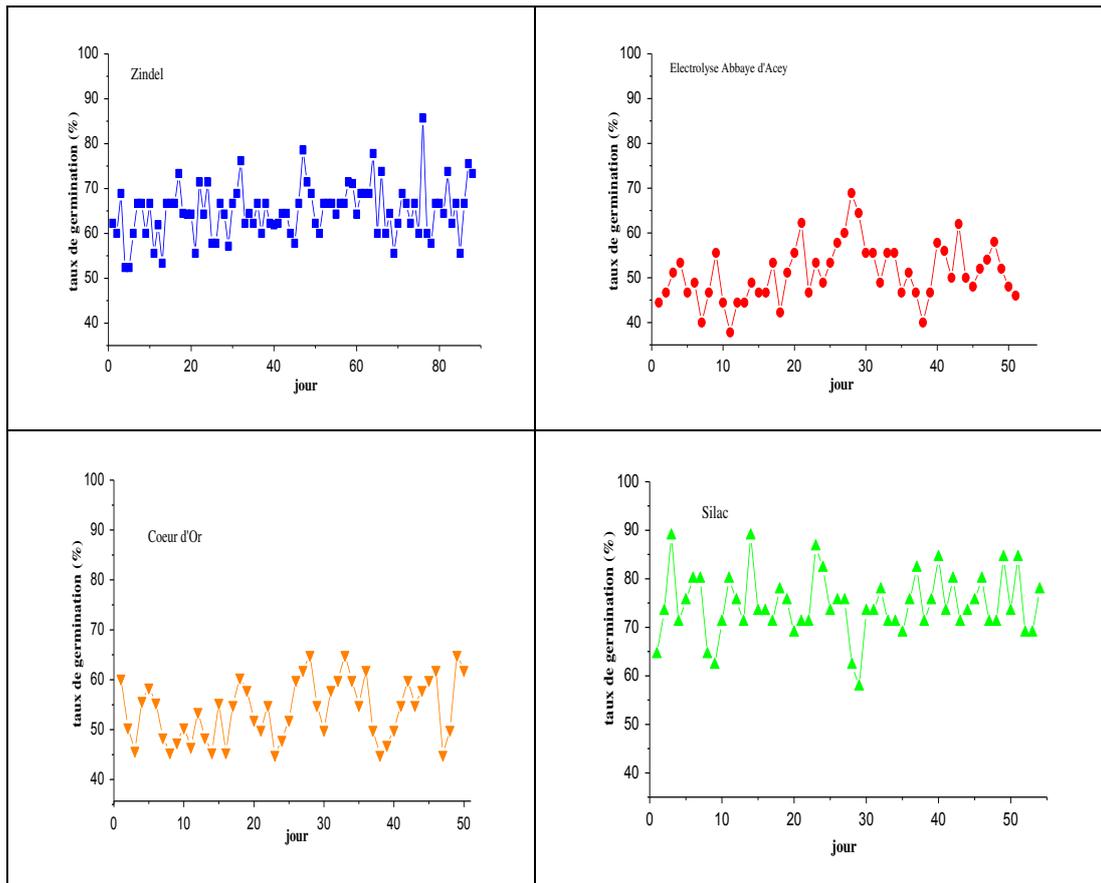


Figure 83 : Variations en fonction du temps du taux de germination pour les 4 rejets industriels (88 jours pour Zindel, 50 jours pour Électrolyse Abbaye d'Accey, 54 jours pour Silac et 50 jours pour Cœur d'Or).

2.3. RELATION ENTRE TOXICITÉ DES REJETS ET CONCENTRATIONS EN POLLUANTS

Ces premiers résultats montrent que :

- les 4 rejets industriels inhibent la germination des graines de *Lactuca sativa* ;
- l'intensité de l'inhibition est fonction de la nature de chaque rejet ;
- la variabilité de l'inhibition peut-être reliée à la variabilité chimique (nature et concentration des contaminants présents) des différents rejets.

Pour confirmer ce dernier point, nous avons rapporté, pour l'ensemble des paramètres étudiés (par exemple, DCO, Zn Fe, Ni, Cu et nitrites pour Zindel), les taux de germination en fonction de la concentration des principaux polluants présents dans les rejets des 4 unités industrielles. Des tests statiques ont été réalisés afin de déterminer si la corrélation existante entre la variation du taux de germination et la variabilité des concentrations du polluant étudié est significative ($p\text{value} < 0,05$). Les résultats sont présentés dans le **Tableau 61**. Les variations des paramètres étudiés pour les 88 rejets de Zindel rendent compte de 60 % de la variation du taux de germination (données obtenues à partir de tests ANOVA). Si l'on considère chaque paramètre indépendamment des autres (**Tableau 61**), nous avons remarqué que les plus fortes corrélations sont obtenues principalement avec le zinc (coefficient de corrélation $R = -0,63$), et dans une moindre mesure avec et le nickel et le fer ($R = -0,21$ et $-0,20$). Zn est donc le principal polluant parmi toutes les autres substances du mélange qui permet d'expliquer la variation du taux de la germination.

De même, les variations des paramètres étudiés pour les rejets de Silac, Électrolyse Abbaye d'Acey et Cœur d'Or rendent compte respectivement de 65 %, 53 % et 50 % de la variation du taux de germination. Pour le rejet de Silac, les coefficients de corrélations les plus élevés ont été obtenus pour Al et B (**Tableau 61**). Pour les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey et Cœur d'or, les corrélations les plus élevées ont été obtenues pour Cu et Ni. On peut donc en déduire que l'intensité des effets toxiques est due principalement à ces éléments.

Paramètre	Coefficient de corrélation R	Probabilité d'erreur
Zindel		
Zinc	- 0,63	< 0,05
Fer	- 0,20	< 0,05
Nickel	- 0,21	< 0,05
Cuivre	- 0,06	> 0,05
Nitrites	0,03	> 0,05
DCO	- 0,28	< 0,05
Électrolyse Abbaye d'Acey		
Nickel	- 0,36	< 0,05
Cuivre	- 0,47	< 0,05
Chrome	- 0,13	> 0,05
Argent	0,018	> 0,05
Etain	- 0,18	> 0,05
DCO	0,02	> 0,05
Silac		
Aluminium	- 0,464	< 0,05
Fluorure	- 0,433	< 0,05
Bore	- 0,718	< 0,05
DCO	- 0,275	< 0,05
Cœur d'Or		
Cuivre	- 0,522	< 0,05
Nickel	- 0,670	< 0,05
Zinc	- 0,270	< 0,05
DCO	- 0,302	< 0,05

Tableau 61 : Résultats des coefficients de corrélation entre les taux de germinations des graines de *Lactuca sativa* et les concentrations des principaux polluants présents dans les rejets des 4 unités industrielles (une probabilité d'erreur < 0,05 indique que la corrélation est significative).

3. RÉSULTATS DES TESTS DE CROISSANCE

3.1. EFFETS DES DIFFÉRENTS REJETS DES 4 UNITÉS INDUSTRIELLES

Des tests de croissance ont également été effectués sur les mêmes échantillons. La **Figure 84** illustre clairement l'impact des rejets industriels sur la croissance des plantules. Nous avons déterminé la longueur et la biomasse des laitues : ces données de croissance sont répertoriées dans le **Tableau 62**. On constate une diminution à la fois de la longueur des laitues et de leur masse. Par exemple, pour le rejet d'Électrolyse Abbaye d'Acey, la longueur varie entre 10 et 20 mm alors que pour le témoin les valeurs sont comprises entre 70 et 100 mm. De même, la biomasse sèche passe de 15-25 mg pour le témoin à 0,5-5 mg pour le rejet. Des résultats similaires ont été obtenus pour les trois autres rejets industriels.



Figure 84 : Illustration de l'inhibition de la croissance de plantules de *Lactuca sativa* exposées aux 4 rejets industriels durant 28 jours.

Les taux d'inhibition de la croissance en longueur des plantules des laitues par rapport au témoin ont été exprimés en % et sont respectivement de 40 %, 50, 70 % et 70 % pour Silac, Zindel, Électrolyse Abbaye d'Accey et Cœur d'Or. Ces résultats confirment ceux des tests de germination. C'est toujours le rejet de l'entreprise Silac qui a le moins d'impact sur la croissance des plants, et ceux des entreprises Électrolyse et Cœur d'Or qui en ont le plus, à relier à la présence de Cu et de Ni.

Paramètre	Témoin	Silac	Zindel	Électrolyse Abbaye d'Accey	Cœur d'Or
longueur en mm	70 - 100	40 - 65	30 - 50	10 - 20	10 - 20
biomasse sèche en mg	15 - 25	10 - 20	9 - 15	1 - 5	1 - 8
biomasse fraîche en mg	90 - 110	55 - 70	35 - 50	8 - 15	10 - 20

Tableau 62 : Gammes de valeurs des longueurs et des biomasses des plantules de *Lactuca sativa* exposées aux 4 rejets industriels et à un témoin durant 28 jours.

Pour le rejet de l'entreprise Silac, l'impact faible sur la croissance des laitues s'explique par la faible toxicité des trois principaux polluants présents sur *Lactuca sativa* à savoir F, B et Al (Jha et al., 2009 ; Poschenrieder et al., 2008 ; Rerkasem et Janjob 2004 ; Singh et al., 2001 ; Stevens et al., 1998, 1997).

Keltjens (1987) a indiqué une inhibition de 50 % de la croissance du maïs pour une concentration en Al de 2 g L⁻¹. Pavlovkin et al. (2009) ont déterminé que, pour un taux en aluminium de 42 mg L⁻¹, la croissance du Lotier corniculé était arrêtée. Yang et Shen (1996) ont montré que la croissance de l'épicotyle du haricot était inhibée pour une concentration en aluminium de 130 mg L⁻¹. Ces teneurs sont largement supérieures à celles retrouvées dans le rejet de Silac. Pour le fluor, Singh et al. (2001) ont montré que les concentrations les plus faibles sans effet observé sur la croissance et la germination du blé étaient respectivement de 25 mg L⁻¹ et de 100 mg L⁻¹. Bien que le bore soit un élément essentiel à la croissance des plantes, la quantité nécessaire est relativement faible et sa présence en excès peut être toxique (Westcot et Ayers 1984). La laitue est classée comme moyennement tolérante au bore et les premiers effets sur la croissance de ce végétale sont visibles pour des concentrations dans l'eau d'irrigation de 4 mg L⁻¹ (Westcot et Ayers 1984). Ces valeurs en F et B sont proches des teneurs retrouvées dans le rejet de Silac.

Les effets observés lors de l'exposition au rejet de Zindel sont à relier à la présence de Zn en quantité élevée et de Ni et Fe en moindre quantité. Munzuroglu et Geckil (2002) ont montré que les éléments Zn, Fe et Ni sont trois micronutriments essentiels aux plantes mais qui peuvent se révéler toxiques à de fortes concentrations. Castillo et Schafer (2000) ont observé que Zn avait un effet sur la croissance des laitues pour des concentrations égales ou supérieures à 10 mg L⁻¹. Taylor et Demayo (1980) recommandent que la concentration de zinc dans l'eau d'irrigation ne dépasse pas 1 mg L⁻¹. Cependant, Barsukova et Gamzikova (1999) ont montré une diminution de l'accumulation de Zn dans les feuilles de blé (*Triticum*) en présence de nickel, à des concentrations équivalentes à celle présentes dans le rejet de l'entreprise Zindel. Fe est le micronutriment dont la plante a le plus besoin car il joue un rôle important dans le mécanisme de photosynthèse (Moseley et al., 2002). Ni est toxique à de plus faibles concentrations sur les végétaux : la concentration la plus faible pour inhiber la croissance des racines de *Lactuca sativa* est de 1,8 mg L⁻¹ (Di Salvatore et al., 2008), cette concentration est deux fois supérieure à celles retrouvées régulièrement dans le rejet de Zindel.

3.2. ACCUMULATION DES MÉTAUX DANS LES VÉGÉTAUX

Le **Tableau 63** rapporte les teneurs en Zn, Cu et Ni dans les parties aériennes et racinaires des laitues exposées aux 4 rejets suite aux tests de croissance.

	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Témoin			
partie racinaire	10,0 \pm 2	5,8 \pm 3,0	3,1 \pm 0,7
partie aérienne	7,1 \pm 1,3	2,5 \pm 1,1	1,8 \pm 0,8
Zindel			
partie racinaire	43,2 \pm 4,5	8,5 \pm 3,2	18,7 \pm 2,5
partie aérienne	36,8 \pm 3,8	4,2 \pm 1,2	11,7 \pm 2,1
Électrolyse Abbaye d'Acey			
partie racinaire	12,5 \pm 2,8	100,8 \pm 9,1	34,5 \pm 4,5
partie aérienne	9,5 \pm 1,5	60,8 \pm 8,5	15,2 \pm 3,2
Cœur d'Or			
partie racinaire	18,2 \pm 4,2	110,5 \pm 8,2	40,1 \pm 5,9
partie aérienne	11,3 \pm 2,8	63,4 \pm 7,5	20,1 \pm 4,8
Silac			
partie racinaire	10,1 \pm 2,1	5,8 \pm 1,1	4,2 \pm 0,8
partie aérienne	6,2 \pm 1,5	3,0 \pm 0,8	2,1 \pm 1,0

Tableau 63 : Teneurs en Zn, Cu et Ni dans les parties aériennes et racinaires de *Lactuca sativa* après les tests de croissance pour les 4 rejets industriels (Données obtenues sur trois rejets de chaque entreprise).

Pour les rejets étudiés, l'accumulation en ETM se fait préférentiellement dans la partie racinaire. Ceci peut s'expliquer par le fait que la voie principale d'absorption des métaux se fait par simple diffusion au travers de l'apoplaste du cortex racinaire (voie apoplastique). Cependant, les mécanismes diffèrent selon l'espèce métallique (Chaignon, 2001 ; Greger, 1999). On considère que le plomb et le nickel sont absorbés passivement via certaines protéines de type porine, alors que le zinc et le cuivre sont absorbés activement par une protéine de transport sélective, nécessitant de l'énergie (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

Après leur absorption, le transport des éléments dans le xylème de la plante vers les parties aériennes, appelé « translocation », peut nécessiter ou non la prise en charge des éléments par des agents complexants, tels que les acides organiques, les acides aminés et divers peptides : Fe est pris en charge par le citrate ; Zn peut être transporté par un complexe anionique (Alloway, 1995) ; la majorité du Cu et une partie du Ni sont chélatées par un acide polyaminopolycarboxylique (Foy et al., 1978) ; Cd est transporté sous forme libre (Greger, 1999). Chez certaines espèces, la translocation d'éléments toxiques est plus importante que chez d'autres, pouvant conduire ainsi à une accumulation des métaux dans les feuilles et les autres parties aériennes. Un des premiers effets observables suite à l'exposition de végétaux aux ETM est une inhibition de leurs croissances. Celle-ci s'accompagne très souvent de nombreux autres dysfonctionnements tels que des chloroses foliaires, d'importantes lésions nécrotiques, un jaunissement progressif, un repliement et/ou un dessèchement du feuillage (Remon, 2006).

Les teneurs en Zn, Cu et Ni retrouvées dans les parties aériennes et racinaires sont faibles pour les végétaux arrosés par les rejets de Silac (**Tableau 63**). L'analyse chimique a montré que ces trois éléments ne sont pas ou peu présents dans ces rejets. Au contraire, pour les rejets d'Électrolyse et de Cœur d'Or, nous observons, dans le **Tableau 63**, des teneurs en Ni et en Cu élevées dans les plantules de laitue : le Cu est absorbé deux à trois fois plus. Les teneurs obtenues sont largement supérieures à la dose minimale toxique fixée par l'OMS qui est de 8 ppm pour chacun des deux éléments.

Pour le rejet de Zindel, nous avons observé que la dose minimale toxique définie par l'OMS est dépassée pour le nickel (**Tableau 63**). Cependant, son accumulation dans les plantules est diminuée vis-à-vis des résultats obtenus avec les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acéy et de Cœur d'Or. Cela peut être dû à une plus faible quantité de Ni présente dans le rejet de Zindel, mais aussi à la présence de fer qui est connu pour exercer un effet antagoniste sur l'adsorption du nickel (Poulik, 1999). Le Zinc est accumulé essentiellement dans les parties racinaires. Kabata-Pendias et Pendias (2001) ont également observé que des végétaux cultivés sur un sol contaminé par du zinc accumulent préférentiellement ce métal dans les racines. Henry et Harrison (1992) ont montré que la laitue est l'un des végétaux qui adsorbent le plus le zinc. Nous avons supposé que Zn et Ni sont responsables en partie de l'inhibition des plantules arrosées avec le rejet de Zindel.

4. INTÉRÊT DE L' OXYDATION SUR LES RÉSULTATS DE GERMINATION

Les résultats d'oxydation chimique (ozone + photolyse), décrits dans la partie précédente, ont montré que ce traitement permettait de diminuer la charge organique, en particulier les valeurs de DCO et de COT sont plus faibles après oxydation. La question qui se pose alors est de savoir si cette diminution se traduit par une amélioration des résultats des tests écotoxicologiques.

La **Figure 85** montre les taux de germination obtenus pour les 4 rejets industriels avant et après traitement par oxydation chimique. Dans tous les cas, une augmentation du taux de germination par rapport à un témoin non traité a été observée. L'augmentation moyenne est de :

- 10 % pour le rejet de Silac ;
- 17 % pour le rejet de Zindel ;
- 17,5 % pour le rejet de Cœur d'Or ;
- et 25 % pour le rejet d'Électrolyse Abbaye d'Accey.

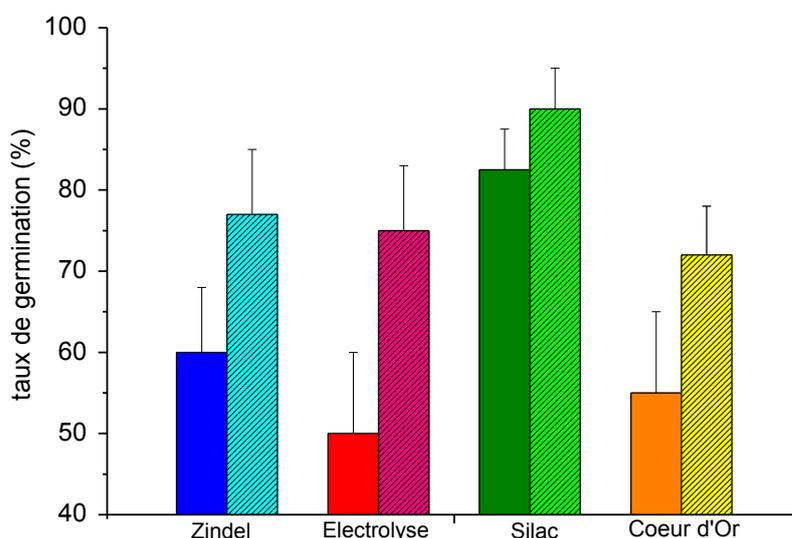


Figure 85 : Inhibition des taux de germination des laitues obtenus pour les 4 rejets industriels avant, (histogramme non hachuré) et après traitement par oxydation chimique (histogramme hachuré) (Valeurs moyennes obtenues sur 7 prélèvements caractéristiques de chaque industrie).

Les résultats de cette figure montrent donc l'intérêt du traitement par oxydation pour diminuer la toxicité des rejets industriels. En outre, pour le rejet de Silac, qui présentait déjà le plus faible impact (75 % de germination pour les rejets bruts), on arrive grâce à l'oxydation à des taux de germination proches de 90 %. De même, une forte diminution de la toxicité des rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acéy et de Cœur d'Or après oxydation a été constatée. Ce résultat indique qu'il faut également tenir compte de la présence de la pollution organique dans l'expression de la toxicité. De plus, une diminution des concentrations en Cu, élément toxique pour les végétaux, a été observée après oxydation : cette diminution métallique a pour effet une augmentation de la germination.

En conclusion, le couplage ozone-photolyse permet non seulement de diminuer de manière significative la charge organique présente dans les rejets industriels, mais également il diminue la toxicité des rejets : l'abattement chimique se traduit par un gain environnemental.

CHAPITRE 2 : BIO-ESSAIS APRÈS EXPOSITION À DES SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES

Nous avons vu que les rejets industriels contenant du Cu et du Ni ont un impact beaucoup plus important que ceux contenant les substances Zn, Al, F ou B. Nous avons préparé des mélanges reconstitués mimant les rejets industriels afin de confirmer les résultats de germination. Des courbes dose-réponse ont été ainsi réalisées sur des solutions à la fois mono- et polycontaminées. Les deux questions auxquelles nous souhaitons répondre sont : i) quel polluant a la plus grande part de responsabilité dans la toxicité des différents mélanges étudiés ? et ii) existe-t-il des interactions entre les divers polluants d'un mélange ?

1. TESTS DE GERMINATION

Nous avons émis l'hypothèse que les éléments F, B et Al présents dans les rejets de Silac étaient responsables d'une majeure partie de l'inhibition de la germination, bien que les rejets contiennent également de la DCO, et des traces de Fe et de nitrites. Nous avons réalisé des tests en laboratoire à l'aide de solutions synthétiques contenant ces trois éléments chimiques afin de simuler le rejet industriel. Nous avons constaté des taux de germination légèrement supérieurs à ceux obtenus avec les rejets de Silac (**Tableau 64**). Al, F et B semblent jouer un rôle très important dans l'inhibition de la germination de *Lactuca sativa* après exposition au rejet de Silac.

	Rejet industriel	Solution synthétique	Rejet industriel	Solution synthétique	Rejet industriel	Solution synthétique
Silac						
concentration (mg L ⁻¹)						
[Al]	4,5	4,5	0,7	0,7	3,7	3,7
[F]	36	36	14	15	24	24
[B]	24	24	3,7	3,7	25	25
% de germination	64	77	86	95	68	80
Zindel						
concentration (mg L ⁻¹)						
[Zn]	4,3	4,3	9,2	9,2	7,5	7,5
[Ni]	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2
[Fe]	0,81	0,8	0,9	0,9	0,6	0,6
% de germination	62	79	57	65	64	72
Électrolyse Abbaye						
concentration (mg L ⁻¹)						
[Cu]	1,7	1,7	1,2	1,2	0,9	0,9
[Ni]	1,8	1,8	1	1	0,7	0,7
[Ag]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
[Sn]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
% de germination	50	77	60	80	60	85
Cœur d'Or						
concentration (mg L ⁻¹)						
[Cu]	2,2	2,2	2,5	2,5	3,1	3,1
[Ni]	1,7	1,7	2,6	2,6	1,2	1,2
[Zn]	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
% de germination	55	75	51	68	53	70

Tableau 64 : Inhibition des taux de germination des laitues obtenue à l'aide de solutions synthétiques et de 3 rejets pour les 4 unités industrielles (les concentrations en polluants sont exprimées en mg L⁻¹).

Les tests laboratoires à partir de solutions synthétiques contenant Zn, Fe et Ni ont montré que ces trois éléments sont les principaux responsables de la diminution de la germination (**Tableau 64, Figure 86**). Le taux moyen de germination pour le rejet de Zindel est de 60 % soit un taux inférieur de 15 % par rapport à celui de Silac. Le mélange Zn, Fe et Ni a donc un impact plus élevé que le mélange F, B et Al aux concentrations retrouvées dans les 2 rejets. Les résultats de la **Figure 86** confirment que pour le rejet de Zindel, le fait de rajouter dans le mélange les éléments Cu, Pb et Cd ne montre pas d'effet supplémentaire sur le taux de germination, ce qui semble indiquer que les substances Zn, Ni et Fe sont les principales responsables de l'inhibition de la germination.

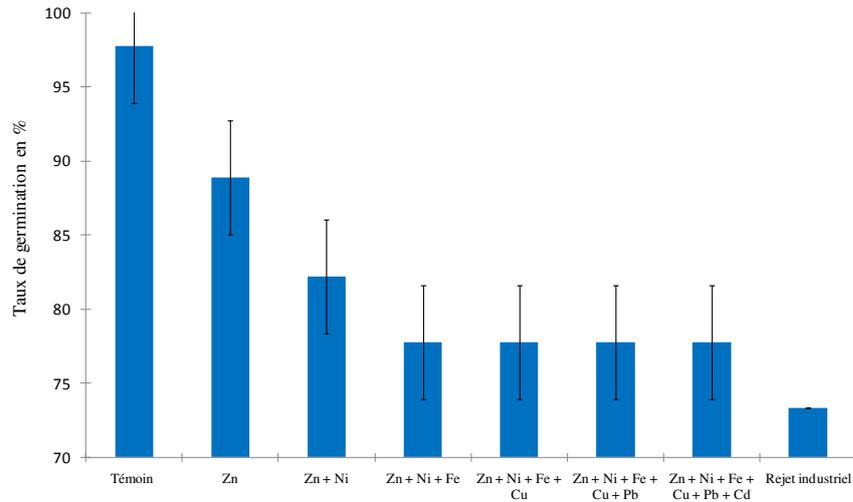


Figure 86 : Inhibition de la germination des laitues suite à l'exposition au rejet de l'entreprise Zindel et aux polluants présents dans des solutions synthétiques à des concentrations proches de celles du rejet industriel.

Pour les mélanges reconstitués mimant les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey, nous avons également pris en compte la présence de l'argent et de l'étain. Le mélange Cu, Ni, Ag et Sn aux concentrations retrouvées dans le rejet est celui qui possède la plus grande toxicité vis-à-vis de la germination de *Lactuca sativa*, par rapport aux 3 autres mélanges industriels. Le mélange de ces 4 substances permet d'expliquer une grande partie des résultats des bio-essais sur les rejets. Cependant, les résultats obtenus avec les solutions synthétiques montrent qu'il faut également prendre en compte l'ensemble des autres polluants présents dans ces rejets. Des conclusions similaires peuvent être apportées pour les rejets de Cœur d'Or et les solutions synthétiques préparées à partir de Cu, Ni et Zn. La toxicité du mélange de ces 3 éléments, aux concentrations retrouvées dans le rejet, est proche de celle du mélange reconstitué d'Électrolyse Abbaye d'Acey.

2. COURBES DOSE-RÉPONSE RÉALISÉES À L'AIDE DE SOLUTIONS MONOMÉTALLIQUES

La **Figure 87** montre un exemple (celui du nickel) de courbes dose-réponse pour deux end-points différents (germination et sur la croissance de la partie racinaire de *Lactuca sativa*), réalisées à l'aide du logiciel REGTOX, permettant ainsi de calculer les différentes CE 50. Le **Tableau 65** décrit les valeurs de CE 50 que nous avons obtenu pour 10 polluants.

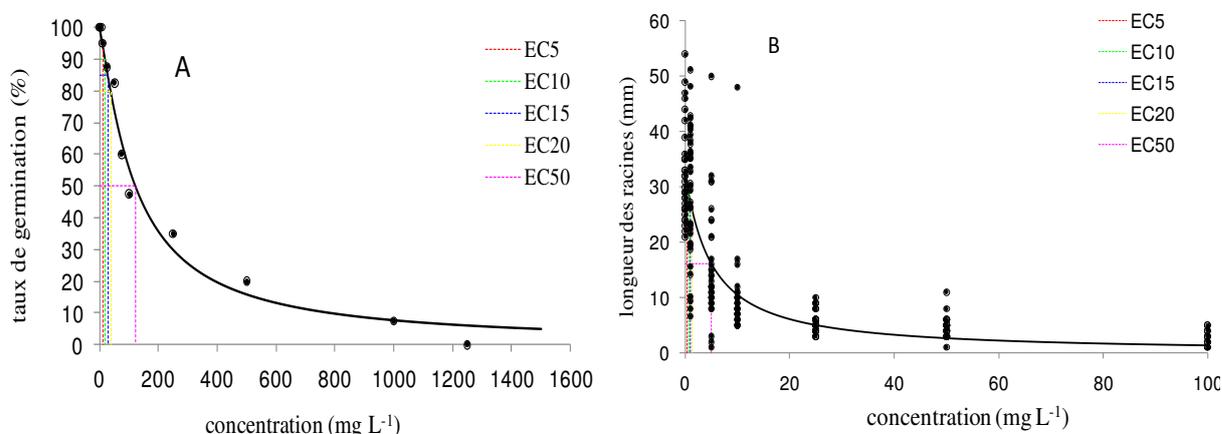


Figure 87 : Courbes dose-réponse du sulfate de nickel sur le taux de germination et la longueur des racines de *Lactuca sativa*.

De tous les éléments étudiés, nous avons observé que le chrome (VI) est le polluant ayant la CE 50 la plus faible (25,6 mg L⁻¹) sur la germination des laitues suivi du cadmium (31,9 mg L⁻¹) et du plomb (42,1 mg L⁻¹). Ces 3 métaux ne sont pas nécessaires à la vie et sont considérés comme toxiques même à de très faibles concentrations. Pour les autres métaux, considérés comme des oligo-éléments, nous pouvons faire un classement de leur toxicité suivant leur CE 50 : Ni > Cu > Ag > Al > Zn. Plus la valeur est élevée et moins le polluant a un impact sur la germination. Ces résultats confirment bien que les éléments Ni et Cu sont les plus toxiques pour la germination de *Lactuca sativa*. Nous avons également observé que les fluorures et le bore présentent une toxicité légèrement supérieure au zinc.

Les résultats ont également montré que le contre-ion présent dans la solution joue également un rôle. En effet, en présence de sulfate, le cadmium, le nickel et le cuivre ont tous les trois des CE 50 plus élevées qu'en présence de nitrate. Ceci peut s'expliquer par une plus forte absorption du métal en présence de nitrate et donc une augmentation de la toxicité. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Mohanapriya et al. (2006) et Verlière et Heller (1981).

Polluant	Contre-ion présent la solution	CE 50 sur la germination des laitues	CE 50 sur la croissance de la partie racinaire
chrome (VI)		25,6	0,2
cadmium	nitrate	31,9	1,2
cadmium	sulfate	36,2	1,5
plomb	nitrate	42,1	1,3
plomb	sulfate	41,7	1,7
nickel	nitrate	99,0	4,0
nickel	sulfate	115,9	5,1
cuivre	nitrate	126,5	8,1
cuivre	sulfate	144,9	12,2
argent	nitrate	135,5	9,5
aluminium	nitrate	164,0	10
étain	nitrate	197,0	3,8
zinc	nitrate	245,7	10,5
zinc	sulfate	271,5	12,0
fluorure	sodium	186,0	30,0
bore	-	267,0	48,5

Tableau 65 : Valeurs des CE 50 mesurées pour la germination et la croissance racinaire de *Lactuca sativa* à partir de solutions mono-contaminées pour les principaux polluants présents dans les rejets des 4 industries (la solution de bore a été préparée à partir de l'acide borique ; pH des solutions ~ 5-5,5 ; les valeurs sont exprimées en mg L⁻¹).

3. RÉSULTATS ÉCOTOXICOLOGIQUES OBTENUS À PARTIR DE SOLUTIONS POLYCONTAMINÉES

L'étude de la toxicité de solutions monométalliques a permis de hiérarchiser les polluants étudiés en fonction de leur toxicité vis-à-vis de la germination de *Lactuca sativa*. Nous avons également reconstitué des mélanges mimant les rejets industriels afin de mieux comprendre notamment les interactions existantes entre les divers polluants. Pour ce faire, nous avons préparé différents mélanges en faisant varier la composition quantitative (**Tableau 66**).

Par exemple, pour le mélange Zn-Ni-Pb-Cd-Fe-Cu caractéristique du rejet de Zindel, nous avons choisi de faire varier d'une part la concentration en Zn (0, 2 et 10 mg L⁻¹) et d'autre part nous avons supprimé, chacun à leur tour, les 5 autres polluants présents dans le mélange. Pour le mélange synthétique mimant le rejet industriel, le taux de germination est égal à 75 % (**Tableau 66**), alors que pour le rejet il est en moyenne de 64 %. Ainsi, environ 10 % de l'inhibition de la germination des laitues exposées au rejet industriel ne peut être expliqué par la seule présence de ces 6 polluants. Lorsque l'on a supprimé le Zn dans le mélange synthétique, une augmentation de la germination de 15 % a été observée, et à l'inverse lorsque l'on a augmenté sa concentration, le nombre de graines germées a diminué fortement (taux de germination de 60 %). On peut donc en déduire que dans le rejet de Zindel, le zinc a une part de responsabilité importante quant à la toxicité du rejet vis-à-vis de la germination de *lactuca sativa*, ce qui confirme nos résultats expérimentaux sur les rejets.

Pour le mélange synthétique mimant les polluants présents dans le rejet de d'Électrolyse Abbaye d'Acéy, le taux de germination est de 75 % (**Tableau 66**), alors que pour le rejet il était de 50 %. La suppression de Ni dans la solution reconstituée a pour conséquence d'augmenter de manière significative le taux de germination pour atteindre 87 %, et l'augmentation de ce même polluant donne le taux de germination le plus faible, à savoir de 55%. De plus, lorsque Ni est présent en concentration élevée, nous remarquons une très forte diminution de la longueur de la partie racinaire de plantules (augmentation du rapport PA/PR). De même, l'augmentation des concentrations en Cu induit une réduction de 17 % du taux de germination. Pour le rejet de l'électrolyse, Ni et Cu sont donc les deux polluants qui ont le plus fort impact sur la germination.

Pour le rejet de Silac, la solution synthétique contenant Al, F et B, donne un taux de germination de 87 % (**Tableau 66**), alors que le taux moyen obtenu sur les rejets était de 75 %. Les trois éléments ont un impact mais il est difficile de tirer des conclusions générales. Néanmoins, l'augmentation de la concentration surtout en Al dans la solution a pour conséquence de diminuer le taux de germination et d'inhiber également la croissance racinaire des plantules (le rapport PA/PR augmente). L'augmentation significative du bore (de 30 à 120 mg L⁻¹) se traduit également par une importante réduction du taux de germination.

Mélange	Concentration en mg L ⁻¹	Taux de germination en %	Longueur en mm	PA/PR
Zindel				
Zn-Ni-Pb-Cd-Fe-Cu	2-0,5-0,001-0,001-0,5-0,2	75	34,2	3,1
Zn -Ni-Pb-Cd-Fe-Cu	0 -0,5-0,001-0,001-0,5-0,2	90	59,3	2,4
Zn- Ni -Pb-Cd-Fe-Cu	2- 0 -0,001-0,001-0,5-0,2	85	58,2	2,2
Zn-Ni- Pb -Cd-Fe-Cu	2-0,5- 0 -0,001-0,5-0,2	77	51,7	2,8
Zn-Ni-Pb- Cd -Fe-Cu	2-0,5-0,001- 0 -0,5-0,2	75	57,2	2,9
Zn-Ni-Pb-Cd- Fe -Cu	2-0,5-0,001-0,001- 0 -0,2	77	43,9	3,0
Zn-Ni-Pb-Cd-Fe- Cu	2-0,5-0,001-0,001-0,5- 0	80	43,1	2,7
Zn -Ni-Pb-Cd-Fe-Cu	10 -0,5-0,001-0,001-0,5-0,2	60	22,1	3,3
Électrolyse				
Cu-Ni-Ag-Sn	2-2-0,1-0,1	75	58,8	2,3
Cu-Ni-Ag- Sn	2-2-0,1- 0	75	60,9	1,5
Cu-Ni- Ag -Sn	2-2- 0 -0,1	77	59,8	1,5
Cu- Ni -Ag-Sn	2- 0 -0,1-0,1	87	57,8	1,5
Cu -Ni-Ag-Sn	0 -2-0,1-0,1	82	52,7	1,1
Cu-Ni-Ag- Sn	2-2-0,1- 10	70	34,5	2,5
Cu-Ni- Ag -Sn	2-2- 10 -0,1	67	40,6	1,8
Cu- Ni -Ag-Sn	2- 10 -0,1-0,1	55	21,2	3,7
Cu -Ni-Ag-Sn	10 -2-0,1-0,1	60	26,8	2,8
Silac				
Al-F-B	5-30-15	87	56,8	1,5
Al -F-B	0 -30-15	95	57	1,5
Al- F -B	5- 0 -15	97	59,1	1,7
Al-F- B	5-30- 0	97	56,3	1,6
Al -F-B	10 -30-15	77	28,9	2,0
Al- F -B	5- 10 -15	100	56,4	1,7
Al- F -B	5- 60 -15	85	53,6	1,6
Al-F- B	5-30- 5	97	60,9	1,6
Al-F- B	5-30- 30	75	38,1	1,9
Al-F- B	5-30- 120	30	43,2	3,2

Tableau 66 : Influence de la composition du mélange synthétique sur le taux de germination des graines de laitues pour les 4 rejets industriels (le rapport PA/PR représente la longueur de la partie aérienne sur celle de la partie racinaire ; la couleur verte exprime la diminution ou la suppression de la concentration du polluant et le violet son augmentation ; la couleur rouge indique l'impact le plus important ; pH des solutions ~5-5,5 ; les valeurs des polluants sont exprimées en mg L⁻¹).

Afin de déterminer le type d'interaction pouvant exister entre les polluants présents dans les mélanges de Silac et d'Électrolyse Abbaye d'Accey, nous avons utilisé un modèle mathématique qui utilise le concept d'addition des concentrations. Ce modèle est le plus communément utilisé dans la littérature pour prédire l'effet écotoxicologique d'un mélange (Badot et al., 2011 ; Feron et Groten, 2002 ; Drescher et Boedecker, 1995 ; Berenbaum, 1985).

Les concentrations de chaque constituant (constituant A, B, etc.) du mélange sont ajoutées pour prédire la toxicité globale de celui-ci. On utilise alors l'équation suivante qui permet de calculer l'unité toxique du mélange :

$$\frac{Ca}{CE_{xa}} + \frac{Cb}{CE_{xb}} + \dots + \frac{Ci}{CE_{xi}}$$

où Ci représente la concentration de la substance i d'un mélange de n composés ayant un effet total et CE_{xi} est la concentration de la substance i qui provoque l'effet E dans le cas où elle est appliquée seule.

Si le résultat de l'équation est :

- égale à 1 cela signifie que les constituants du mélange sont additifs ;
- supérieure à 1, les constituants sont antagonistes ;
- inférieure à 1, il y a un effet de synergie.

Afin d'appliquer ce modèle sur nos mélanges polycontaminés, nous avons repris les CE₅₀ des constituants trouvés précédemment à partir des courbes doses-réponses et calculé les CE₅₀ des deux mélanges reconstitués. Toutes les valeurs CE sont décrites dans le **Tableau 67**. Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle sur nos deux mélanges poly-contaminés sont :

- pour le mélange Cu-Ni-Ag-Sn : 0,35 ;
- et pour le mélange Al-F-B : 0,57.

	CE 50 d'une solution monocontaminée en mg L ⁻¹		CE 50 d'une solution monocontaminée en mg L ⁻¹
Cu	144,9	Al	164
Ni	115,9	F	186
Ag	135,5	B	267
Sn	197		
	CE 50 d'une solution polycontaminée mimant le rejet d'Électrolyse Abbaye d'Acey		CE 50 d'une solution polycontaminée mimant le rejet de Silac
Mélange	pour Cu + Ni + Ag + Sn : 13	Mélange	pour Al + F + B : 38

Tableau 67 : Valeurs des CE 50 pour des solutions monocontaminées et polycontaminées mimant les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey et de Silac (taux de germination à 7 jours ; les valeurs des CE₅₀ sont exprimées en mg L⁻¹).

On peut donc en déduire que, pour les deux mélanges reconstitués, il y a vraisemblablement un effet de synergie : la somme des effets individuels des constituants est inférieure à leurs effets en mélange. Ceci indique que les interactions entre les polluants produisent également un surcroît d'inhibition de la germination des laitues.

Demayo et Taylor (1983) ont démontré que le cuivre est toxique dans des mélanges polymétalliques à des concentrations inférieures à celles qui seraient toxiques s'il agissait seul. Surmarcz et Molas (1999) ont étudié les interactions existantes entre Cu et Ni sur des plantules de laitues. À faibles concentrations de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$, les auteurs ont montré que ces deux polluants en mélange avaient un effet toxique plus faible que s'ils étaient pris séparément. Lorsque les concentrations sont plus élevées, comme cela est le cas dans les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acay et de Cœur d'Or, des effets de synergie ont été mis en évidence, nos résultats confirment donc ceux retrouvés dans la littérature.

Plusieurs études ont également montré que l'association aluminium-fluorure dans un mélange est extrêmement toxique à des concentrations élevées, cette toxicité étant liée à la proportion et à la concentration des différents types de complexes qui peuvent se former entre Al et F (Manoharan et al., 2007 ; Kinraide, 1997; Stevens et al., 1997). Manoharan et al. (2007) ont signalé une sévère limitation de la croissance des racines chez l'orge exposée à du fluorure et à de l'aluminium dans les sols acides, pour des pH compris entre 4,25 et 5,48. Cette toxicité a été attribuée à la présence de complexes de type AlF^{2+} . Cependant, il a été démontré que la complexation de Al avec F diminuait les effets phytotoxiques de l'aluminium dans des solutions faiblement concentrées (Manoharan 2007 ; MacLean et al., 1992 ; Tanaka et al., 1987 ; Cameron et al., 1986 ; Gunn 1986). Ainsi, la présence de fluorure et d'aluminium en faible quantité dans les rejets de Silac ne permet pas de rendre compte l'inhibition de la germination : le bore doit également jouer un rôle important dans l'impact des rejets. À notre connaissance, il n'y aucune étude sur les effets toxiques des mélanges Al+F+B.

4. TESTS DE GERMINATION LORS DE L'EXPOSITION À DEUX SUBSTANCES ORGANIQUES : LE 1,2 DICHLOROBENZÈNE ET LE NONYLPHÉNOL DIÉTHOXYLATE

La **Figure 88** montre les courbes dose-réponse réalisées à partir de deux substances organiques modèles, régulièrement retrouvées dans les rejets de TS, à savoir le 1,2-dichlorobenzène (DCB) et le nonylphénol diéthoxylate (NP2OE). Nous avons ainsi pu déterminer les CE 50 de ces deux composés. Pour le DCB, nous avons obtenu une CE 50 de 19 mg L⁻¹ pour le nonylphénol diéthoxylate une CE 50 correspondant à 27 mg L⁻¹ de COT (soit 37,8 µl L⁻¹). Le DCB présente donc une toxicité plus faible (CE 50 plus élevée) que le nonylphénol diéthoxylate sur la germination de *Lactuca sativa*.

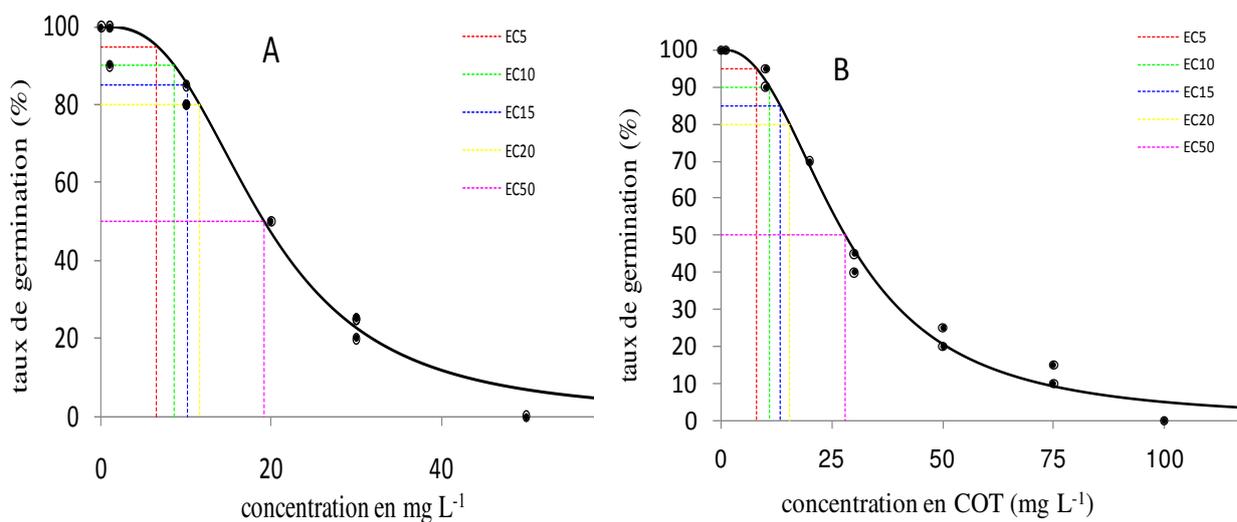


Figure 88 : Courbes dose-réponse du 1,2-dichlorobenzène (A) et du nonylphénol diéthoxylate (B) sur la germination de *Lactuca sativa*.

5. RÉSULTATS DES TESTS DE GERMINATION APRÈS OXYDATION

Les résultats de la **Figure 89** montrent que, pour une concentration de 50 mg L^{-1} de DCB, aucune germination n'a été observée. Par contre, après oxydation, nous avons obtenu respectivement 80 et 90 % après traitement ozone et ozone + photolyse. La dégradation chimique du DCB par oxydation permet d'expliquer ce résultat. De même, la dégradation chimique du nonylphénol se traduit par une diminution de la toxicité de la solution : on passe d'un taux de germination de 25 % (solution initiale) à 40 % (solution oxydée). Ce taux reste néanmoins faible du fait que la dégradation chimique dans ce cas n'est pas totale.

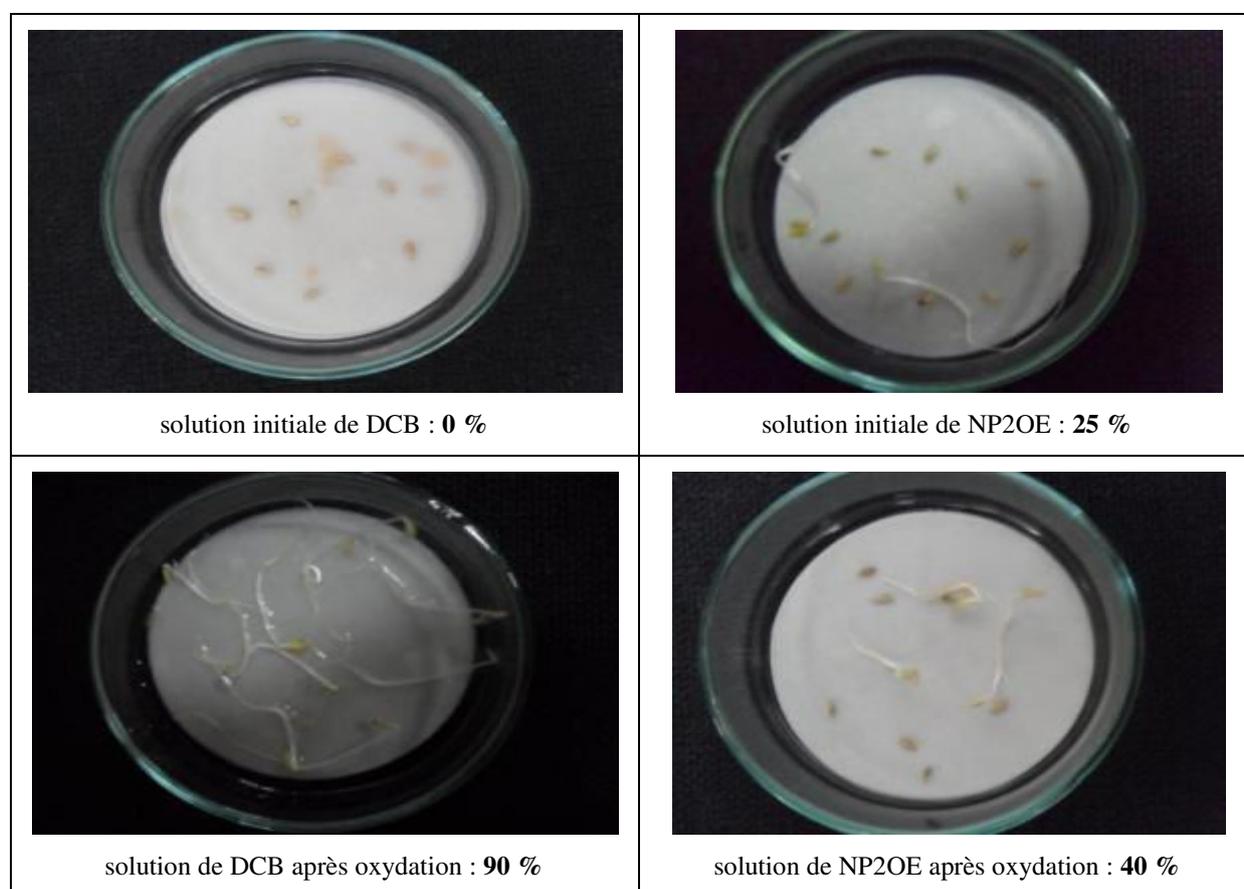


Figure 89 : Photographies illustrant l'effet de l'oxydation chimique du 1,2-dichlorobenzène (DCB) et du nonylphénol diéthoxylate (NP2OE) sur la germination des graines de laitues (Conditions : solutions initiales de DCB à 50 mg L^{-1} et à 50 mg L^{-1} de COT pour le nonylphénol ; 100 % de germination pour le témoin).

CHAPITRE 3 : RÔLE DE LA BIO-ADSORPTION SUR LES RÉSULTATS DES BIO-ESSAIS

Dans ce chapitre, nous comparons les résultats des tests écotoxicologiques effectués sur les rejets avant et après traitement par bio-adsorption sur des matériaux à base d'amidon et adsorption sur des matériaux conventionnels (charbon, résines). Les rejets traités par bio-adsorption ou adsorption ont été testés à l'aide de trois bio-essais normalisés afin de démontrer l'intérêt ces procédés. Le premier bio-essai consiste à déterminer l'immobilisation de *Daphnia magna* au bout de 24 heures. Le second et le troisième sont respectivement des tests de germination et de croissance sur *Lactuca sativa*, précédemment utilisés pour évaluer l'impact des rejets bruts. Nous avons étudié la longueur et la biomasse des plantules. De même, nous présentons l'effet de l'oxydation sur les résultats des bio-essais avant et après adsorption.

1. RÉSULTATS DU TEST DAPHNIA MAGNA APRÈS BIO-ADSORPTION

Le **Tableau 68** montre, pour les 4 rejets industriels, les valeurs des CE 50 obtenues avec le test daphnie, avant et après traitement par bio-adsorption. Il donne également la gamme des concentrations des principaux polluants avant et après traitement, dans le but de relier l'abattement chimique à l'impact sur *Daphnia magna*.

Les valeurs de CE 50 obtenues sur les rejets bruts de Cœur d'Or et d'Électrolyse Abbaye d'Acey ont montré que ces rejets sont fortement toxiques pour ce bio-indicateur. En effet, les valeurs sont inférieures ou égales à 3,5%. Les rejets de Zindel ont des CE 50 largement supérieures mais restent toxiques, alors que les rejets de Silac sont caractérisés par des CE 50 supérieures à 90 %. Pour tous les rejets, le traitement par bio-adsorption s'est traduit par une augmentation des CE 50, surtout pour les rejets toxiques contenant du Cu, substance connue pour son impact sur *Daphnia magna* (Suedel et al., 1996). Pour les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey, les CE 50 ont augmenté d'un facteur supérieur à 10. Ce gain écotoxicologique peut s'expliquer par le fort abattement de l'ensemble des polluants obtenu grâce au traitement par bio-adsorption.

En conclusion, la bio-adsorption est une méthode efficace qui permet d'abattre les polluants présents dans les rejets de TS et qui diminue leur toxicité. Ce procédé pourrait donc être ajouté comme étape de finition dans les stations de traitement utilisées actuellement par les industriels.

	Zindel	Silac	Cœur d'Or	Électrolyse Abbaye d'Accey
CE 50 - 24 h en %	70 - > 90	> 90	0,5 - 3	0,5 - 3,5
Rejets industriels : en mg L ⁻¹	2,5 < [Zn] < 11,3 0,23 < [Ni] < 0,87 0,3 < [Fe] < 2,3 50 < [DCO] < 350	0,5 < [Al] < 6,12 10,5 < [F] < 65 3,8 < [B] < 31,7 89 < [DCO] < 208	0,76 < [Cu] < 5,24 0,86 < [Ni] < 3,45 0,08 < [Zn] < 0,43 120 < [DCO] < 380	0,54 < [Cu] < 2,1 0,6 < [Ni] < 1,6 0,06 < [Zn] < 0,36 210 < [DCO] < 110
CE 50 - 24 h en %	> 90	> 90	20 - 40	25 - 50
Rejets industriels après bio- adsorption : en mg L ⁻¹	0,3 < [Zn] < 2,6 0,1 < [Ni] < 0,5 0,02 < [Fe] < 0,5 20 < [DCO] < 170	0,25 < [Al] < 3,14 4,6 < [F] < 28,7 0,5 < [B] < 12,5 51 < [DCO] < 128	0,3 < [Cu] < 1,25 0,03 < [Ni] < 1,25 0 < [Zn] < 0,18 95 < [DCO] < 255	0,15 < [Cu] < 0,95 0,15 < [Ni] < 0,45 0 < [Zn] < 0,15 85 < [DCO] < 159

Tableau 68 : Valeurs des CE 50 mesurées pour un test daphnie avant et après traitement par bio-adsorption des 4 rejets industriels (le tableau donne également les gammes des concentrations exprimées en mg L⁻¹ des principaux polluants présents dans les rejets).

2. EFFET D'UN TRAITEMENT PAR BIO-ADSORPTION SUR LA TOXICITÉ DES DIFFÉRENTS REJETS INDUSTRIELS ÉTUDIÉS - MISE EN ÉVIDENCE D'UNE DIMINUTION DE LA TOXICITÉ A L'AIDE DE BIO-ESSAIS SUR DES GRAINES DE LAITUES LACTUCA SATIVA

2.1. DIMINUTION DE LA TOXICITÉ DES REJETS TRAITÉS PAR UN BIO-ADSORBANT

La **Figure 89** compare les variations journalières des taux de germination des graines de *Lactuca sativa* obtenue avant et après bio-adsorption des rejets des 4 industriels sur un adsorbant à base d'amidon.

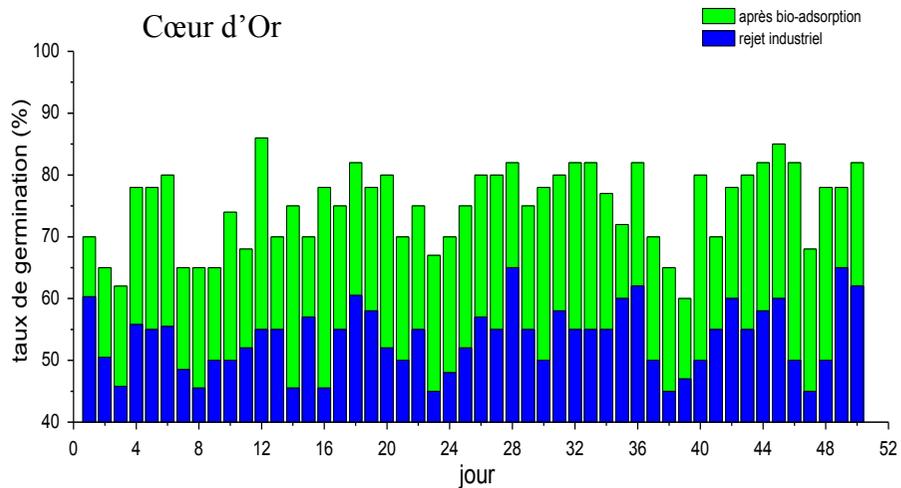
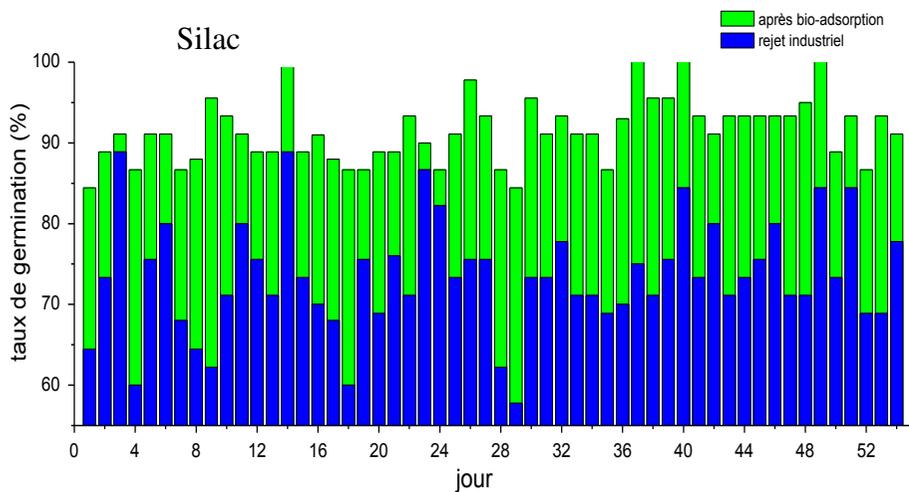
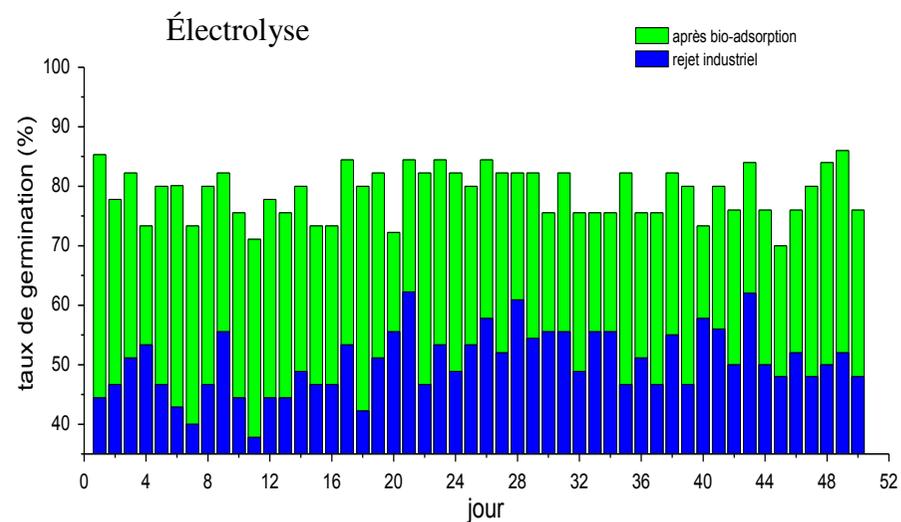
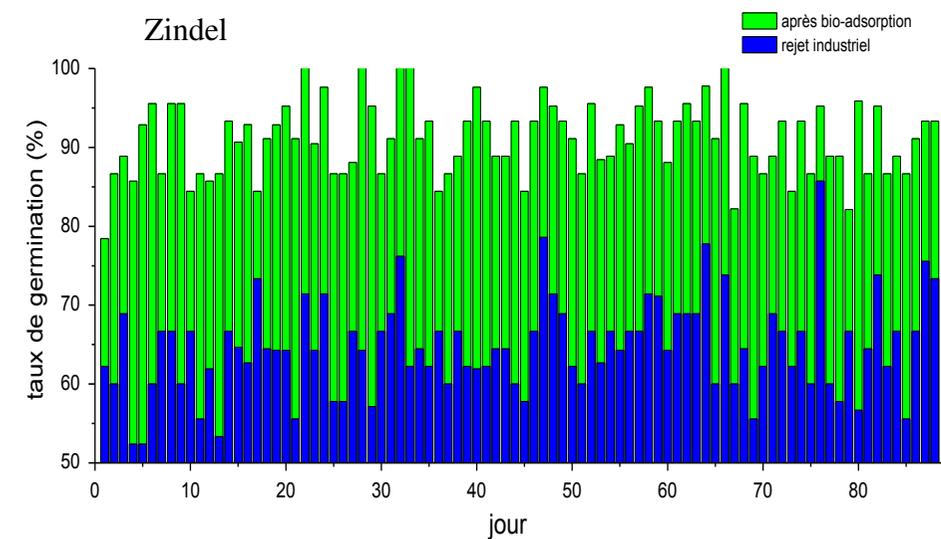


Figure 89 : Variations journalière des taux de germination des graines de lactuca sativa avant et après traitement par bio-adsorption des rejets des 4 sites industriels.

Les résultats montrent que, quel que soit le rejet, la bio-adsorption augmente fortement la germination des graines. L'analyse statistique des données expérimentales a montré qu'il y a une différence significative des taux de germination de *Lactuca sativa* des rejets traités ou non par bio-adsorption : pour l'ensemble de tous les rejets industriels, les valeurs de probabilité d'erreur sont inférieures à 0,05. Pour les rejets de Silac, on passe d'un taux moyen de germination obtenu sur 54 rejets de 75 % avant adsorption à un taux de 91 % après bio-adsorption. De même pour ceux de Zindel (suivi sur 88 rejets), on passe d'un taux moyen de 64 % à 88 % après traitement. Pour les deux rejets les plus toxiques, les résultats sont très intéressants : pour Cœur d'Or et Électrolyse Abbaye d'Acéy (suivi sur 50 rejets caractéristiques de l'activité journalière), on passe, en effet, de taux de germination compris entre 38 et 68 % à des taux compris entre 60 et 88 %. Tous ces résultats sont à relier à la forte diminution de la charge métallique et à une partie de la DCO obtenue grâce au traitement par bio-adsorption : l'abattement chimique se traduit par une réduction de la toxicité rejets industriels. En outre, ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus lors des tests réalisés avec le bio-indicateur *Daphnia magna*.

2.2. AUGMENTATION DE LA CROISSANCE DES PLANTS APRÈS BIO-ADSORPTION

Les résultats des tests de croissance (**Tableau 69**, **Figure 90**) confirment ceux obtenus avec les tests de germination, à savoir que la bio-adsorption permet de diminuer significativement la toxicité des rejets vis-à-vis de l'espèce végétale

	Longueur (mm)		Biomasse sèche (mg)		Biomasse fraîche (mg)	
	rejet	rejet traité	rejet	rejet traité	rejet	rejet traité
Témoin	70 - 100		15 - 30		90 - 110	
Silac	40 - 65	55 - 80	10 - 20	12 - 25	55 - 70	70 - 100
Zindel	30 - 50	55 - 80	9 - 15	10 - 22	35 - 50	65 - 80
Cœur d'Or	10 - 25	25 - 40	1 - 8	3 - 12	10 - 25	20 - 42
Électrolyse Abbaye d'Acéy	10 - 25	35 - 55	1 - 5	5 - 15	8 - 20	25 - 50

Tableau 69 : Comparaison de l'impact des 4 rejets industriels sur la croissance en longueur et en masse (biomasse) de *Lactuca sativa* avant et après bio-adsorption (Conditions : 28 jours de tests).

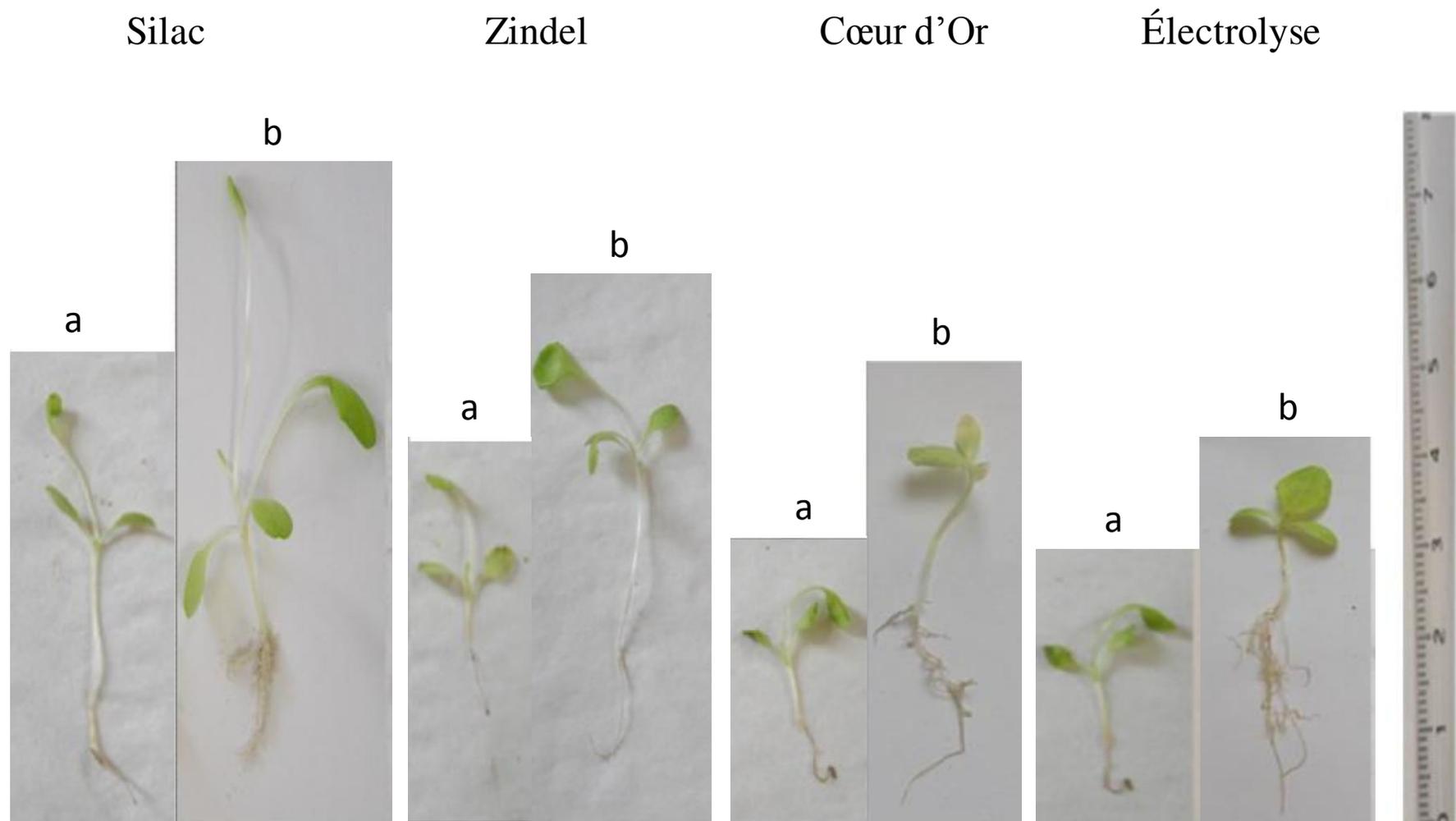


Figure 90 : Photographies illustrants les plantules avant (b) et après (a) traitement par bio-adsorption (Conditions : 28 jours de test de croissance).

Sur la **Figure 90**, nous observons une nette augmentation de la croissance des laitues après bio-adsorption. Les résultats du **Tableau 69** montrent également que les paramètres longueur et biomasse augmentent fortement suite au traitement. Par exemple, pour le rejet d'Électrolyse Abbaye d'Acey, une forte augmentation de la longueur et des biomasses sèches et fraîches après traitement par bio-adsorption a été constatée. En effet, on passe d'une longueur comprise entre 10 - 25 mm à une longueur comprise entre 35 - 55 mm après bio-adsorption, les biomasses sèches fraîches et sèches sont multipliées par un facteur supérieur à 3, à la suite du traitement.

L'illustration présentée dans la **Figure 90** montre que la partie du végétal la plus affectée par les polluants présents dans les rejets non traités est la partie racinaire. En effet, on remarque que sa croissance est fortement réduite. Après traitement par bio-adsorption, la longueur de cette partie racinaire augmente, de même que sa biomasse et tout particulièrement pour les rejets de Cœur d'Or et d'Électrolyse Abbaye d'Acey. Cette augmentation est sans doute due à la diminution de la quantité de nickel après traitement. L'étude bibliographique a montré que cette substance chimique a un impact très important à la fois sur la germination et la croissance des graines de *Lactuca sativa*. De plus, c'est la croissance de la partie racinaire qui est la plus inhibée. Lors des bio-essais réalisés à l'aide de solutions synthétiques, la présence de nickel avait un fort effet sur la croissance des racines de *Lactuca sativa*. Ce résultat est fourni dans la **Figure 91**.

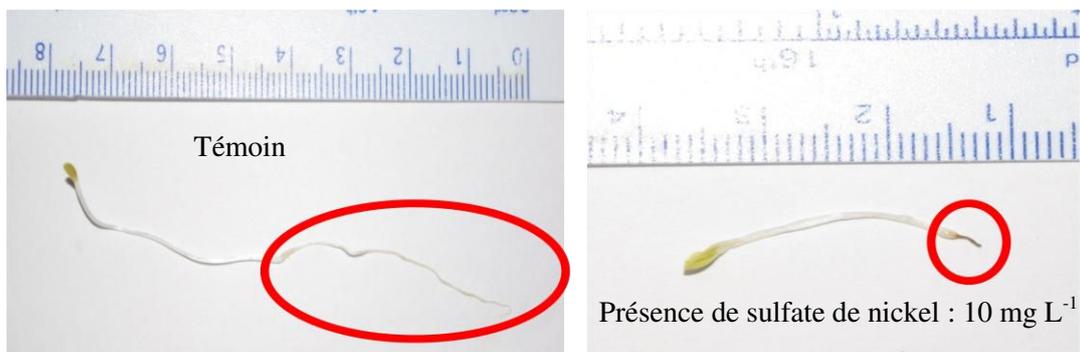


Figure 91 : Comparaison de la longueur de la partie racinaire des plantules à J+7 entre une plantule témoin et une plantule contaminée par du nickel (Conditions : 7 jours de test de croissance ; solution de Ni à 10 mg L⁻¹).

3. COMPARAISON DES RÉSULTATS DES BIO-ESSAIS VÉGÉTAUX OBTENUS AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le **Tableau 70** compare les pourcentages de graines de laitue germées et la longueur des germes exposés aux rejets avant et après cinq traitements adsorbants. Ces traitements sont les suivants : adsorption sur charbon actif, résine organique chélatante, ou sur chainage charbon/résine, et bio-adsorption sur un matériau à base d'amidon et sur un bio-adsorbant à base de cyclodextrine.

Effluent Témoin					Taux de germination 100 %	Longueur des germes en mm 70 - 100
Entreprise	Concentration en mg L ⁻¹				Taux de germination	Longueur des germes en mm
Silac	[Al]	[F]	[B]	[DCO]		
rejet	2,8	31	19	131	75 %	40 - 65
rejet traité CA1	2,5	27	14	45	85 %	45 - 70
rejet traité résine	1,1	22	12	125	90 %	45 - 75
rejet traité CA1+résine	0,9	20	10	44	96 %	65 - 80
rejet traité amidon	1,4	13	8	60	91 %	55 - 80
rejet traité cyclodextrine	1,3	14	7	45	96 %	70 - 85
Zindel	[Zn]	[Ni]	[Fe]	[DCO]		
rejet	6,7	0,60	0,91	143	64 %	30 - 50
rejet traité CA1	5,5	0,50	0,63	60	70 %	40 - 55
rejet traité résine	3,0	0,10	0,45	114	75 %	45 - 60
rejet traité CA1+résine	2,2	0,06	0,32	57	84 %	55 - 75
rejet traité amidon	1,8	0,10	0,18	70	89 %	55 - 80
rejet traité cyclodextrine	1,8	0,10	0,15	52	91 %	60 - 90
Cœur d'Or	[Cu]	[Ni]	[Zn]	[DCO]		
Rejet	1,8	2	0,18	212	55 %	10 - 20
rejet traité CA1	1,7	1,9	0,16	90	66 %	10 - 35
rejet traité résine	0,6	0,7	0,04	190	70 %	15 - 35
rejet traité CA1+résine	0,6	0,6	0,04	80	82 %	30 - 45
rejet traité amidon	0,7	0,7	0,06	110	75 %	25 - 40
rejet traité cyclodextrine	0,7	0,7	0,05	85	78 %	25 - 45
Électrolyse Abbaye d'Acey	[Cu]	[Ni]	[Ag]	[DCO]		
rejet	1,1	1	0,15	165	50 %	10 - 20
rejet traité CA1	0,9	0,8	0,13	50	60 %	15 - 35
rejet traité résine	0,3	0,3	0,03	131	68 %	20 - 40
rejet traité CA1+résine	0,2	0,1	0,02	63	80 %	40 - 55
rejet traité amidon	0,2	0,2	0,04	80	78 %	35 - 55
rejet traité cyclodextrine	0,2	0,2	0,04	68	80 %	35 - 60

Tableau 70 : Pourcentage de graines de *Lactuca sativa* germées en fonction du type de traitement adsorbant (les concentrations en polluants sont exprimées en mg L⁻¹ ; trois réplicats pour chaque rejet).

Les résultats montrent que les trois traitements par charbon/résine, amidon et cyclodextrine se traduisent par une forte augmentation des taux de germination, et ceci quel que soit le rejet. Cette augmentation de la germination sont à relier à la diminution des quantités de polluants. L'efficacité des traitements peut-être classée : charbon~résine << amidon < charbon/résine~cyclodextrine.

Dans le cas charbon/résine, il est nécessaire d'utiliser deux adsorbants pour avoir un résultat identique à ceux des gels d'amidon ou de cyclodextrine. Pour le rejet de Zindel, ces deux matériaux à base d'amidon sont plus efficaces que les adsorbants classiques en terme de réduction de la toxicité : les taux de germination sont voisins pour les traitements amidon et cyclodextrine mais ils sont supérieurs à ceux obtenus avec les adsorbants classiques.

Chimiquement, l'amidon est plus efficace pour éliminer Zn et la cyclodextrine pour abatte Zn et DCO, par rapport au traitement charbon/résine. Dans le cas de la cyclodextrine, l'abattement supplémentaire obtenu pour la DCO, du à la formation de complexes d'inclusion, peut rendre compte de la meilleure croissance des germes. Ce résultat a également été obtenu pour les trois autres rejets.

En conclusion, ces résultats indiquent que le traitement unique par l'utilisation d'un bio-adsorbant à base d'amidon permet de diminuer fortement la toxicité des rejets industriels, et ceci s'explique par la diminution des concentrations en polluants. Le gel de cyclodextrine donne également des résultats très intéressants. En effet, pour obtenir des abattements chimiques et une diminution de la toxicité comparables, dans le cas des adsorbants conventionnels, il faut utiliser un chainage de deux matériaux commerciaux.

4. INFLUENCE DU CHAÎNAGE OXYDATION-ADSORPTION SUR LES RÉSULTATS DES BIO-ESSAIS

Comme nous l'avons vu précédemment, la bio-adsorption permet de réduire fortement la charge métallique et les polluants minéraux (F et B notamment) présents dans les rejets. Cependant, le traitement proposé n'abat pas significativement la DCO.

La bio-adsorption a eu pour conséquence une diminution significative de l'inhibition de la germination après utilisation des adsorbants, ce qui peut être attribuée à l'abattement des métaux et des minéraux. Il faut néanmoins prendre en compte la charge organique. En effet, elle peut interagir avec les métaux, et donc influencer les résultats d'adsorption. Les résultats des analyses chimiques ont également montré que l'étape d'oxydation, réalisée soit avant soit après la bio-adsorption, avait pour conséquence une nette augmentation de tous les polluants. Le chaînage oxydation-adsorption était le plus efficace pour abattre la DCO et le COT. Nous avons voulu savoir si ce gain chimique obtenu par ce double traitement se traduisait également par une amélioration des taux de germination.

Le **Tableau 71** montre l'intérêt du traitement par oxydation sur les taux de germination avant et après bio-adsorption pour les 4 rejets industriels.

Entreprise (rappel des concentrations des principaux polluants en mg L ⁻¹)	Taux de germination en %
<p align="center">Silac</p> <p>rejet : (Al = 2,89 ; F = 31,2 ; B = 19,1 ; DCO = 131) bio-adsorption : (Al = 1,42 ; F = 13,5 ; B = 8 ; DCO = 82) bio-adsorption / oxydation : (Al = 1,2 ; F = 11 ; B = 7 ; DCO = 37) oxydation / bio-adsorption : (Al = 0,7 ; F = 7 ; B = 5 ; DCO = 30)</p>	<p align="center">65 - 90 % 85 - 100 % 90 - 100 % 90 - 100 %</p>
<p align="center">Zindel (Zn et DCO)</p> <p>rejet : (Zn = 5,9 ; Ni = 0,6 ; Fe = 0,85 ; DCO = 142) bio-adsorption : (Zn = 1,64 ; Ni = 0,26 ; Fe = 0,16 ; DCO = 76) bio-adsorption / oxydation : (Zn = 1,6 ; Ni = 0,25 ; Fe = 0,12 ; DCO = 44) oxydation / bio-adsorption : (Zn = 1 ; Ni = 0,12 ; Fe = 0,08 ; DCO = 30)</p>	<p align="center">55 - 80 % 82 - 100 % 85 - 100 % 90 - 100 %</p>
<p align="center">Cœur d'Or (Cu, Ni et DCO)</p> <p>rejet : (Cu = 1,84 ; Ni = 2,02 ; Zn = 0,18 ; DCO = 212) bio-adsorption : (Cu = 0,73 ; Ni = 0,8 ; Zn = 0,06 ; DCO = 150) bio-adsorption / oxydation : (Cu = 0,64 ; Ni = 0,71 ; Zn = 0,05 ; DCO = 67) oxydation / bio-adsorption : (Cu = 0,44 ; Ni = 0,61 ; Zn = 0,02 ; DCO = 42)</p>	<p align="center">45 - 65 % 60 - 90 % 75 - 95 % 80 - 100 %</p>
<p align="center">Électrolyse Abbaye d'Acéy (Cu, Ni et DCO)</p> <p>rejet : (Cu = 1,13 ; Ni = 0,91 ; Ag = 0,14 ; DCO = 150) bio-adsorption : (Cu = 0,42 ; Ni = 0,29 ; Ag = 0,05 ; DCO = 111) bio-adsorption / oxydation : (Cu = 0,33 ; Ni = 0,27 ; Ag = 0,05 ; DCO = 48) oxydation / bio-adsorption : (Cu = 0,25 ; Ni = 0,17 ; Ag = 0,03 ; DCO = 30)</p>	<p align="center">38 - 68 % 60 - 90 % 75 - 95 % 80 - 100 %</p>

Tableau 71 : Intérêt du traitement par oxydation sur les taux de germination avant et après bio-adsorption pour les 4 rejets industriels (les concentrations sont exprimées en mg L⁻¹).

La comparaison des résultats écotoxicologiques a montré qu'il valait mieux oxyder les rejets avant que après le traitement par bio-adsorption, ce qui confirme les résultats d'abattement chimique des polluants précédemment obtenus dans la partie 6. En effet, la réalisation de l'oxydation avant l'utilisation du bio-adsorbant a eu pour conséquence une nette augmentation des taux de germination (**Tableau 71**).

Par exemple, pour le rejet d'Électrolyse Abbaye d'Accey, les taux de germination sont respectivement compris entre 38 et 68 % pour les rejets, entre 60 et 90 % pour les rejets bio-adsorbés, et entre 80 et 100 % pour les rejets oxydés puis bio-adsorbés, alors que pour les rejets bio-adsorbés puis oxydés les taux sont compris entre 75 et 95 %. Le couplage oxydation-adsorption permet donc d'augmenter significativement la germination. Des résultats similaires ont été observés pour les trois autres rejets.

Ces résultats démontrent que l'oxydation permet non seulement de dégrader la charge organique, mais également de rompre les complexes organométalliques, ce qui rend plus disponibles les polluants pour le traitement par bio-adsorption. **L'efficacité chimique supplémentaire se traduit alors par un gain écotoxicologique.**

SECTION III :
DISCUSSION GÉNÉRALE

Il s'agit ici de discuter, d'une part, de l'**efficacité chimique obtenue après bio-adsorption** et de sa **corrélation avec les résultats écotoxicologiques**, et d'autre part, de la **pertinence scientifique de l'utilisation de *Lactuca sativa* comme outil écotoxicologique**.

Volet analyse chimique et suivi journalier :

Les **rejets industriels de traitement de surfaces**, même lorsqu'ils respectent les limites fixées par la réglementation, contiennent encore une **charge polluante qualitativement et quantitativement variable**. Les contaminations métalliques et organiques sont, en effet, non négligeables. De plus, le suivi journalier, réalisé sur les rejets de 4 unités industrielles, a montré que ces contaminations sont également variables dans le temps. Les rejets de TS constituent donc une source de pollution aquatique faiblement concentrée mais continue. Or, leur impact sur le milieu naturel est difficile à évaluer a priori.

Volet écotoxicologique et effets des principaux polluants :

Nous avons montré que les 4 rejets industriels ont un effet significatif sur la germination et la croissance du bio-indicateur *Lactuca sativa*, effet pouvant être relié à la présence de différentes substances chimiques dans les rejets. Les mélanges industriels contenant principalement Al, F et B (Silac) ou Zn et Ni (Zindel) présentent des toxicités plus faibles sur la germination et la croissance des graines de *Lactuca sativa* que les rejets contenant majoritairement du Cu et du Ni (présents dans les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acéy et de Cœur d'Or). Ces résultats confirment ceux obtenus sur *Daphnia Magna*.

Aux concentrations relevées dans les rejets, les substances Cu et Ni sont toxiques pour la croissance des végétaux (Fjallborg et al., 2006 ; Demayo et Taylor 1983 ; NAS/NAE 1973). Par exemple, Fjallborg et al. (2006) ont déterminé pour le cuivre une CE 50 de 3 mg L⁻¹ sur la croissance des racines de *Lactuca sativa*. Demayo et Taylor (1983) ont également observé, qu'en solution nutritive, Cu est toxique pour les plantes à des concentrations variant de 0,1 à 17,7 mg L⁻¹ selon l'espèce végétale considérée.

Arambasic et al. (1995) ont trouvé, pour Cu, une CE 50 sur l'élongation des racines d'*Allium cepa* de 0,06 mg L⁻¹. Cette concentration est bien inférieure à celle obtenue pour Zn (10 mg L⁻¹). Alaoui et al. (2004) et Vinit-Dunand et al (2002) ont constaté qu'en présence de Cu, le concombre inhibait sa croissance, ainsi que sa capacité photosynthétique. Les auteurs expliquent, qu'en présence de cuivre, l'assimilation du potassium, ion indispensable à la croissance du végétal, est ralentie, ainsi que celle du magnésium qui joue un rôle primordial dans le mécanisme photosynthétique. Di Salvatore et al. (2008) ont montré que la plus faible concentration inhibitrice de la croissance des racines de *Lactuca sativa* était de 4 mg L⁻¹ pour Cu.

Seregin et Kozhevnikova (2006) ont observé que des concentrations de nickel comprises entre 1 et 10 mg L⁻¹ provoquaient des aberrations chromosomiques susceptibles d'être responsables d'une diminution de la croissance chez plusieurs végétaux terrestres. D'autres études antérieures avaient déjà montré que le Ni produisait un effet variable sur des plantes cultivées dans du sable à des concentrations seuils de 2 à 15 mg L⁻¹ (Whitby et Hutchinson, 1974 ; Vergnano et Hunter, 1952 ; Brenchley, 1938). Brenchley (1938) a signalé une réduction de la croissance de plants d'orge et de fève arrosés à l'aide d'une solution contenant du Ni à 2 mg L⁻¹. Vergnano et Hunter (1952) ont noté des chloroses sur les feuilles de plants d'avoine (*Avena sativa*) exposés pendant 33 jours à une concentration de Ni de 2,5 mg L⁻¹. L'étude de Whitby et Hutchinson (1974) a montré que Ni inhibait l'élongation des racines de tomates (*Lycopersicum esculentum*) lorsqu'il était présent dans des solutions nutritives à raison de 2 mg L⁻¹, après une exposition de 9 jours. Picini et Malavolta (1992) ont observé une augmentation de l'accumulation du Cu dans les racines de haricot (*Phaseolus*) en présence de Ni à des concentrations supérieures à 1 mg L⁻¹.

Toutes ces concentrations en Cu et Ni sont proches des quantités retrouvées dans les rejets d'Electrolyse Abbaye d'Acey et de Cœur d'Or, ce qui semble indiquer que ces deux substances ont une forte part de responsabilité dans la toxicité des rejets lors des bio-essais sur *Lactuca sativa*. Cependant, pour ces deux rejets, il faut également tenir compte de la présence d'autres substances métalliques, à savoir Ag et Sn pour Electrolyse Abbaye d'Acey, et Zn pour Cœur d'or.

En solution, Falborg et al. (2006), et Ratte (1999) ont montré que l'élément Ag est extrêmement toxique pour les plantes. Falborg et al. (2006) ont déterminé une CE 50 de 1 mg L^{-1} pour Ag sur la croissance de la racine de *Lactuca sativa*. La toxicité de Sn dépend fortement de sa spéciation : c'est la forme organique la plus toxique. Les composés organiques de l'étain sont, en effet, très résistants et peu biodégradables, et peuvent rester dans l'environnement pendant de longues périodes. Arambasic et al. (1995) ont montré que Zn est moins toxique que Pb et Cu pour sur les végétaux, et El-Ghamery et al. (2003) ont déterminé une CE 50 de 15 mg L^{-1} sur la germination de *N. sativa* (nigelle) et de 10 mg L^{-1} sur *T. aestivum* (blé).

De même, nos résultats ont montré une forte accumulation en Ni et Cu dans les parties aériennes et racinaires des laitues exposées 28 jours aux rejets d'Electrolyse Abbaye d'Accey et de Cœur d'Or. Cette accumulation est accentuée dans la partie racinaire. Une étude de Bunzl et al. (2001) a classé certains végétaux en fonction de leur capacité d'adsorption en Cu. Les auteurs ont montré que la laitue est l'un des végétaux qui accumule le plus cet élément. Sa plus forte accumulation dans la partie racinaire vient du fait que la majeure partie du Cu présent dans les racines n'est pas transférée vers les parties aériennes mais reste bloquée au niveau de la barrière endodermique. Ces résultats confirment ceux déjà publiés (Juste et al., 1995 ; Baker et Senft, 1995 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

D'après Hutchinson et al. (1981), les concentrations en Ni et Cu dans la végétation des régions canadiennes éloignées de toutes sources de pollutions étaient en général inférieures à 10 ppm. Hertel et al. (1991) et McGrath (1995) ont proposé une de concentrations en Ni dans les végétaux cultivés sur des sols non contaminés de 0,05 à 5 ppm. Frank et al. (1982) ont signalé des symptômes, tels qu'un rabougrissement des racines et des feuilles, des chloroses, des nécroses, une décoloration des racines ainsi qu'une réduction de la croissance, pour des laitues dont les feuilles présentaient des concentrations de Ni de 25 ppm. McIlveen et Negusanti (1993) ont montré que les concentrations moyennes de Ni dans 65 espèces de plantes prélevées de 1990 à 1992 dans des régions exemptes de contamination, étaient inférieures à 6 ppm. Samsøe-Petersen et al. (2002) ont démontré que la laitue accumule très peu le nickel par rapport à d'autres végétaux comme le haricot vert, la carotte ou encore le radis. Ils ont également mis en évidence une très forte sensibilité de ce végétal pour cet élément.

Nos résultats ont permis de comparer la toxicité des 4 rejets. De plus, les données de la littérature ont montré que la laitue possède une capacité importante d'accumulation en Cu et une plus faible sensibilité par rapport au Ni. Cependant, ces deux éléments semblent être responsables en partie de l'inhibition de la croissance et de la germination des graines de laitues exposées aux rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acey et de Cœur d'Or. Pour les rejets de Silac et de Zindel, l'impact plus faible s'explique par la faible toxicité des polluants présents (Al, F, B et Zn) sur les végétaux. Les bio-essais effectués à l'aide de solutions synthétiques ont confirmé que les mélanges de polluants sont plus toxiques que les métaux considérés isolément et que les rejets réels sont eux-mêmes plus toxiques que les solutions synthétiques.

Volet traitement et ingénierie des eaux :

L'adsorption, comme étape de traitement de finition, permet de diminuer significativement les quantités de polluants présents dans les rejets de TS. Les résultats obtenus sur un matériau à base d'amidon ont montré que cet adsorbant non conventionnel élimine efficacement à la fois la charge minérale et organique présente dans ces rejets, et permet de tendre vers le rejet zéro pollution. Le procédé de bio-adsorption sur un système unique constitué d'un gel d'amidon pourrait être utilisé à la place du chaînage conventionnel charbon/résines. Couplée à une étape d'oxydation chimique, la bio-adsorption semble être une voie innovante et prometteuse pour traiter des eaux.

Les tests écotoxicologiques, réalisés sur les rejets bio-adsorbés, ont montré que l'abattement chimique supplémentaire, obtenu grâce à la bio-adsorption, se traduit par une augmentation de la germination et de la croissance des plants.

Volet évaluation environnementale :

La variabilité chimique, avant ou après traitement dépolluant, s'est traduite par une variabilité des reponses écotoxicologiques. Les rejets non traités sont plus toxiques que les rejets adsorbés. Cependant, pour comprendre l'origine de la toxicité d'un rejet, il est nécessaire d'identifier quelles sont les principales substances ou les combinaisons de substances présentes dans ce rejet qui sont à l'origine des effets observés.

Nous avons ainsi tenté de relier les quantités de chaque principal polluant éliminé par bio-adsorption à l'augmentation des taux de germination. Les résultats sont décrits dans les **Figures 92, 93, 94 et 95**. Par exemple, pour les 88 rejets de Zindel (**Figure 92**), on remarque que l'abattement des quantités de zinc est corrélé significativement à l'augmentation du taux de germination (probabilité d'erreur < 0,05). Plus le zinc est éliminé plus la germination augmente. Pour le nickel, le fer et la DCO, des corrélations sont aussi visibles mais non significatives. Pour Cd, Fe et Pb, il est difficile de tirer des conclusions. Des résultats similaires ont été constatés pour les autres rejets. L'abattement de chacun des principaux polluants est corrélé avec l'augmentation des taux de germination.

Les cercles des corrélations (**Figure 96**) ont également montré que pour les rejets d'Électrolyse Abbaye d'Acéy et de Cœur d'Or, le cuivre et le nickel sont les principaux responsables de l'impact sur la germination ; de même, pour les rejets de Silac, il faut prendre en compte les éléments aluminium, fluor, bore et DCO. Tous ces résultats confirment ceux décrits sur les rejets non traités et ceux sur les solutions synthétiques. Il y a une **corrélacion entre l'abattement chimique et le gain environnemental**.

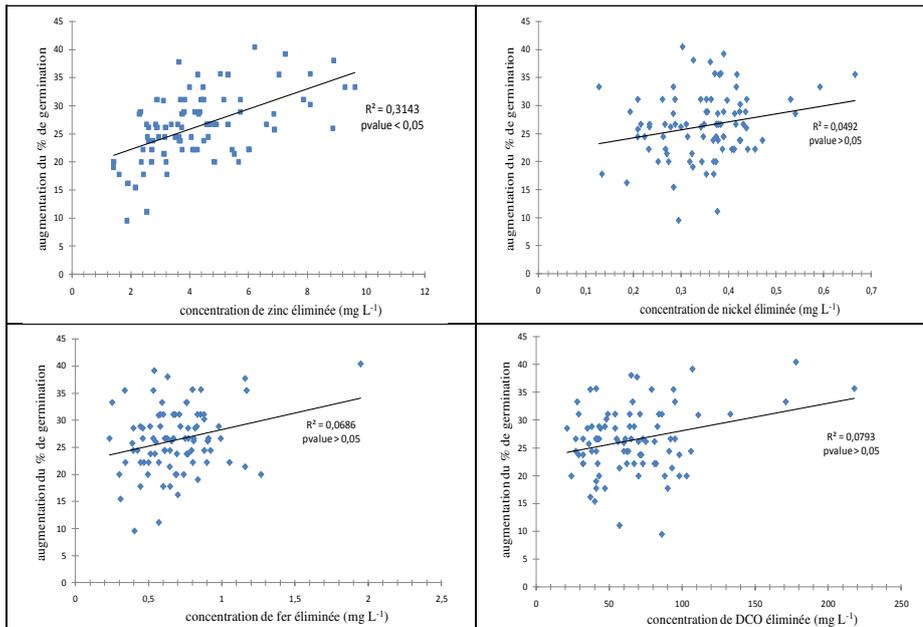


Figure 92 : Corrélations entre l'augmentation des taux de germination obtenus et l'abattement des concentrations pour Zn, Ni, Fe et DCO présents dans les 88 rejets de Zindel étudiés.

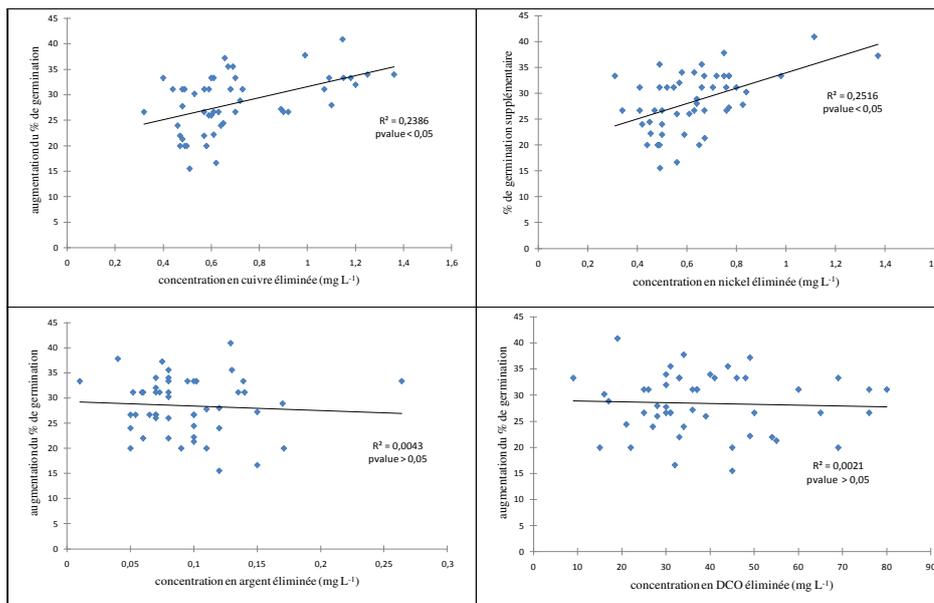


Figure 93 : Corrélations entre l'augmentation des taux de germination obtenus et l'abattement des concentrations pour Cu, Ni, Ag et DCO présents dans les 54 rejets d'Électrolyse Abbaye d'Accey étudiés.

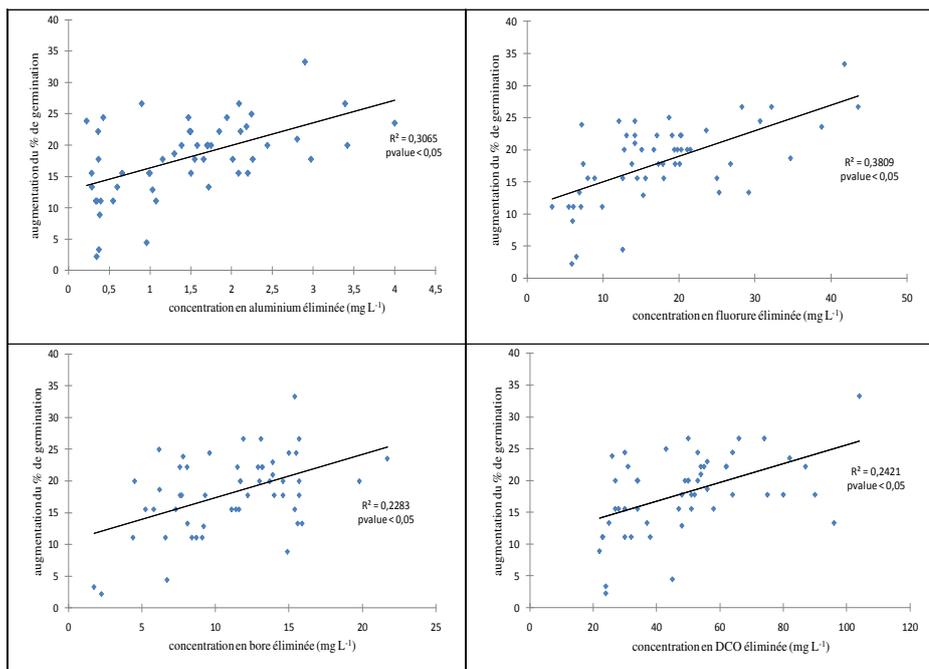


Figure 94 : Corrélations entre l'augmentation des taux de germination obtenus et l'abattement des concentrations pour Al, F, B et DCO présents dans les 54 rejets de Silac étudiés.

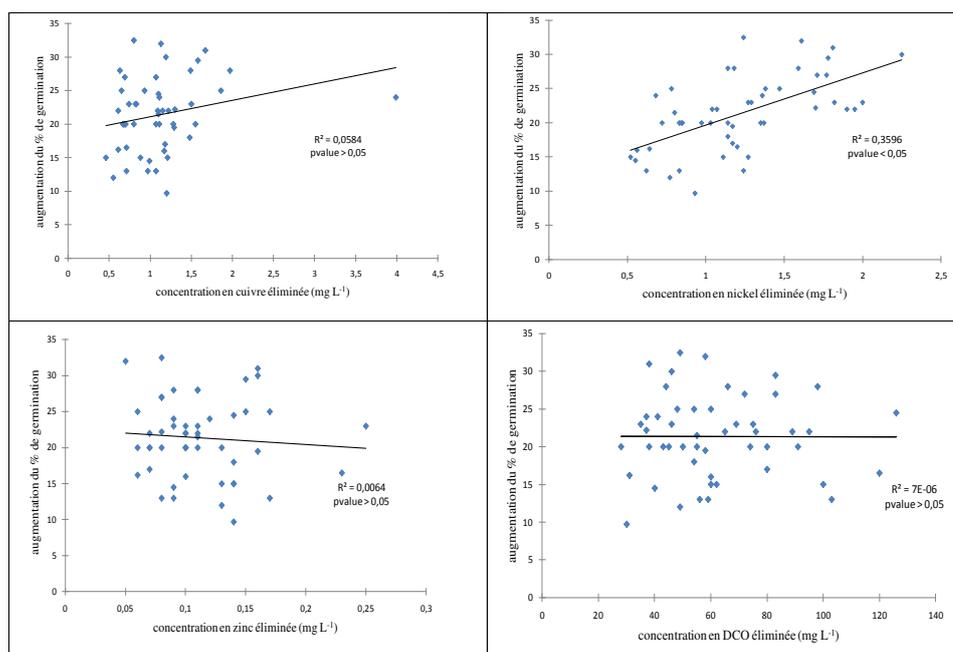


Figure 95 : Corrélations entre l'augmentation des taux de germination obtenus et l'abattement des concentrations pour Cu, Ni, Zn et DCO présents dans les 50 rejets de Cœur d'Or étudiés.

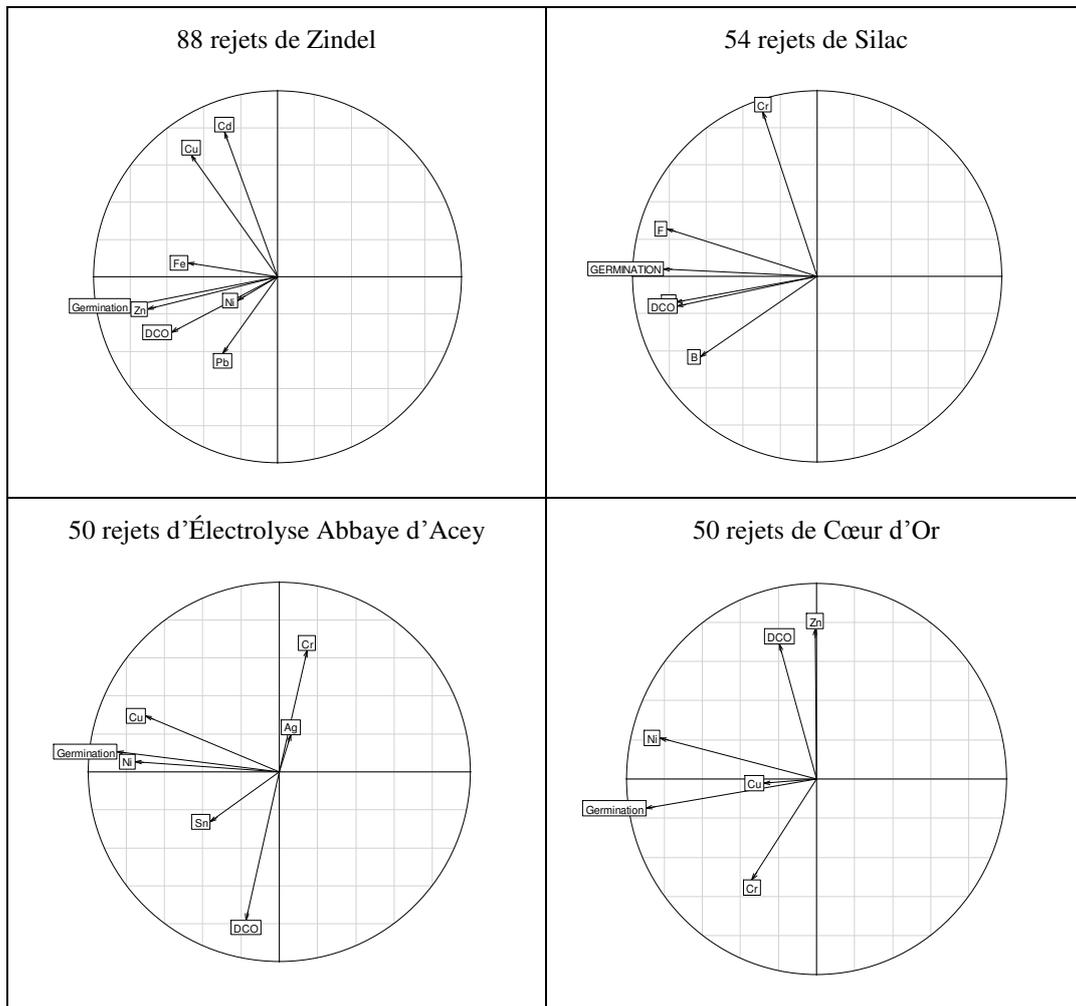


Figure 96 : Cercle des corrélations existantes entre les quantités des principaux polluants éliminés et les pourcentages de germination supplémentaire (Résultats obtenus à partir de tests statistiques de corrélation).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'approche pluridisciplinaire mise en œuvre dans cette thèse, à la fois chimique et écotoxicologique, a permis d'intégrer au sein d'une même démarche prospective différents acteurs, universitaires, industriels et collectivités, et différents aspects, chimie verte, analyse environnementale et évaluation des impacts environnementaux, pour répondre à une problématique de traitement des eaux.

Ce travail de recherche avait, en effet, pour principal objectif de **démontrer l'intérêt d'utiliser un système bio-adsorbant innovant non-conventionnel pour compléter le traitement des eaux usées industrielles de traitement de surfaces**. Il s'est inscrit dans une démarche de développement de méthodes innovantes de décontamination d'effluents de rejet par des substances naturelles, en réponse à l'évolution des valeurs réglementaires des rejets, qui diminue les quantités et les flux autorisés. Pour atteindre notre objectif, nous avons développé et étudié d'une part le comportement d'un nouveau matériau à base d'amidon utilisé pour adsorber des polluants (**approche chimique**), et d'autre part, démontré l'intérêt du procédé de bio-adsorption par l'utilisation de bio-essais (**approche écotoxicologique**).

L'**efficacité chimique de la bio-adsorption** a été prouvée au laboratoire sur différentes rejets issus de TS. Le gel d'amidon proposé est efficace pour éliminer les métaux, les minéraux comme le fluor et le bore, et la charge organique (COT, DCO). Les résultats d'abattement chimique sont particulièrement concluants et permettent d'envisager une application à l'échelle industrielle. Les tests en laboratoire laissent, en effet, entrevoir la perspective de la mise en place d'un pilote sur site, pilote qui vient d'être acquis.

Afin d'évaluer à la fois l'impact des rejets industriels et l'intérêt de la bio-adsorption, des tests écotoxicologiques normalisés de germination et de croissance de graine de l'espèce végétale *Lactuca sativa* ont été réalisés sur les rejets. Les travaux réalisés ont permis de démontrer que ces bio-essais sont des outils appropriés pour évaluer et comparer la toxicité de rejets industriels issus des industries TS. La diminution des concentrations en polluants dans les rejets bio-adsorbés correspond à une nette diminution de l'effet des rejets sur la germination et la croissance des laitues. Nous avons par ailleurs montré l'existence d'une **corrélation entre l'abattement chimique et le gain environnemental**.

Les principaux résultats des approches expérimentales chimiques et biologiques sont :

- l'**analyse chimique** journalière des rejets de TS a montré que ces rejets sont caractérisés par une poly-contamination minérale et organique fortement variable (Sancey et al., 2010b) ;
- ces rejets ont un effet important sur les **bio-essais** de germination et de croissance de graines de laitues **Lactuca sativa**, confirmant les résultats du test d'immobilité sur **Daphnia magna** ;
- les **tests de germination et de croissance** ont permis de classer différents rejets en fonction du mélange de polluants présent dans les rejets et de comparer leur toxicité : les rejets contenant du Cu et du Ni ont une toxicité beaucoup plus importante que ceux contenant du Zn ou de Al ;
- les tests de germination effectués à l'aide de **solutions synthétiques** ont confirmé que les mélanges de métaux sont plus toxiques que les métaux considérés isolément et que le rejet, et donc le **mélange industriel**, est lui-même plus toxique que les solutions synthétiques ;
- les **tests écotoxicologiques sur Lactuca sativa** sont simples, faciles à mettre en œuvre, rapides, peu onéreux, fiables et parfaitement reproductibles ; ces bio-essais végétaux sont de bons indicateurs de la pollution industrielle ; ils pourraient être utilisés en routine dans le but d'évaluer la toxicité d'un rejet industriel ;
- la **bio-adsorption sur un matériau à base d'amidon** permet de diminuer significativement les charges polluantes (Sancey et al., 2011a,b,c) ; le bio-adsorbant permet, en effet, d'abattre efficacement à la fois la pollution minérale et la charge organique alors que, pour les matériaux commerciaux, il faut utiliser la combinaison de deux adsorbants, charbon actif et résine organique, pour avoir des résultats comparables ; le

traitement par bio-adsorption pourrait être utilisé comme étape de finition ;

- les résultats d'adsorption ont démontré **l'existence de fortes interactions entre le matériau à base d'amidon** et les polluants présents dans les solutions, qui peuvent s'expliquer par la structure particulière du matériau (structure en réseau polymère contenant des fonctions carboxyliques) ; plusieurs interactions sont possibles : des interactions physiques, des phénomènes de diffusion et des interactions chimiques (interactions électrostatiques, échanges d'ions et interactions acido-basique) ;
- parmi les matériaux étudiés, les polymères de cyclodextrines sont les plus performants, notamment pour diminuer la DCO (Sancey et al., 2011c) ; les résultats s'expliquent également par la **présence de complexes d'inclusion** dans les mécanismes d'adsorption ;
- les deux bio-adsorbants, amidon et cyclodextrine, sont régénérables par un lavage au soxhlet ; la **réversibilité de la bio-adsorption** autorise une réutilisation avec la même efficacité ; ceci est un avantage intéressant car il est connu que la régénération des charbons est difficile (interactions fortes entre le charbon et les polluants), et de plus relativement coûteuse ;
- l'**oxydation** est une étape complémentaire à l'adsorption et également intéressante pour diminuer les flux de polluants ;
- la **diminution des concentrations en polluants** dans les rejets bio-adsorbés ou adsorbés correspond à une **nette diminution de l'effet des rejets sur la germination et la croissance** de *Lactuca sativa* (Sancey et al., 2011b) ;
- les différents traitements utilisant une **étape d'oxydation** permettent également un **avantage environnemental** ;
- **l'abattement chimique est relié à un gain environnemental.**

Ce travail ouvre de **nombreuses perspectives** relatives à la fois à la recherche et au développement industriel :

- démontrer à l'échelle semi-industrielle la **faisabilité de la bio-adsorption en utilisant un pilote** ;
- étudier le **devenir des bio-adsorbants** (incinération ? récupération des métaux ?) ;
- continuer les travaux sur les **cyclodextrines** qui semblent être les **matériaux les plus prometteurs** : introduire de nouveaux ligands chimiques pour accentuer les propriétés de complexation de ces adsorbants ;
- tester la bio-adsorption sur d'**autres rejets de TS** (As, Ti, Mn, etc. ?) ;
- continuer les **essais écotoxicologiques sur les solutions synthétiques** contenant plusieurs ETM ;
- utiliser d'**autres bio-indicateurs végétaux** (terrestres et/ou aquatiques ?) ; des plantes aquatiques pourraient être mises en place sur site industriel ;
- **continuer à comprendre quels sont les organes et les phénomènes physiologiques** (nutrition minérale, alimentation hydrique, assimilation chlorophyllienne, translocation, etc.) qui sont « impactés » préférentiellement : des mesures d'intensité photosynthétique et des cinétiques d'accumulation des ETM dans les différents organes pourraient fournir des informations utiles pour comprendre les mécanismes de la toxicité ;
- enfin, s'intéresser à la **spéciation des polluants** présents dans les mélanges industriels afin de comprendre les mécanismes de rétention sur les bio-adsorbants.

BIBLIOGRAPHIE

- Abdel-Aal S.E., Gad Y.H., Dessouki A.M., 2006. Use of rice straw and radiation modified maize starch/acrylonitrile in the treatment of wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 129, 204-215.
- Abdel-Halim E.S., Al-Deyab S.S., 2011. Removal of heavy metals from their aqueous solutions through adsorption onto natural polymers. *Carbohydrate Polymers* 84, 454-458.
- Acemioğlu B., 2005. Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal* 106, 73-81.
- Adam O., 2008. Impact des produits de traitement du bois sur les amphipodes *Gammarus pulex* (L.) et *Gammarus fossarum* (K.) : approches chimique, hydroécologique et écotoxicologique. Thèse de doctorat de l'université de Franche-Comté.
- Adam O., Bitschene M., Torri G., Degiorgi F., Badot P.M., Crini G., 2005. Studies on adsorption of propiconazole on modified carbons. *Separation and Purification Technology* 46, 11-18.
- Adam O., Badot P.M., Degiorgi F., Crini G., 2009. Mixture toxicity assessment of wood preservative pesticides in the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72, 441-449.
- Adema D.M.M., Henzen L., 1989. A comparison of plant toxicities of some industrial chemicals in soil culture and soil-less culture. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 18, 219-229.
- AFNOR NF X 31-201., 1982. Qualité des Sols - Essai d'inhibition de germination de semences par une substance.
- AFNOR NF X 31-202., 1986. Qualité des Sols - Essai d'inhibition de la croissance des végétaux par une substance.
- AFNOR, 2005. Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre. NF EN 872.
- Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse, 2006. 9^{ème} Programme d'Intervention de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse (2007-2012).
- Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse, 2006 - Guide technique n° 7 - Pollution toxique et écotoxicologie : Notions de base.
- Ahmad R., Hasany S.M., Chaudhary M.H., 2009. Adsorption characteristics of Cr(III) ions onto coconut husk from aqueous solution. *Adsorption Science and Technology* 23, 467-477.
- Ahmad M.K., Islam S., Rahman S., Haque M.R., Islam M.M., 2010. Heavy metals in water, sediment and some fishes of Buriganga river, Bangladesh. *International Journal of Environmental Research* 4, 321-332.
- Ahmaruzzaman M., 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 143, 48-67.
- Akkaya G., I. Uzun I., Guzel F., 2007. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin. *Dyes and Pigments* 73, 168-177.
- Aksu Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Biochemical Process* 40, 997-1026.
- Alaoui-Sossé B., Genet P., Vinit-Dunand F., Toussaint M.L., Epron D., Badot P.M., 2004. Effect of copper on growth in cucumber plants (*Cucumis sativus*) and its relationships with carbohydrate accumulation and changes in ion contents. *Plant Science* 166, 1213-1218.
- Alexander P., Alloway B., Dourado A., 2006. Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables. *Environmental Pollution* 144, 736-745.
- Algehed J., 2002. Energy Efficient Evaporation in Future Kraft Pulp Mills. Chalmers University of Technology, Ed., Gothenburg, Suède.
- Ali Wahab M., Salah J., Naceur J., 2010. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresource Technology* 101, 5070-5075.
- Alila S., Aloulou F., Thielemans W., Boufi S., 2011. Sorption potential of modified nanocrystals for the removal of aromatic organic pollutant from aqueous solution. *Industrial Crops and Products* 33, 350-357.
- Allen S.J., 1996. Types of adsorbent materials in Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. CRC Press, Ed., Boca Raton, USA, p. 59-97.
- Allen S.J., Koumanova B., 2005. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy* 40, 175-192.
- Alloway B.J., 1995. Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, Ed., Londres, UK, 368 p.
- Al-Rub F.A.A., El-Naas M.H., Benyahia F., Ashour I., 2004. Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. *Process Biochemistry* 39, 1767-1773.
- Altenor S., Carene B., Emmanuel E., Lambert J., Ehrhardt J.J., Gaspard S., 2009. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials* 165, 1029-1039.

- Amiard J.C., 1990. Défense et illustration de l'écotoxicologie. *Journal de Recherche Océanographique* 15, 92-95.
- Annadurai G., Juang R.S., Lee D.J., 2002. Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate. *Advance Environmental Research* 6, 191-198.
- Annadurai G., Lee J.F., 2008. Equilibrium studies on the adsorption of acid dye into chitin *Environmental Chemistry Letters* 6, 77-81.
- Aoki N., Arai R., Hattori K., 2004. Improved synthesis of chitosan-bearing β -cyclodextrin and its adsorption behavior towards bisphenol A and 4-nonylphenol. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 50, 115-120.
- Arambasic M.B., Bjelic S., Subakov G., 1995. Acute toxicity of heavy metals (copper, lead, zinc), phenol and sodium on *Allium cepa* L., *Lepidium sativum* L. and *Daphnia magna*: Comparative investigations and the practical applications. *Water Research* 29, 497-503.
- Aravindhnan R., Madhan B., Rao J.R., Nair B.U., 2004. Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 1251-1258.
- Aravindhnan R., Fathima N.N., Rao J.R., Nair B.U., 2006. Wet oxidation of acid brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn-salen-Y zeolite: a potential catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 138, 152-159.
- Argillier C., Lepage M., 2010. Que peut-on attendre de la directive cadre européenne sur l'eau en matière de connaissance sur la biodiversité ? *Sciences, Eaux et Territoires* n° 3, p 84-87.
- Armagan B., Turan M., Celik M.S., 2004. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination* 170, 33-39.
- Arrascue M.L., Garcia H.M., Horna O., Guibal E., 2003. Gold sorption on chitosan derivatives. *Hydrometallurgy* 71, 191-200.
- Association Santé Environnement France (ASEF), 2010. Le bilan de l'ASEF sur l'impact de la pollution de l'eau sur notre santé.
- Asthana R.K., Chatterjee S., Singh, S.P., 1995. Investigations on nickel biosorption and its remobilization. *Process Biochemistry* 30, 729-734.
- Aviron-Violet J., 2000. Waste Water Reclamation, Recycling and Reuse. *World Water Congress of the International Water association*. Paris, France, 3-7 juillet 2000, 33 p.
- Azzouz A., 2009. Interactions Chitosane-Particules Colloïdales : Synergie avec les Argiles. Dans : *Chitine et Chitosane - Du Biopolymère à l'Application*. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 12, p. 231-255.
- Babel S., Kurniawan T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials* 97, 219-243.
- Badot P.M., Comte E., Gravier E., Bernard-Brunel P., Fahys B., Crini G., 2007. De l'Amidon pour Adsorber des Colorants. Dans : *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées - Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation Chimique*, Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p. 187-234.
- Badot P.M., Degiorgi F., Adam O., Crini G., 2011. Combined Exposure to Mixture of Chemicals. An Impossible Challenge? In: *Pesticides-The Impacts of Pesticide Exposure*. Ed.: Margarita Stoytcheva, chapitre 4, p.67-90.
- Badruddoza A.Z.M., Hazel G.S.S., Hidajat K., Uddin M.S., 2010. Synthesis of carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nano-adsorbent for removal of methylene blue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 367, 85-95.
- Badruddoza A.Z.M., Tay A.S.H., Tan P.Y., Hidajat K., Uddin M.S., 2011. Carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies. *Journal of Hazardous Materials* 185, 1177-1186.
- Baek K., Yang J.K., Kwon T.S., Yang J.W., 2007. Cationic starch-enhanced ultrafiltration for Cr(VI) removal. *Desalination* 206, 245-250.
- Bagane M., Guiza S., 2000. Removal of a dye from textile effluents by adsorption. *Annales de Chimie-Science des Matériaux* 25, 615-626.
- Baker D.E., Senft J.P., 1995. Copper in Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, Ed., Londres, UK, chapitre 8, p. 224-243.
- Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33 2469-2479.
- Baille W.E., Huang W.Q., Nichifor M., Zhu X.X., 2000. Functionalized cyclodextrin polymers for the sorption of bile salts. *Pure Applied Chemistry* 37, 677-690.
- Banat I.M., Nigam P., Singh D., Marchant R., 1996. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology* 58, 217-227.
- Banu I., Miskiewicz A., Zakrzewska-Trznadel G., 2006. Sorption kinetic of zinc and nickel on chitosan and activated carbon. *The Annals of University Dunarea de Jos of Galati* 6, 15-19.
- Barczak M., Dabrowski A., 2010. Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbons in: *Sorption Processes and Pollution*. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 4, 113-127.

- Barraqué B., 2001. Les enjeux de la Directive cadre sur l'eau de l'Union Européenne. Flux n° 46, p. 70-75.
- Barsukova V.S., Gamzikova O.I., 1999. Effects of nickel surplus on the element content in wheat varieties contrasting in Ni resistance. *Agrokhimiya* 80-85.
- Baruch-Teblum E., Mastai Y., Landfester K., 2010. Miniemulsion polymerization of cyclodextrin nanospheres for water purification from organic pollutants. *European Polymer Journal* 46, 1671-1678.
- Bastani D., Safekordi A.A., Alihosseini A., Taghikhani V., 2005. Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15K. *Separation and Purification Technology* 52, 295-300.
- Bayne B.L., 1987. *The Effects of Stress and Pollution on Marine Animals*. Praeger Scientific, Ed., New York, USA.
- Bayramoğlu G., Tuzun I., Celik G., Yilmaz M., Yakup Arica M.Y., 2006. Biosorption of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads. *International Journal of Mineral Processing* 81, 35-43.
- Benaïssa H., 2008. Removal of acid dyes from aqueous solutions using orange peel as a sorbent material. *International Journal of Environment and Pollution* 34, 71-82.
- Bender M.L., Komiyama M., 1978. *Cyclodextrin Chemistry*. Springer-Verlag, Ed., New York, USA.
- Benguella B., Benaïssa H., 2002. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research* 36, 2463-2474.
- Benkli Y.E., Can M.F., Turan M., Eli M.S.C., 2005. Modification of organozeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Research* 39, 487-493.
- Berenbaum M.C., 1985. The expected effect of a combination of agents: the general solution. *Journal of Theoretical Biology* 114, 413-431.
- Berto S., Bruzzoniti C., Cavalli R., Perrachon D., Prenesti E., Sarzanini C., Trotta F., Tumiatti W., 2007. Highly crosslinked ionic β -cyclodextrin polymers and their interaction with heavy metals. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 57, 637-643.
- Bessi H., El Alami M., 2009. Les bio-essais dans l'évaluation d'impact des polluants sur les écosystèmes dulçaquicoles. *Les Technologies de Laboratoire* 15, 16-22.
- Bhaskar M., Aruna P., Jeevan R.J.G., Radhakrishnan G., 2004. β -cyclodextrin-polyurethane polymer as solid phase extraction material for the analysis of carcinogenic aromatic amines. *Analytica Chimica Acta* 509, 39-45.
- Bhatnagar A., Sillanpaa M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chemical Engineering Journal* 157, 277-296.
- Bhatnagar A., Minocha A.K., Sillanpaa M., 2010. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal* 48, 181-186.
- Bhattacharyya K.G., Gupta S.S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in colloid and interface science* 140, 114-131.
- Bi E., Haderlein S.B., Schmidt T.C., 2005. Sorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) to synthetic resins. *Water Research* 39, 4164-4176.
- Bibby A., Mercier L., 2003. Adsorption and separation of water-soluble aromatic molecules by cyclodextrin-functionalized mesoporous silica. *Green Chemistry* 5, 15-19.
- Binkowski S., 2010. Silicas Adsorbents for Pollutants Removal. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 6, p. 167-184.
- Blach P., Fourmentin S., Landy D., Cazier F., Surpateanu G., 2008. Cyclodextrins: A new efficient absorbent to treat waste gas streams. *Chemosphere* 70, 374-380.
- Blandin P., 1986. Bioindicateurs et diagnostic des systèmes écologiques. *Ecological Bulletin* 17, 215-307.
- Boeglin J.C., 1997. Analyses des eaux résiduaires, mesure de la pollution. *Techniques de l'ingénieur* 9, 1-25.
- Boeglin J.C., 2002. Traitements physico-chimiques de la pollution soluble. *Technique de l'ingénieur*. Réf G1210.
- Boillot C., 2004. Evaluation de l'écotoxicité de détergents/désinfectants : Modélisation mathématique prédictive. *Evaluation du Risque Ecotoxicologique*. DEA, INSA de Lyon, 60 p.
- Bottino A., Capannelli G., Comite A., Ferrari F., Firpo R., Venzano S., 2009. Membrane technologies for water treatment and agroindustrial sectors. *Comptes Rendus Chimie* 12, 882-888.
- Bouafia S., 2010. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton : application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Est.
- Bouberka Z., Kacha S., Kameche M., Elmaleh S., Derriche Z., 2005. Sorption study of an acid dye from an aqueous solution using modified clays. *Journal of Hazardous Materials B* 119, 117-124.
- Boudrahem F., Aissani-Benissad F., Aït-Amar H., 2009. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management* 90, 3031-3039.
- Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S., 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II: Kinetics. *Journal of the American Chemical Society* 69, 2836-2848.

- Brenchley W.E., 1938. Comparative effects of cobalt, nickel and copper on plant growth. *Annals of Botany* 25, 671-694.
- Breuil J.N., 1985. Ministère de l'Environnement-Cahiers Techniques de la Direction de la Prévention des Pollutions. n°18 : Traitement de Surface et Dépollution à la Source. Agence de bassin Loire-Bretagne 112 p.
- Brierley J.A., Goyak G.M., Brierley C.L., 1986. Immobilisation of Ions by Biosorption, Ed.: Horwood, Chichester, UK.
- Brock M.A., 1998. Understanding Plant Germination, Establishment and Reproduction for Wetland Revegetation. In *Wetlands in a Dry Land: Understanding for Management*. W.D. Williams Ed., Australie, p. 131-137.
- Brooks R.R., 1998. Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals. Ed.: Cab International, New York, USA, p. 295-308.
- Bulgariu L., Bulgariu D., Macoveanu M., 2010. Kinetics and equilibrium study of nickel removal using peat moss. *Environmental Engineering and Management Journal* 9, 667-674.
- Bunzl K., Trautmannsheimer M., Schramel P., Reifenhauer W., 2001. Availability of arsenic, copper, lead, thallium, and zinc to various vegetables grown in slag-contaminated. *Soils and Environmental Quality* 30, 934-939.
- Cameron R.S., Ritchie G.S.P., Robson A.D., 1986. Relative toxicities of inorganic aluminium complexes to barley. *Soil Science Society of America Journal* 50, 1231-1236.
- Cao L.Q., Xu S.M., Feng S., Peng G., Wang J.D., 2003. Adsorption of Zn (II) ion onto crosslinked amphoteric starch in aqueous solutions. *Journal of Polymer Research* 11, 105-108.
- Caputo D., Pepe F., 2007. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. *Microporous and Mesoporous Materials* 105, 222-231.
- Cardenas G., Orlando P., Edelio T., 2001. Synthesis and applications of chitosan mercaptanes as heavy metal retention agent. *International Journal of Biological Macromolecules* 28, 167-174.
- Castillo G., Schafer L., 2000. Evaluation of a bioassay battery for water toxicity testing: A Chilean experience. *Environmental Toxicology* 2000, 331-337.
- Çay S., Uyanik A., Özasik A., 2004. Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Separation and Purification Technology* 38, 273-280.
- CCE 1982. Communication de la Commission au Conseil Relative aux Substances Dangereuses Susceptibles de Figurer sur la Liste I de la Directive 76/464/CEE du Conseil. *Journal Officiel des Communautés Européennes* - 14 juillet 1982.
- Chaignon V., 2001. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées - Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse de Doctorat de l'Université Aix-Marseille III.
- Chaisuksant Y., 2003. Biosorption of cadmium (II) and copper (II) by pretreated biomass of marine alga *Gracilaria fisheri*. *Environmental Technology* 24, 1501-1508.
- Chang M.Y., Juang R.S., 2005. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269, 35-46.
- Chao Y.M., Liang T.M., 2008. A feasibility study of industrial wastewater recovery using electro dialysis reversal. *Desalination* 221, 433-439.
- Charles J., Sancey B., Trunfio G., Badot P.M., De Carvalho M., Colin A., Rietmann M., Minary J.F., Grosjean E., Crini G., 2010. Pollutant Removal from Surface-Treatment Industry Wastewaters by Starch-Based Sorbents: Chemical Abatement and Impact on Water Toxicity. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed. Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 12, p. 313-331.
- Chauhan K., Chauhan G.S., Ahn J.H., 2010. Novel polycarboxylated starch-based sorbents for Cu²⁺ ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 2548-2556.
- Chen C.C., Chung Y.C., 2006. Arsenic removal using a biopolymer chitosan sorbent. *Journal of Environmental Science and Health* 41, 645-658.
- Chen X.G., Zheng L., Wang Z., Lee C.Y., Park H.J., 2002. Molecular affinity and permeability of different molecular weight chitosan membranes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 5915-5918.
- Cheng R., Jiang Z., Ou S., Li Y., Xiang B., 2009a. Investigation of acid black 1 adsorption onto amino-polysaccharides. *Polymer bulletin* 62, 69-77.
- Cheng R., Shengju Ou S., Xiang B., Li Y., Liao Q., 2009b. Adsorption behavior of hexavalent chromium on synthesized ethylenediamine modified starch. *Journal of Polymer Research* 16, 703-708.
- Cheng R., Xiang B., Li Y., Zhang M., 2011. Application of dithiocarbamate modified starch for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 188, 254-260.
- Chiffolleau J.F., Claisse D., Cossa D., Ficht A., Gonzalez J.L., Guyot T., Michel P., Miramand P., Oger C., Petit F., 2001. *La Contamination Métallique*. Programme Scientifique Seine-Aval, Ed. : Ifremer, chapitre 8, p. 1-39.
- Chiou M.S., Li H.Y., 2002. Equilibrium and modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials* 93, 233-248.
- Chiou M.S., Ho P.Y., Li, H.Y., 2004. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments* 60, 69-84.

- Choksi P.M., Joshi V.Y., 2007. Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents. *Desalination* 208, 216-231.
- Communauté Européenne, 2000. Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 Octobre 2000, Journal Officiel des Communautés Européennes, L327.
- Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME), 2005. Recommandations Canadiennes pour la Qualité de l'Environnement.
- Cooney D.O., 1999. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA.
- Cossich E.S., Da Silva E.A., Tavares C.R.G., Filho L.C., Ravagnani T.M.K., 2004. Biosorption of chromium (III) by biomass of seaweed *Sargassum* sp. in a fixed-bed column. *Adsorption* 10, 129-138.
- Crini G., 2003. Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer. *Bioresource Technology* 90, 193-198.
- Crini G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* 30, 38-70.
- Crini G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97, 1061-1085.
- Crini G., 2010. Wastewater Treatment by Sorption. In: *Sorption Processes and Pollution*, Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 2, 39-73.
- Crini G., P.M. Badot., 2007. *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 353 p.
- Crini G., Badot P.M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 33, 399-447.
- Crini G., Badot P.M., 2009. *Chitine et Chitosane - Du Biopolymère à l'Application*. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 208 p.
- Crini G., Badot P.M., 2010. Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. In: *Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon*, 493 p.
- Crini G., Morcellet, M., 2002. Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *Journal of Separation Science* 25, 1-25.
- Crini G., Cosentino C., Bertini S., Naggi A., Torri G., Vechhi C., Janus L., Morcellet M., 1998. Solid state NMR study of molecular motions in cyclomaltoheptaoses (beta-cyclodextrins) crosslinked with epichlorohydrin. *Carbohydrate Research* 308, 37-45.
- Crini G., Janus L., Morcellet M., Torri G., Morin N., 1999. Sorption properties toward substituted phenolic derivatives in water using macroporous polyamines beta-cyclodextrins polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 73, 2903-2910.
- Crini G., Morcellet M., Morin N., 2001. Quelques applications des complexes d'inclusion cyclodextrine/substrat. *L'Actualité Chimique* 11, 18-25.
- Crini G., Morin N., Rouland J.C., Janus L., Morcellet M., Bertini S., 2002. Adsorption de béta-naphtol sur des gels de cyclodextrine-carboxyméthylcellulose réticulés. *European Polymer Journal* 38, 1095-1103.
- Crini G., Guibal E., Morcellet M., Torri G., Badot P.M., 2009. Chitine et Chitosane : Synthèse, Propriétés et Principales Applications. Dans *Chitine et Chitosane*. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 1, p. 19-54.
- Dabrowski A., 2001. Adsorption-from theory to practice. *Advances Colloid and Interface Science* 93, 135-224.
- Dąbrowski A., Podkościelny P., Hubicki Z., Barczak M., 2005. Adsorption of phenol by activated carbons - a critical review. *Chemosphere* 58, 1049-1070.
- Dambies L., 2004. Existing and prospective sorption technologies for the removal of arsenic in water. *Separation Science and Technology* 39, 603-627.
- Darmentrail D., Roy S., 2001. Impact de l'utilisation des métaux lourds sur la santé et l'environnement. Contributions du BRGM aux Commissions Nationales. BRGM/RP-51045-FR.
- Datskevich E.V., Prikhod'ko R.V., Stolyarova I.V., Lozovskii A.V., Goncharuk V.V., 2010. Water treatment to remove acid and basic dyes by biosorption on polysaccharide composites. *Russian Journal of Applied Chemistry* 83, 1785-1793.
- Debray B., 1997. *Systèmes d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux*. Thèse de doctorant de l'Institut des Sciences Appliquées de Lyon.
- Deepatana A., Tang J.A., Valix M., 2006. Comparative study of chelating ion exchange resins for metal recovery from bioleaching of nickel laterite ores. *Minerals Engineering* 19, 1280-1289.
- De Gennes P.G., 1972. Exponents for Excluded Volume Problem as Derived by Wilson Method. *Physics Letters* 38, 339 p.
- Degrémont, 2005. *Memento Technique de l'Eau*. Ed. : Lavoisier.
- Deliyanni E., Seredych M., Bandosz T.J., 2009. Interactions of 4,6-dimethyldibenzothiophene with the surface of activated carbons. *Langmuir* 25, 9302-9312.

- Delval F., Crini G., Vebrel J., Knorr M., Sauvin G., Conte E., 2003. Starch-modified filters used for the removal of dyes from waste water. *Macromolecular Symposia* 203, 165-71.
- Delval F., Crini G., Bertini S., Morin-Crini N., Badot P.M., Vebrel J., Torri G., 2004. Characterization of crosslinked starch materials with spectroscopic techniques. *Journal of Applied Polymer Science* 93, 2650-2663.
- Delval F., Crini G., Bertini S., Filiatre C., Giangiacomo Torri G., 2005. Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers. *Carbohydrate Polymers* 60, 67-75.
- Demayo A., Taylor M.C., 1983. Le cuivre. Dans *Lignes directrices concernant la qualité des eaux de surface*. Vol. 1. Les substances chimiques inorganiques. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Ottawa.
- Demirbas A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157, 220-229.
- Demirbas A., 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solution: A review. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1-9.
- Desbrières J., 2002. Viscosity of semiflexible chitosan solution: Influence of concentration, temperature, and role of intermolecular interactions. *Biomacromolecules* 3, 342-349.
- Desbrières J., Guibal E., 2010. Polysaccharides for Metal Ion Recovery - A Focus on Chitosane. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 10, 271-293.
- Dhaouadi H., M'Henni., 2009. Vat dye sorption onto crude dehydrated sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 164, 448-458.
- Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Manuel F., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Manuel Sanchez-Polo M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management* 85, 833-846.
- Di Salvatore M., Carafa A.M., Carratu G., 2008. Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: A comparison of two growth substrates. *Chemosphere* 73, 1461-1464.
- Donatini F., Gigliucci G., Riccardi J., Schiavetti M., Gabbriellini R., Briola S., 2009. Supercritical water oxidation of coal in power plants with low CO₂ emissions. *Energy* 34, 2144-2150.
- Dong A., Xie J., Wang W., Yu L., Liu Q., Yin Y., 2010. A novel method for amino starch preparation and its adsorption for Cu(II) and Cr(VI). *Journal of Hazardous Materials* 181, 448-454.
- Dousset S., Morel J.L., Wiart J., 1999. Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métalliques en trace incorporés au sol lors de l'épandage de boues de stations d'épuration. *Étude et Gestion des Sols* 6, 105-114.
- Doyurum S., Celik A., 2006. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *Journal of Hazardous Materials B* 138, 22-28.
- Dreschner K., Boedeker W., 1995. Assessment of the combined effects of substances: The relationship between concentration addition and independent action. *Biometrics* 51, 716-730.
- Ducoroy L., Bacquet M., Martel B., Morcellet M., 2008. Removal of heavy metals from aqueous media by cation exchange nonwoven PET coated with β -cyclodextrin-polycarboxylic moieties. *Reactive and Functional Polymers* 68, 594-600.
- Dufresne S., Flamand L., 2009. La Directive Cadre Européenne sur L'Eau Comme Support au Développement de Projets de Territoires. *Cahier du Littoral* n° 19, 12 p.
- Dulman V., Cucu-Man S.M., 2009. Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1457-1464.
- Dumoulin Y., Alex S., Szabo P., Cartilier L., Mateescu M.A., 1998. Cross-linked amylose as matrix for drug controlled release. X-ray and FT-IR structural analysis. *Carbohydrate Polymer* 37, 361-370.
- Dursun A.Y., Seda Kalayci C.S., 2005. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. *Journal of Hazardous Materials* 123, 151-157.
- Edgehill R.U., Lu G.Q., 1998. Adsorption characteristics of carbonized bark for phenol and pentachlorophenol. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 71, 27-34.
- El-Geundi M.S., 1991. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. *Water Research* 25, 271-273.
- El-Ghamery A.A., El-Kholy M.A., Abou El-Youser M.A., 2003. Evaluation of cytological effects of Zn²⁺ in relation to germination and root growth of *Nigella sativa* L. and *Triticum aestivum* L. *Mutation Research* 537, 29-41.
- Elovich S.Y., Larionov O.G., 1962. Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. 1. Simplified analysis of the equation of the adsorption isotherm from solutions. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science* 11, 191-197.
- Environnement Canada., 2004. Menaces pour la disponibilité de l'eau au Canada, rapport numéro 3 d'évaluation scientifique de l'INRE et document numéro 1 d'évaluation de la science de la DGSAC. Institut national de la recherche sur les eaux. Burlington, USA.
- Environmental Sciences Research Series: Ecotoxicological Toxicology Research, Plenum Press, New York 7, 3-23
- Farooq U., Kozinskia J.A., Khan M.A., Athar M., 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology* 101, 5043-5053.

- Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.H., Indraswati N., Ismadji S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* 162, 616-645.
- Feron V.J., Groten J.P., 2002. Toxicological evaluation of chemical mixtures. *Food and Chemical Toxicology* 40, 825-839.
- Feron V.J., Groten J.P., Tonker D., 1995. Toxicological of chemical mixtures: challenges for today and the future. *Toxicology* 105, 415-427.
- Feron V.J., Groten J.P., Van Braden P.J., 1998. Exposure of human to complex chemical mixtures: hazard identification and risk assessment. *Archives of Toxicology* 20, 363-373.
- Fievet P., Crini G., 2009. Ultrafiltration Assistée par Complexation : Utilisation de Chitosane pour Complexer des Métaux Lourds. Dans : *Chitine et Chitosane*. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 11, p. 211-230.
- Fiset J.F., Blais J.F., Ben Cheikh R., Tyagi R.D., 2000. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Revue des Sciences de l'Eau*. 13, 325-349.
- Fiset J.F., Blais J.F., Riveros P.A., 2008. Review on the removal of metal ions from effluents using seaweeds, alginic acid derivatives and other sorbents. *Journal of Water Science* 21, 283-308.
- Fjällborg B., Ahlberg G., Nilsson E., Dave G., 2005. Identification of metal toxicity in sewage sludge leachate. *Environment International* 31, 25-31.
- Fjällborg B., Li E., Nilsson B., Dave G., 2006. Toxicity identification evaluation of five metals performed with two organisms (*Daphnia magna* and *Lactuca sativa*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 50, 196-204.
- Flajolet A., Chassaigne A., 2008. Rapport d'information déposé par la commission des affaires économiques, de l'environnement et du territoire sur la mise en application de la loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'eau et les milieux aquatiques.
- Flores J., Jiménez V., Belmar J., Mansilla H.D., Alderete J.B., 2005. Inclusion complexation of phenol derivatives with a B-cyclodextrin based polymer. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 53, 63-68.
- Fourest E., Volesky B., 1996. Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental Science and Technology* 30, 277-282.
- Foy C.D., Chaney R.L., White M.C., 1978. The physiology of metal toxicity in plants. *Annual Review of Plant Physiology* 29, 511-566.
- Franca A.S., Oliveira L.S., 2010. Fixed-Bed Adsorption Studies. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 3, p. 79-106.
- Frank R., Stonefield K.I., Suda P., 1982. Impact of Nickel Contamination on the Production of Vegetables on an Organic Soil, Ontario, Canada, 1980-1981. *Science of the Total Environment* 26, 41-65.
- Fulvia J.B., 2009. Intégration de l'électrodialyse et de l'oxydation photochimique pour le traitement d'effluents salins contenant du phénol. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse.
- Gadd G.M., 1990. Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia* 46, 834-840.
- Gadd G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84, 13-28.
- Garcia-Gomez C., Carbonell G., Tarazona J.V., 2002. Binding of cadmium on raw paper pulp. Relationship between temperature and sorption kinetics. *Chemosphere* 49, 533-538.
- Garrec J.P., Van Haluwyn C., 2002. Biosurveillance végétale de la qualité de l'air. *Tec. & Doc*, 116 p.
- Garric J., 2009. L'écotoxicologie : entre recherche et applications, quelques notions introductives. 5^{ème} Journée Thématique de la ZABR (Zone Atelier Bassin du Rhône).
- Gaspard S., Pintor M.J., Durimel A., Jeanne-Rose V., 2010. Influence of Thermal and Chemical Treatments on Activated Carbon Characteristics, and Effects on Adsorption Performance with Respect to Dyes, Emerging Contaminants and Humic Acids. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, 131-160.
- Gelbard G., 2005. Organic synthesis by catalysis with ion-exchange resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 8468-8498.
- Genin B., Chauvin C., Ménard F., 2003. *Cours d'Eau et Indices Biologiques: Pollution, Méthodes, IBGN*. Ed. Educagri, 223 p.
- Genz A., Oguz A., 2010. Sorption of acid dyes from aqueous solution by using non-ground ash and slag. *Desalination* 264, 78-83.
- Gerente C., Lee V.K.C., Le Cloirec P., McKay G., 2007. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37, 41-127.
- Gibbs G., Tobi, J.M., Guibal, E., 2004. Influence of chitosan preprotonation on reactive black 5 sorption isotherms and kinetics. *Industrial and Engineering Chemical Research* 43, 1-11.

- Gimbert F., Morin-Crini N., Renault F., Badot P.M., Crini G., 2008. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis *Journal of Hazardous Materials* 157, 34-46.
- Glaze W.H., 1987. Drinking water treatment with ozone. *Environmental Science and Technology* 21, 224-230.
- Global Water Intelligence. (2005). *Water Reuse Markets 2005-2015: A Global Assessment and Forecast*. Media Analytics Ltd, Oxford.
- Gok C., Aytas S., 2009. Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials* 168, 369-375.
- Golder A.K., Samanta A.N., Ray S., 2006. Removal of phosphate from aqueous solutions using calcined metal hydroxides sludge waste generated from electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* 52, 102-109.
- Goosen M.F.A., 1997. *Applications of Chitin and Chitosan*. Ed.: Technomic, Lancaster, USA.
- Goswami A., Purkait M.K., 2010. Kaolin as an Adsorbent for Color Removal. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 8, p. 131-160.
- Greene J.C., G.L. Baughman., 1996. Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*. *Textile Chemist and Colorist* 28, 23-30.
- Greene J.C., Bartels C.L., Warren-Hick W.J., Packhurst B.R., Linder G.L., Peterson S.A., Miller W.E., 1989. Protocols for short term toxicity screening of hazardous waste sites. USEPA 600/3-88-029, 102 p.
- Greger J.L., 1999. Nondigestible carbohydrates and mineral bioavailability. *Journal of Nutrition* 129, 1434-1435.
- Groten J.P., 2000. Mixtures and interactions. *Food and Chemical Toxicology* 38, 65-71.
- Güçlü G., Güçlü K., Keleş S., 2007. Competitive removal of nickel (II), cobalt (II), and zinc (II) ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 106, 1800-1805.
- Güçlü G., Al E., Emik S., Iyim T.B., Özgümüş S., Özyürek M., 2010. Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels. *Polymer Bulletin* 65, 333-346.
- Gunn J.M., 1986. Behaviour and ecology of salmonid fishes exposed to episodic pH depressions. *Environmental Biology of Fishes* 17, 241-252.
- Guibal E., 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A Review. *Separation and Purification Technology* 38, 43-74.
- Guibal E., Saucedo I., Jansson-Charrier M., Delanghe B., Le Cloirec P., 1994. Uranium and vanadium sorption by chitosan and derivatives. *Water Sciences and Technology* 30, 183-190.
- Guibal E., Milot C., Roussy J., 1999. Molybdate sorption by cross-linked chitosan beads: dynamic studies. *Water Environment Research* 71, 10-17.
- Guo L., Zhang S.F., Ju B.Z., Yang J.Z., Quan X., 2005. Removal of Pb(II) from Aqueous Solution by Cross-linked Starch Phosphate Carbamate. *Journal of Polymer Research* 13, 213-217.
- Guo L., Zhang S.F., Ju B.Z., Yang J.Z., 2006. Study on adsorption of Cu(II) by water-insoluble starch phosphate carbamate. *Carbohydrate Polymers* 63, 487-492.
- Guo L., Li G., Liu J., Yin P., Li Q., 2009. Adsorption of aniline on cross-linked starch sulfate from aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 10657-10663.
- Guo L., Li G, Liu J, Ma S, Zhang S., 2011. Kinetic and Equilibrium Studies on Adsorptive Removal of Toluidine Blue by Water-Insoluble Starch Sulfate. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56, 1875-1881.
- Gupta V.K., Suhas K., 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Journal of Environmental Management* 90, 2313-2342.
- Gutierrez-Segura E., Solache-Rios M., Colin-Cruz A., 2009. Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 170, 1227-1235.
- Hale J.G., 1977. Toxicity of metal mining wastes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 17, 66-73.
- Hameed B.H., Ahmad A.A., 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* 164, 870-875.
- Hameed B.H., Tan I.A.W., Ahmad A.L., 2008. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 144, 235-244.
- Hammami S., 2005. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de l'université de Paris Est.
- Henry C., Harrison R., 1992. Fate of trace metals in sawage sludge compost in biogeochemistry of trace metals. Ed.: Lewis Publishers, chapter 7.
- Ho Y.S., McKay G., 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76, 332-340.
- Ho Y.S., McKay G., 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry* 38, 1047-1061.

- Hoffman R.F., Forsman W.C., 1970. Use of numerical methods in the prediction of polymer adsorption. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 8, 1847-1864.
- Holan Z.R., Volesky B., 1995. Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. *Applied biochemistry and biotechnology* 53, 133-146.
- Holan Z.R., Volesky B., Prasetyo I., 1993. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering* 41, 819-825.
- Hertel R.F., Maass T., Muller V.R., 1991. Nickel. World Health Organization. Ed.: *Environmental Health Criteria*, Genève, Suisse, 108 p.
- Honarkar H., Barikani M., 2009. Applications of biopolymers I: Chitosan. *Chemical Monthly* 140, 1403-1420.
- Hutchinson T.C., Freedman B., Whitby L., 1981. Le nickel dans les sols et la végétation du Canada - Effets du nickel sur l'environnement canadien. Rapport CNRC n° 18569 du Conseil national de recherches du Canada. p. 119-157.
- Ibanez J.P., Umetsu Y., 2002. Potential of protanated alginate beads for heavy metals uptake. *Hydrometallurgy* 64, 89-99.
- Ifen, 2006. L'Eau dans l'Environnement en France. Edition 2006, Orléans, France, 193-234.
- Igura M., Okazaki M. 2010. Cadmium sorption characteristics of phosphorylated sago starch-extraction residue. *Journal of Hazardous Materials* 178, 686-692.
- Inaba S., Takenaka C., 2005. Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts. *Environment International* 31, 603-608.
- INSEE-CLAP 2005. Franche-Comté Visage Industriel 2009. Traitement de surface.
- Ioannidou O., A Zabaniotou., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: A review. *Renewable Energy* 11, 966-2005.
- ISO, 2002. Qualité de l'eau - Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) - Méthode à petite échelle en tube fermé. ISO 15705.
- Janus L., 2003. Utilisations de molécules cages pour la dépollution et l'analyse chimique. Habilitation à diriger des recherches. Université de Lille.
- Jensen A.A., Jorgensen K.F., 1983. Polychlorinated terphenyls (PCT) uses levels and biological effects. *Sciences of the Total Environment* 27, 23-250.
- Jha I.N., Iyengar L., Rao A.V.S.P., 1988. Removal of cadmium using chitosan. *Journal of Environmental Engineering* 144, 962-974.
- Jha S.K., Nayak A.K., Sharma Y.K., 2009. Fluoride toxicity effects in onion (*Allium cepa* L.) grown in contaminated soils. *Chemosphere* 76, 353-356.
- Jodra Y., Mijangos F., 2003. Phenol adsorption in immobilized activated carbon with alginate gels. *Separation Science and Technology* 38, 1851-1867.
- Juang R.S., Shao H.J., 2002. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solution on chitosan. *Water Research* 36, 2999-3008.
- Juste C., Chassin P., Gomez A., 1995. Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines, ADEME-INRA, Ed., 208 p.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace Elements in Soils and Plants. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA, 413 p.
- Kacha S., Ouali M.S., Elmaleh S., 1997. Élimination des colorants textiles par la bentonite et les sels d'aluminium. *Journal of Water Science* 2, 233-248.
- Karnitz Jr O., Vinicius Alves Gurgel L., César Perin de Melo., Roberto Botaro V., Marcia Sacramento Melo T., Pereira de Freitas Gil R., Frédéric Gil L., 2007. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* 98, 1291-1297.
- Kasprzyk-Hordern B., 2004. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloid and Interface Science* 110, 19-48.
- Kaushik P., Malik A., 2009. Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. *Environment International* 35, 127-141.
- Keddy C.J., Greene J.C., Bonnell M.A., 1995. Review of whole-organism bioassays: Soil, freshwater sediment, and freshwater assessment in Canada. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 30, 221-251.
- Keen R., Bailloil C.R., 1985. Toxicity to *Daphnia* of the end products of wet oxidation of phenol and substituted phenols. *Water Research* 19, 767-772.
- Keith L.H., Teillard W.A., 1979. Priority pollutants: a perspective view. *Environmental Sciences Technology* 13, 416-423.
- Keltjens W.G., 1987. Nitrogen source and aluminum toxicity of two sorghum genotypes differing in aluminum susceptibility. *Journal of Plant Nutrition* 10, 841-856.
- Keltjens W.G., Dijkstra W.J., 1991. The role of magnesium and calcium in alleviating aluminium toxicity in wheat plants in Plant-soil interactions at low pH. Ed.: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays-Bas, p. 763-768.

- Khan S., Aijun L., Zhang S., Hu Q., Zhu Y., 2008. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in lettuce grown in the soils contaminated with long-term wastewater irrigation. *Journal of Hazardous Materials* 152, 506-515.
- Kim B.S., Lim S.T., 1999. Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch. *Carbohydrate Polymer* 39, 217-223.
- Kinraide T.B., 1997. Reconsidering the rhizotoxicity of hydroxyl, sulphate, and fluoride complexes of aluminium. *Journal of Experimental Botany* 48, 1115-1124.
- Kitaoka M., Hayashi K., 2002. Adsorption of bisphenol A by cross-linked cyclodextrin polymer. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 44, 429-431.
- Klimaviciute R., 2004. Starch-cationic polyelectrolyte complexes and their interaction with acid dye. *Fibres and Textiles* 12, 74-78.
- Klimaviciute R., Riauka A., Žemaitaitis A., 2007. The binding of anionic dyes by cross-linked cationic starches. *Journal of Polymer Research* 14, 67-73.
- Klimaviciute R., Bendoraitiene J., Rutkaite A., Zemaitaitis A., 2009. Adsorption of hexavalent chromium on cationic cross-linked starches of different botanic origins. *Journal of Hazardous Materials* 181, 624-632.
- Ko C.H., Fan C., Chiang P N., Wang M.K., Lin K.C., 2007. p-nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays. *Journal of Hazardous Materials* 149, 275-282.
- Kousalya G.N., Muniyappan R.G., Sairam, 2010 S.C., 2010a. Synthesis of nano-hydroxyapatite chitin/chitosan hybrid biocomposites for the removal of Fe(III). *Carbohydrate Polymers* 82, 594-599.
- Kousalya G.N., Rajiv Gandhi M., Meenakshi S., 2010b. Removal of toxic Cr(VI) ions from aqueous solution using nano-hydroxyapatite-based chitin and chitosan hybrid composites. *Adsorption Science and Technology* 28, 49-64.
- Krishnapriya K.R., Kandaswamy M., 2010. Chitosan modified with a polydentate crosslinker for metal-ion adsorption. *Journal of Applied Polymer Science* 115, 3013-3023.
- Krysztalkiewicz A., Binkowski S., Jesionowski T., 2002. Adsorption of dyes on a silica surface. *Applied Surface Science* 199, 31-39.
- Kuilin D., Na J., Yaqin Z., Dawei Y., Duanmin H., 2006. Adsorption behaviors of copper (II) and lead (II) ions by crosslinked starch graft copolymer with aminoethyl group. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University.
- Kumar U., Bandyopadhyay M., 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology* 97, 104-109.
- Kumar Y.P., King P., Prasad V.S.R.K., 2006. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp. A marine green algae. *Journal of Hazardous Materials* 137, 367-373.
- Kumari M., Chauhan G.S., 2011. Adsorption capacity, kinetics, and mechanism of copper (II) uptake on gelatin-based hydrogels. *Journal of applied polymer science* 119, 363-370.
- Kurita K., 2006. Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology* 8, 203-226.
- Kurniawan T.A., Chan G.Y., Lo W.H., Babel S., 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals: A review. *Science of the Total Environment* 366, 409-426.
- Kuyucak N., Volesky B., 1989. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and Bioengineering* 33, 809-814.
- Kyzas G.Z., Bikiaris D.N., Lazaridis N.K., 2008. Low-selling chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes. *Langmuir* 24, 4791-4799.
- Kyzas G.Z., Kostoglou M., Lazaridis N.K., 2009. Copper and chromium (VI) removal by chitosan derivatives-equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 152, 440-448.
- Lacourcelle L., 1997. *Traité de Galvanoplastie*. Ed. : Galva-Conseils, Paris, 569 p.
- Laforest V., Muret C., Bourgois J., 2010. Outil d'aide au choix de filières de traitement d'eaux résiduaires industrielles, Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, 28-31 mars 2010
- Lagergren S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. 24, 1-39.
- Lagoa R., Rodrigues J.R., 2009. Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles. *Biochemical Engineering Journal*. 46, 320-326.
- Lambert L., 2007. Slow food: où en est l'agriculture wallonne ? Centre d'animation et de recherche en écologie politique, 30p
- Lau T.C., Ang P.O., Wong P.K., 2003. Development of seaweed biomass as a biosorbent for metal ions. *Water Science Technology* 47, 49-54.
- Lazaridis N.K., Kyzas G.Z., Vassiliou A.A., Bikiaris D.N., 2007. Chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes. *Langmuir* 23, 7634-7643.

- Lazarova V., 1999. Rôle de réutilisation des eaux usées pour la gestion des ressources: coûts, bénéfices et déficits technologiques. *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances* 227, 47-57.
- Lazarova V., Levine B., Renud P., 1998. La réutilisation des eaux usées : un enjeu de l'an 2000. *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances* 212, 39-46.
- Lee C.L., Wang T.C., Hsu C.H., Chiou A.A., 1998. Heavy metal sorption by aquatic plants in Taiwan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 61, 497-504.
- Lee S.T., Mi F.L., Shen Y.J., Shyu S.S., 2001. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. *Polymer* 42, 1879-1892.
- Lesmana S.O., Febriana N., Soetaredjo F.E., Sunarso J., Ismadji S., 2009. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal* 44, 19-41.
- Li F., Sun X.M., Zhang H., Li B.H., Ghan F.X., 2007. Pyromellitic dianhydride-modified beta-cyclodextrin microspheres for Pb(II) and Cd(II) adsorption. *Journal of Applied Polymer Science* 105, 3418-3425.
- Li B., Wang X., Chen R.X., Huangfu W.G., Xie, G.L., 2008. Antibacterial activity of chitosan solution against *Xanthomonas* pathogenic bacteria isolated from *Euphorbia pulcherrima*. *Carbohydrate Polymer* 72, 287-292.
- Li J.M., Meng X.G., Hu C.W., Du J., 2009. Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technology* 100, 1168-1173.
- Li N., Mei Z., Ding S., 2010. 2,4-Dichlorophenol sorption on cyclodextrin polymers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 68, 123-129.
- Liang S., Guo X., Feng N., Tian Q., 2009. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 170, 425-429.
- Lim S.F., Zheng Y.Z., Zou S.W., Chen J.P., 2009. Removal of copper by calcium alginate encapsulated magnetic sorbent. *Chemical Engineering Journal* 152, 509-513.
- Lin S.H., Juang R.S., 2009. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management* 90, 1336-1349.
- Little L.W., Chillingworth M.A., 1974. Reports on selected dyes and their effect. Ed.: American Dye manufacturers Institute, New York, USA.
- Liu Y.W., Tang T., Chung T.C., Huang C., Lin Y.S., 2010. Equilibrium Isotherms of Water and Ethanol Vapors on Immobilized Starch Sorbents. *Journal of Chemical and Engineering Data* 55, 5807-5811.
- Lodeiro P., Cordero B., Grille Z., Herrero R., Sastre de Vivento M.E., 2004. Physicochemical studies of cadmium(II) biosorption by the invasive alga in Europe *Sargassum muticum*. *Biotechnology and Bioengineering* 88, 237-247.
- Lodeiro P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., 2006. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd (II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *Journal of Hazardous Materials* 137, 1649-1655.
- Lorenz C.M., Gilbert A.J., Cofino W.P., 1999. Indicators for Transboundary River Basin Management. In: *Environmental Indices: System Analysis Approach*. Pykh, Y.A., Hyatt, D.E., Lenz, R.J.M., Eds., EOLSS Publishers Co. Ltd, Oxford, UK, 313-328.
- Loué A., 1993. *Oligo-éléments en agriculture*. Ed. Nathan. Paris, France, 577 p.
- MacLean D.C., Hansen K.S., Schneider R.E., 1992. Amelioration of aluminium toxicity in wheat by fluoride. *New Phytologist* 121, 81-88.
- Mar Areco M., dos Santos Afonso M., 2010. Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 81, 620-628.
- Marchand M., 1989. La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques. *Revue des Sciences de l'Eau*, 2, 229-264.
- Markert B., Oehlmann J., Roth M., 1997. General aspects of heavy metal monitoring by plants and animals. *Environmental Biomonitoring* 654, 19-29.
- Marking L.L., 1985. Toxicity of chemical mixtures in *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Ed.: Hemisphere Publishing Corporation, New York, USA, 164-176.
- Mata Y.N., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A., 2009. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials* 163, 555-562.
- McGrath S.P., 1995. Chromium and nickel in Heavy metals in soils. Ed.: Blackie Academic and Professional. Londres, UK, chapitre 7, 152-178.
- McKay G., 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA, 186 p.
- McKay G., Blair H. S., Findon, A., 1989. Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto chitosan. *Indian Journal of Chemistry* 28, 356-360.

- McKay G., Porter J.F., Prasad G.R., 1999. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, and Soil Pollution* 114, 423-438.
- McIlveen, W.D., J.J. Negusanti. 1993. Nickel in the terrestrial environment in Proceedings of the Fifth International Conference on Nickel Metabolism and Toxicity. Ed.: Sudbury, Ontario, USA.
- Melquiot P., 2004. Mémento de la réglementation environnementale française et européenne. Ed. : Librairie Environnement. 154 p.
- Mercier T., 2002. Avis de la Commission d'Étude de la Toxicité concernant les mélanges de produits phytopharmaceutiques. Réponses aux questions faisant l'objet d'une saisine de la Commission par la Direction Générale de l'Alimentation. Versailles: INRA, 29 p.
- Merian E., 1991. Metals and their Compounds in the Environment. Ed.: VCH. Weinheim, Allemagne.
- Meunier N., Laroulandie J., Blais J.F., Tyagi R.D., 2003. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. *Bioresource Technology* 90, 255-263.
- Miquel M., 2001. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Rapport Sénat 261, 360 p.
- Milhome M.A.L., De Keukeleire D., Ribeiro J.P., Carvalho T.C., Queiroz D.C., 2009. Removal of phenol and conventional pollutants from aqueous effluent by chitosan and chitin. *Química Nova* 32, 2122-2127.
- Miretzky P., Cirelli A.F., 2010. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 180, 1-19.
- Mocanu G., Vizitiu D., Carпов A., 2001. Cyclodextrin polymers. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* 16, 315-342.
- Mohamed M.H., Wilson L.D., Headley J.V., Peru K.M., 2008. Novel materials for environmental remediation of tailing pond waters containing naphthenic acids. *Process Safety and Environmental Protection* 86, 237-243.
- Mohamed M.H., Wilson L.D., Headley J.V., Peru K.P., 2011. Investigation of the sorption properties of β -cyclodextrin-based polyurethanes with phenolic dyes and naphthenates. *Journal of Colloid and Interface Science* 356, 217-226.
- Mohan D., Singh K.P., 2002. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Research* 36, 2304-2318.
- Mohan S., Gandhimathi R., Sreelakshmi G., 2008. Isotherm studies for heavy metal adsorption on rice husk. *Asian Journal of Water* 5, 71-78.
- Mohanapriya S., Senthilkumar P., Sivakumar S., Dineshkumar M., Subbhuraam C.V., 2006. Effects of copper sulfate and copper nitrate in aquatic medium on the restoration potential and accumulation of copper in stem cuttings of the terrestrial medicinal plant, *Portulaca oleracea*. *Environmental Monitoring and Assessment* 121, 233-244.
- Manoharan V., Loganathan P., Tillman R.W., Parfitt R.L. 2007. Interactive effects of soil acidity and fluoride on soil solution aluminium chemistry and barley (*Hordeum vulgare* L.) root growth. *Environmental Pollution* 145, 778-786.
- Montagnaro F., Santoro L., 2010. Non-Conventional Adsorbents for the Removal of Metal Compounds from Wastewaters. In: *Sorption Processes and Pollution*, Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 11, p. 297-311.
- Monteiro M.S., Santos C., Soares A.M.V.M., Mann R.M., 2009. Assessment of biomarkers of cadmium stress in lettuce. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72, 811-818.
- Morand-Deviller J., 2000. Droit de l'environnement. Ed.: Estem, 202 p.
- Moriarty, 1983. *Ecotoxicology: The Study of Pollutants in Ecosystems*. Ed.: Academic Press, Londres, UK.
- Moseley J.L., Allinger T., Herzog S., Hoerth P., Wehinger E., Merchant S., Hippler M., 2002. Adaptation to Fe-deficiency requires remodeling of the photosynthetic apparatus. *EMBO Journal* 21, 6709-67020.
- Mouchet P., 2000. Traitement des eaux avant utilisation, substances dissoutes. *Techniques de l'Ingénieur, Environnement Réf G1170*.
- Munzuroglu O., Geckil H., 2002. Effects of metals on seed germination, root elongation, and coleoptiles and hypocotyls growth in *Triticum aestivum* and *Cucumis sativus*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 43, 203-213.
- Mui E.L.K., Ko D.C.K., McKay G., 2004. Production of active carbons from waste tyres - A review. *Carbon* 42, 2789-2805.
- Muzzarelli R.A.A., 1973. *Natural Chelating Polymers*. Pergamon Press (Ed.), Oxford, Grande Bretagne.
- Naaz S., Pandey S.N., 2010. Effects of industrial waste water on heavy metal accumulation, growth and biochemical responses of lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Journal of Environmental Biology* 31 273-276.
- Nacer Kocer N., Uslu G., Cuci Y., 2008. The adsorption of Zn(II) ions onto chitin: determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters. *Adsorption Science and Technology* 26, 333-344.
- Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Das S.K., 2008. Removal of Cd(II) from aqueous solutions using clarified sludge. *Journal of Colloid and Interface Science* 325, 48-56.

- Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K., 2009. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials* 161, 387-395.
- NAS/NAE 1973. Water Quality Criteria 1972. Report of the U.S. National Academy of Sciences and National Academy of Engineering. U.S. Environmental Protection, USA.
- Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S., 2004. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: Effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* 270, 255-261.
- Neves Fernandes A., Policiano Almeida C.A., Debacher N.A., de Souza Sierra M.M., 2010. Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat. *Journal of Molecular Structure* 982, 62-65.
- Ngomsik A.F., Bee A., Siaugue J.M., Cabui V., Cote G., 2006. Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant. *Water Research* 40, 1848-1856.
- Nicolazo J.L., Redaud J.L., 2007. Les agences de l'eau, quarante ans de politique de l'eau. Ed.: Johanet, 370 p.
- Nunes A., Franca S.A., Olievera L.S., 2009. Activated carbon from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresource Technology* 100, 1786 -1792.
- O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology* 99, 6709-6724.
- Ofer R., Yerachmiel A., Shmuel Y., 2003. Marine macroalgae as biosorbents for cadmium and nickel in water. *Water Environ. Res.* 75, 246-253.
- Ofomaja A.E., 2010. Biosorption studies of Cu(II) onto *Mansonia* sawdust: Process design to minimize biosorbent dose and contact time. *Reactive & Functional Polymers* 70, 879-889.
- Oliveira L.S., Franca A.S., 2008. Low-Cost Adsorbents from Agri-Food Wastes in: *Columbus Food Science and Technology*. Ed.: New Research. Columbus F, New York, USA, chapitre 3, 1-39.
- OMS 1985. Directives de qualité pour l'eau de boisson. Recommandation. Organisation Mondiale de la Santé, Genève, Suisse, 129 p.
- Osorio F., Hontoria E., 2002. Wastewater treatment with a double-layer submerged biological aerated filter, using waste materials as biofilm support. *Journal of Environmental Management* 65, 79-84.
- Otero M., Rozada F., Moran A., Calvo L.F., Garcia A.I., 2009. Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects. *Desalination* 239, 46-57.
- Otitoloju A.A., 2003. Relevance of joint-action toxicity evaluations in setting realistic environmental safe limits of heavy metals. *Journal of Environmental Management* 67, 121-128.
- Oturan M.A., 2007. Procédés d'Oxydation Avancée pour le Traitement des Eaux Polluées par les Polluants Organiques Persistants. Dans : *Traitement et Epuration des Eaux Usées*. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 8, p. 305-352.
- Özacar M., Ayan Sengil I., 2003. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials B* 98, 211-224.
- Özacar M., Ayan Sengil I., 2004. Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 242, 105-113.
- Ozdemir E., Morsi B.I., Schroeder K., 2004. CO₂ adsorption capacity of Argonne premium coals. *Fuel* 83, 1085-1094.
- Ozdemir G., Ceyhan N., Manav E., 2005. Utilization un alginate beads for Cu(II) and Ni(II) adsorption of an exopolysaccharide produced by *Chryseomonas luteola* Tem05. *World Journal of Microbiology* 21, 163-167.
- Özkahraman B., Acar I., Emik S., 2011. Removal of cationic dyes from aqueous solutions with poly(N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels. *Polymer Bulletin* 66, 551-570.
- Pan B., Ning P., Xing B.S., 2009. Part V-Sorption of pharmaceuticals and personal care products. *Environmental Science and Pollution Research* 16, 106-116.
- Pan J., Zoub X., Wang X., Guan W., Li C., Yan Y., Wu X., 2011. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenol and 2,6-dichlorophenol from aqueous solution by cyclodextrin/attapulgitite composites: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* 166, 40-48.
- Papageorgiou S.K., Katsaros F.K., Kouvelos E.P., Nolan J.W., Le Deit H., Kanellopoulos N.K., 2006. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials* 137, 1765-1772.
- Papageorgiou S.K., Kouvelos E.P., Katsaros F.K., 2008. Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu²⁺ and Cd²⁺ from dilute aqueous metal solutions. *Desalination* 224, 293-306.
- Parent L.O., Rivest R., 2003. Les éléments nutritifs. Dans : *Le Guide de Fertilisation*. Ed.: CRAAQ, Québec, Canada, 294 p.
- Park H.G., Chae M.Y., 2004. Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 1080-1083.
- Parida S.K., Dash S., Patel S., Mishra B.K., 2006. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science* 121, 77-101.

- Pathak R., Rao G.N., 1996. Synthesis and metal sorption studies of p-tert-butylcalix[8]arene chemically bound to polymeric support. *Analytica Chimica Acta* 335, 283-290.
- Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., T. F. Marhaba T.F., 2006. Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource. Technology* 97, 2321-2329.
- Pavlovkin J., Pal'ove-Balang P., Kolarovič L., Zelinova V., 2009. Growth and functional responses of different cultivars of *Lotus corniculatus* to aluminum and low pH stress. *Journal of Plant Physiology* 166, 1479-1487.
- Pehlivan E., Cetin S., Yanik B.H., 2006. Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash. *Journal of Hazardous Materials B* 135, 193-199.
- Pengthamkeerati P., Satapanajaru T., Singchan O., 2008. Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153, 1149-1156.
- Peretz S., Cinteza O., 2008. Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 319, 165-172.
- Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M., 2000. The removal of organic pollutants from water using new silica-supported beta-cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds. *Journal of Inclusion Phenomena. Macrocyclic Chemical* 38, 345-359.
- Piccini D.F., Malavolta E., 1992. Effect of nickel on two common bean cultivars. *Journal of Plant Nutrition* 12, 2343-2350.
- Poëy J., Phillibert C., 2000. Toxicité des métaux. *Revue Française des Laboratoires* 2000, 35-43.
- Popoff G., Montiel A., 2006. Eligible treatments applied to natural mineral waters: Advantages and disadvantages. *European Journal of Water Quality* 11, 3-12.
- Poschenrieder C., Gunsé B., Corrales I., Barcelo J., 2008. A glance into aluminium toxicity and resistance in plants. *Science of the Total Environment* 400, 356-368.
- Poulik Z., 1999. Influence of nickel contaminated soils on lettuce and tomatoes. *Scientia Horticulturae* 81, 243-250.
- Pratt D.Y., Wilson L.E., Kozinski J.A., Mohart A.M., 2010. Preparation and sorption studies of β -cyclodextrin epichlorohydrin copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 2982-2989.
- Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., 2000. *Chemistry and Physics of Carbon*. Marcel Dekker, Ed., New York, USA, Chapitre 27, p. 227-405.
- Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., 2010. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption using meranti wood. *Wood Science and Technology* DOI: 10.1007/s00226-010-0374-y.
- Ramade F., 1987. *Les Catastrophes Ecologiques*. Ed.: Mc Graw Hill, New York, USA. Chapitre 7, 403 p.
- Rashmawi K., Oskouie A.K., Noll K.E., 2008. Development and evaluation of a copolymer for removal of taste and odor causing compounds from Lake Michigan water. *Journal of Environmental Engineering* 134, 531-535.
- Ratte H.T., 1999. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 89-108.
- Renaud P., Lazarova V., Levine B., Manem J., 1997. *Wastewater Reuse. International Report, 21st world*.
- Renault F., 2010. Développement et évaluation environnementale d'un procédé innovant de décontamination chimique des eaux papetières. Thèse de doctorat de l'université de Franche-Comté.
- Renault F., Morin-Crini N., Gimbert F., Badot P.M., Crini G., 2008. Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 99, 7573-7586.
- Renault F., Sancey B., Charles J., Morin-Crini N., Badot P.M., Winterton P., Crini G., 2009. Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater. *Chemical Engineering Journal* 155, 775-783.
- Renault F., Morin-Crini N., Badot P.M., Crini G., 2010. Non-Conventional Sorbents for Dye Removal. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 7, p. 187-205.
- Rerkasem B., Jamjod B., 2004. Boron deficiency in wheat: a review. *Field Crops Research* 89, 173-186.
- Rey F., Foulon A., 1992. Methods for the treatment of industrial sewage. *L'eau, l'industrie, les nuisances* 152, 47-48.
- Riauka A., 2006. Binding of anionic dyes by cationic starch. Summary of doctoral dissertation. Ed.: Technologija, Kaunas, Lituanie, 30 p.
- Rigaud J., Girard J.M., 1998. *Traitement de surfaces. Épuration des eaux*. Ed. : SITS, Paris, 287 p.
- Roberts G.A.F., 1992. *Chitin Chemistry*. Ed.: Mac Millan Press, Londres, UK.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77, 247-255.
- Roche, P.A., Lesavre J., Tabuch, 2003. La directive cadre sur l'eau : perspectives et enjeux pour l'assainissement des collectivités. *TSM-Techniques Sciences Méthodes : Génie Urbain-Génie Rural n°1*, p 26-35.
- Roche P.A., Billen G., Bravard J.P., Decamps H., Pennequin D., Vindimian E. Wasson J.G., 2005. Les enjeux de recherche liés à la directive-cadre européenne sur l'eau. *Géosciences* 337, 143-167.

- Rocher V., Paffoni C., Gonçalves A., Azimi S., Winants S., Legaigneur V., Gousailles M., 2007. La biofiltration des eaux usées : comparatif technique et économique de différentes configurations de traitement. *Houille Blanche* 1, 95-102.
- Rocher V., Bee A., Siaugue J.M., Cabuil., 2010. Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials* 178, 434-439.
- Rodrigues A.C., Boroski M., Shimada N.S., Garcia J.C., Nozaki J., Hioka N., 2008. Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 194, 1-10.
- Rodríguez-Reinoso F., 1997. Activated Carbon: Structure, Characterization, Preparation and Applications. In: *Introduction to Carbon Technologies*. Ed.: Universidad de Alicante, Alicante, Espagne, 60 p.
- Rodriguez-Tenreiro C.R., Alvarez-Lorenzo C., Rodriguez-Perez A., Concheiro A., Torres-Labandeira J.J., 2006. New cyclodextrin hydrogels cross-linked with diglycidylethers with a high drug loading and controlled release ability. *Pharmaceutical Research* 23, 121-130.
- Romo A., Peñas F.J., Sevillano X., Isasi J.R., 2006. Application of factorial experimental design to the study of the suspension polymerization of β -cyclodextrin and epichlorohydrin. *Journal of Applied Polymer Science* 100, 3393-3402.
- Romo A., Peñas F.J., Isasi J.R., García-Zubiria I.X., González-Gaitano G., 2008. Extraction of phenols from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers. Comparison of sorptive capacities with other sorbents. *Reactive and Functional Polymers* 68, 406-413.
- Ruthven D.M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. Ed.: Willey, New York, USA.
- Sagne C., Fargues C., Lewandowski R., Lameloise M.L., Gavach M., Decloux M., 2010. A pilot scale study of reverse osmosis for the purification of condensate arising from distillery stillage concentration plant. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 49, 331-339.
- Sainz-Rozas P.R., Isasi J.R., Gonzalez-Gaitano G., 2005. Binding of dibenzofuran and its derivatives to water-soluble beta-cyclodextrin polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 173, 248-257.
- Samsøe-Petersen L., Larsen E.H., Larsen P.B., Bruun, P., 2002. Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 36, 3057-3063.
- Sancey B., Crini G., Trunfio G., Morin-Crini N., Torri G., 2010a. Cross-Linked Cyclodextrins for Pollutant Removal. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 15, p. 385- 397.
- Sancey B., Morin-Crini N., Lucas L.F., Minary J.F., G. Crini., 2010b. Biosorption on crosslinked starch for metal removal from industrial effluents. *Journal of Water Science* 23, 275-287.
- Sancey B., Trunfio G., Charles J., Minary J.F., Gavaille S., Badot P.M., Crini G., 2011a. Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity. *Journal of Environmental Management* 92, 765-772.
- Sancey B., Charles J., Trunfio G., Badot P.M., Jacquot M., Hutinet X., Gavaille S., Crini G., 2011b. Effect of additional sorption treatment by cross-linked starch of wastewater from a surface finishing plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50, 1749-1756.
- Sancey B., Trunfio G., Charles J., Badot P.M., Crini G., 2011c. Sorption onto crosslinked cyclodextrin polymers for industrial pollutants removal: An interesting environmental approach. In: *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 70, 315-320.
- San Miguel G., Lambert S.D., Graham N.J.D., 2006. A practical review of the performance of organic and inorganic adsorbents for the treatment of contaminated waters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, 1685-1696.
- Sannasi P., Kader J., Ismail B.S., Salmijah S., 2006. Sorption of Cr(VI), Cu(II) and Pb(II) by growing and non-growing cells of a bacterial consortium. *Bioresource Technology* 97, 740-747.
- Santos S.C.R., Vilar V.J.P., Boaventura R.A.R., 2008. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. *Journal of Hazardous Materials* 153, 999-1008.
- Sathishkumar M., Binupriya A.R., Kavitha D., Selvakumar R., Jayabalan R., Choi J.G., Yun S.E., 2009. Adsorption potential of maize cob carbon for 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics modeling. *Chemical Engineering Journal* 147, 265-271.
- Sayed S.A., Zayed A.M., 2006. Investigation of the effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups. *Desalination* 194, 90-100.
- Schmuhl R., Krieg H.M., Keizer K., 2001. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies. *Water SA*. 27, 2001.
- Septum C., Rattanaphani S., Bremner J.B., Rattanaphani V., 2007. An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan. *Journal of Hazardous Materials* 148, 185-191.
- Sharma A.K., Mishra A.K., 2010. Microwave induced beta-cyclodextrin modification of chitosan for lead sorption. *International Journal of Biological Macromolecules*. 47, 410-419.
- Shiftan D., Ravenelle F., Mateescu, M.A., Marchessault R.H., 2000. Change in the V/B polymorph ratio and T1 relaxation of epichlorohydrin crosslinked high amylose starch excipient. *Starch* 52, 186-195.

- Shukla A., Zhang Y.H., Dubey P., Margrave J.L., Shukla S.S., 2002. The Role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials* 95, 137-152.
- Skjak-Braek G., Anthonsen T., Sandford P., 1989. Chitin and Chitosan. Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications. CRC Press, Londres, UK, 842 p.
- Skodras G., Diamantopoulou I., Zabaniotou A., Stavropoulos G., Sakellaropoulos G.P., 2007. Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires. *Fuel Processing Technology* 88, 749-758.
- Sil Jeon Y., Lei J., Kim J.H., 2008. Dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14, 726-731.
- Simkovic I., 1996. One-step quaternization/crosslinking of starch with 3-chloro-2-hydroxypropylammonium chloride/epichlorohydrin in the presence of NH_4OH . *Carbohydrate Polymers* 31, 47-51.
- Simkovic I., Laszlo J.A., Thompson, A.R., 1996. Preparation of a weakly basic ion exchanger by crosslinking starch with epichlorohydrin in the presence of NH_4OH . *Carbohydrate Polymers* 30, 25-30.
- Simkovic I., Jakab E., 2001. Thermogravimetry/mass spectrometry study of weakly basic starch-based ion exchanger. *Carbohydrate Polymers* 45, 53-59.
- Singh V., Maurya S., 2010. Microwave synthesis, characterization, and zinc uptake studies of starch-graft-poly(ethylacrylate). *International Journal of Biological Macromolecules* 47, 348-355.
- Singh J.D., Singh D., Chauhan S.V.S., 2001. Effect of sodium fluoride on growth and yield in wheat (*Triticum aestivum*). *Indian Journal of Agricultural Sciences* 71 41-43.
- Sirven J.B., 2006. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I.
- Solms J., Egli R.H., 1965. Harze mit einschluhhohlräumen von cyclodextrin-struktur. *Helvetica Chimica Acta* 48, 1225-1228.
- Srinivasan, A., Viraraghavan T., 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management* 91, 1915-1929.
- Stevens D.P., McLaughlin M.J., Alston A.M 1997. Phytotoxicity of aluminium-fluoride complexes and their uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum*. *Plant Soil* 192, 81-93.
- Stevens D.P., McLaughlin M.J., Alston A.M., 1998. Phytotoxicity of the fluoride ion and its uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum*. *Plant and Soil* 200, 119-129.
- Sthiannopkao S., Sreesai S., 2009. Utilization of pulp and paper industrial wastes to remove heavy metals from metal finishing wastewater. *Journal of Environmental Management* 90, 3283-3290.
- Streat M., Patrick J.W., Camporro M.J., 1995. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Research* 29, 467-472.
- Struszczyk M.H., 2002. Chitin and chitosan-Part II: Applications of chitosan. *Polimery* 47, 396-403.
- Sud D., Mahajan G., Kaur M.P., 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - a review. *Bioresource Technology* 99, 6017-6027.
- Suedel B.C., Deaver E., Rodgers J.H., 1996. Experimental factors that may affect toxicity of aqueous and sediment-bound copper to freshwater organisms. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 30, 40-46.
- Sun Q., Yang L., 2003. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Research* 37, 1535-1544.
- Sun L., An T.C., Wan S.G., Li G.Y., Bao N.Z., Hu X.H., Fu J.M., Sheng G.Y., 2009a. Effect of synthesis conditions on photocatalytic activities of nanoparticulate TiO_2 thin films. *Separation and Purification Technology* 68, 83-89.
- Sun Z.Y., Cao G.P., Lv H., Zhao L., Liu T., Montastruc L., Iordan N., 2009b. Equilibrium of benzidine inclusion adsorption on cyclodextrin copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* 114, 3882-3888.
- Surmacz A., Molas J., 1999. The influence of interactions between copper and nickel on metals' availability and toxicity in lettuce (*Lactuca sativa* L.) plants. *Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych* 469, 527-533.
- Szejtli J., Fenyvesi E., Zsador B., 1978. Cyclodextrin polymer. *Starch* 30, 127-131.
- Szejtli J., 1982. Cyclodextrins and their Inclusion Complexes. Ed.: Akademiai Kiado, Budapest, Hongrie, 296 p.
- Szymonska J., Wieczorek J., Molenda M., E. Bielanska E., 2008. Uptake of Cu^{2+} by starch granules as affected by counterions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 4054-4059.
- Talhi M. F., Cheriti A., Belboukhari N., Agha L., Roussel C., 2010. Biosorption of copper ions from aqueous solutions using the desert tree *Acacia raddiana*. *Desalination and Water Treatment* 21, 323-327.
- Tanaka A., Tadano T., Yamamoto K., Kananura N., 1987. Comparison of toxicity to plants among Al^{3+} , AlSO_4^+ and AlF complex ions. *Soil Science and Plant Nutrition* 33, 43-55.
- Taylor M.C., A Demayo., 1980. Zinc. In: *Guidelines for Surface Water Quality*. Vol. 1: Inorganic Chemical Substances. Direction de la Qualité des Eaux-Environnement Canada, Ottawa.

- Thangamani K.S., Sathishkumar M., Sameena Y., Vennilamani N., Kadirvelu K., Pattabhi S., Yun S.E., 2007. Utilization of modiWed silk cotton hull waste as an adsorbent for the removal of textile dye (reactive blue MR) from aqueous solution. *Bioresource Technology* 98, 1265-1269.
- Thicoipe J.P., Joubert G., Hutin C., Leteinturier J., Moras P., Navez B., Odet J., Pelletier J., Perus M., Stengel B., 1997. *Laitues : Monographie*. Ed.: Ctifl SERAIL.
- Tien C., 1994. *Adsorption Calculations Modeling*. Ed.: Butterworth-heinemann, Boston, USA, 244 p.
- Tigini V., Prigione V., Giansanti P., Mangiavillano A., Pannocchia A., Varese G.C., 2010. Fungal biosorption, an innovative treatment for the decolourisation and detoxification of textile effluents. *Water* 2, 550-565.
- Trimukhe K.D., Varma A.J., 2008. Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrate polymers* 71, 66-73.
- Truhaut R., 1975. Ecotoxicology, a new branch of toxicology: A general survey of its aims, methods, and prospects. C.R. NATO Science Committee Conference, Mont Gabriel, Canada.
- Truhaut R., 1977. Ecotoxicology: Objectives, principles and perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 1, 151-173.
- Trunfio G., Crini G., 2010. The dechromatation step in wastewater treatment plants: Fundamental role and optimization. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49, 12217-12223.
- Trunfio G., Sancey B., Hutinet X., Crini G., 2010. Defluoridation of Water and Wastewater using Non-Conventional Sorbents. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 13, 335-354.
- Tunç O., Tanacı H., Aksu Z., 2009. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. *Journal of Hazardous Materials* 163, 187-198.
- Udrea I., Bradu C., 2003. Ozonation of substituted phenols in aqueous solutions over CuO-Al₂O₃ catalyst. *Ozone Science and Engineering* 25, 335-343.
- US EPA (US Environmental Protection Agency) 1996. *Ecological Effects Test Guidelines*. Seed germination/root elongation toxicity test. OPPTS 850.4200.
- Uzu G., 2009. Spéciation, transfert vers les végétaux et approche toxicologique des émissions atmosphériques d'une usine de recyclage de plomb. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse.
- Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F., 2004. Metal complexation by chitosan and its derivatives: A review. *Carbohydrate Polymers* 55, 77-93.
- Veglio F., Esposito A., Reverberi A.P., 2002. Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models. *Hydrometallurgy* 65, 43-57.
- Vélaz I., Isasi J.R., Sanchez M., Uzqueda M., Ponchel G., 2007. Structural characteristics of some soluble and insoluble betacyclodextrin polymers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 57, 65-68.
- Velings N., Mestdagh M.M., 1995. Physico-chemical properties of alginate gel beads. *Polymer Gels and Networks* 3, 311-330.
- Vergnano O., Hunter J.G., 1952. Nickel and cobalt toxicities in oat plants. *Annals of Botany* 17, 317-329.
- Veriansyah B., Kim J.D., 2007. Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewater: A review. *Journal of Environmental Sciences* 19, 513-522.
- Verlière G., Heller R., 1981. Effets du nickel sur la croissance des racines isolées de *Leucaena leucocephala* (Lam.) et caractères de son absorption. *Physiology and Behavior* 19, 263-275.
- Viadero R.C., Noblet J.A., 2002. Membrane filtration for removal of fine solids from aquaculture process water. *Aquacultural Engineering* 26, 151-169.
- Vidonne A., 2009. *Traitement des eaux résiduaires dans les ateliers traitements de surface*. Techniques de l'Ingénieur, Réf M1801.
- Vijayaraghavan K., Yun Y., 2008. Review paper on Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* 26, 266-291.
- Vijayaraghavan K., Winnie H.Y.N., Balasubramanian R., 2011. Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese (II) and zinc (II) from aqueous solutions. *Desalination* 266, 195-200.
- Vindimian E., 2001. La surveillance biologique des impacts toxiques dans l'environnement. *Cellular and Molecular Biology* 47, 67-79.
- Vinit-Dunand F., Epron D., Alaoui-Sosse B., Badot P.M., 2002. Effects of copper on growth and on photosynthesis of mature and expanding leaves in cucumber plants. *Plant Science* 163, 53-58.
- Vlachou A., Symeopoulos B.D., Koutinas, A.A., 2009. A comparative study of neodymium sorption by yeast cells. *Radiochimica acta* 97, 437-441.
- Volesky B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59, 203-216.
- Volesky B., 2003. *Sorption and Biosorption*. Ed.: BV Sorbex, Montréal, Canada, 136 p.

- Waisberg M., Black W.D., Waisberg C.M., Hale B., 2004. The effect of pH, time and dietary source of cadmium on the bioaccessibility and adsorption of cadmium to/from lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Food and Chemical Toxicology* 42, 835-842.
- Wang W., Keturi P.H., 1990. Comparative seed germination tests using ten plant species for toxicity assessment of a metal engraving effluent sample. *Water, Air, and Soil Pollution* 52, 369-376.
- Wang H.L., Chen C., 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology Advances* 24, 427-451.
- Wang S., Peng Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156, 11-24.
- Wang J., Xu S., Wu R., Wang J., Wei J., Li X., Li H., 2006. Adsorption behavior of acid yellow G by highly-crosslinked amphoteric starch. *Journal of Polymer Research* 13, 91-95.
- Wan Ngah W.S., Fatinathan S., 2008. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chemical Engineering Journal* 143, 62-72.
- Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M., 2008. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal* 39, 521-530.
- Wan Ngah W.S., Fatinathan S., Yosop N.A., 2011a. Isotherm and kinetic studies on the adsorption of humic acid onto chitosan-H₂SO₄ beads. *Desalination* 272, 293-300.
- Wan Ngah W.S., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M., 2011b. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* 83, 1446-1456.
- Wase D.A.J., Forster C., 1997. *Biosorbents for Metal Ions*. Ed.: Taylor and Francis, Londres, UK, 238 p.
- Weber W.J., Morris J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal Sanitary Engineering Division* 89, 31-59.
- Weber W.J., Smith E.H., 1987. Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology* 21, 1040-1050.
- Wee Y.J., Yun J.S., Lee Y.Y., Zeng A.P., Ryu H.W., 2005. Recovery of lactic acid by repeated batch electrodialysis and lactic acid production using electrodialysis wastewater. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 99, 104-108.
- Westcot D.W., Ayers R.S., 1984. *Irrigation Water Quality Criteria in Irrigation with Reclaimed Municipal Wastewater - a Guidance Manual*. Ed.: California State Water Resources, Sacramento, USA.
- Whitby L.M., Hutchinson T.C., 1974. Heavy-metal pollution in the sudbury mining and smelting region of Canada: II. Soil toxicity tests. *Environmental Conservation* 1, 191-200.
- Wiedenhof N., 1969. Properties of cyclodextrins. Features and use of insoluble cyclodextrin-epichlorohydrin resins. *Starch* 21, 163-166.
- Wierzbna S., Latala., 2010. Biosorption lead (II) and nickel (II) from an aqueous solution by bacterial biomass. *Polish Journal of Chemical Technology* 12, 72-78.
- Willai S., Bacquet M., Morcellet M., 2008. Organosilica mesoporous materials with double functionality: Amino groups and β -cyclodextrin: Synthesis and Properties. *Silicon Based Polymers*.
- Wojnárovits L., Földváry M., Takács E., 2010. Radiation-induced grafting of cellulose for adsorption of hazardous water pollutants: A review. *Radiation Physics and Chemistry* 79, 848-862.
- Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S., 2001. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research* 35, 613-618.
- Xia Y.Y., Wan J.M., 2008. Preparation and adsorption of novel cellulosic fibers modified by beta-cyclodextrin. *Polymers for advanced technologies* 19, 270-275.
- Xiangliang P., Jianlong W., Daoyong Z., 2005. Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel. *Process Biochemistry* 40, 2799-2803.
- Xie G., Shang X., Liu R., Jing Hu J., Shifang Liao S., 2010. Synthesis and characterization of a novel amino modified starch and its adsorption properties for Cd(II) ions from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers* 84, 430-438.
- Xing G.X., Zhang S.F., Ju B.Z., Yang J.Z., 2006. Study on adsorption behavior of crosslinked cationic starch maleate for chromium (VI). *Carbohydrate Polymers* 66, 246-251.
- Xiong C., 2009. Sorption of lead (II) in aqueous solution of chitin. *Asian Journal of Chemistry* 21, 6005-6014.
- Xiong C., 2010. Adsorption of cadmium (II) by chitin. *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 32, 429-435.
- Xu S.M., Wei J., Feng S., Wang J.D., Li X.S., 2004. A study in the adsorption behaviors of Cr(VI) on crosslinked cationic starches. *Journal of Polymer Research* 11, 211-215.
- Xu S.M., Feng S., Pen G., Wang J.D., Yushan A., 2005. Removal of Pb(II) by crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group. *Carbohydrate Polymers* 60, 301-305.
- Xu S., Wang J., Wu R., Wang J., 2006a. Effect of degree of substitution on adsorption behavior of basic green 4 by highly crosslinked amphoteric starch with quaternary ammonium and carboxyl groups. *Carbohydrate Polymers* 66, 55-59.

- Xu S., Wang J., Wu R., Wang J., Li H., 2006b. Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch. *Chemical Engineering Journal* 117,161-167.
- Yang Y., Shen Z., 1996. Effect of aluminium and 6-benzylaminopurine on the growth of the epicotyl in mungbean seedlings. *Journal of Plant Nutrition* 19, 63-71.
- Yang Y., Wei X., Sun P., Wan J., 2010. Preparation, characterization and adsorption performance of a novel anionic starch microsphere. *Molecules* 15, 2872-2885.
- Yin Q.F., Ju B.Z., Zhang S.F., Wang X.B., Yang J.Z., 2008. Preparation and characteristics of novel dialdehyde aminothiazole starch and its adsorption properties for Cu(II) ions from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers* 72, 326-333.
- Yilmaz A., Yilmaz E., Yilmaz M., Bartsch R.A., 2007. Removal of azo dyes from aqueous solutions using calix[4]arene and β -cyclodextrin. *Dyes and Pigments* 74, 54-59.
- Yilmaz E., Memon S., Yilmaz M., 2010a. Removal of direct azo dyes and aromatic amines from aqueous solutions using two β -cyclodextrin-based polymers. *Journal of Hazardous Materials* 174, 592-597.
- Yilmaz M., Sirit A., Deligoz H., 2010b. Calixarene-Based Materials for Cations and Anions. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 16, p. 401- 417.
- Yilmaz Ozmen E., Yilmaz M., 2007. Use of beta-cyclodextrin and starch based polymers for sorption of congo red from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 148, 303-310.
- Yilmaz Ozmen E., Sezgin M., Yilmaz A., Mustafa Yilmaz., 2008. Synthesis of β -cyclodextrin and starch-based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 99, 526-531.
- Yu J.X., Li B.H., Sun X.M., Jun Y., Chi R.A., 2009. Adsorption of methylene blue and rhodamine B on Baker's yeast and photocatalytic regeneration of the biosorbent. *Biochemical Engineering Journal* 45, 145-151.
- Zabihi M., Ahmadpour A., Haghghi A., 2009. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials* 167, 230-236.
- Žaltauskaitė J., Vaisiūnaitė R., 2010. Evaluation of municipal effluent toxicity using higher plants and invertebrates. *Environmental Research, Engineering and Management* 3, 17-23.
- Zavvar Mousavi H., Hosseinifar A., Vahdat H., Jahed V., 2010. Removal of Cu(II) from wastewater by waste tire rubber ash. *Journal of Serbian Chemical Society* 75, 845-853.
- Zhang L.M., Chen D.Q., 2002. An investigation of adsorption of lead (II) and copper (II) ions by water-insoluble starch graft copolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 205, 231-236.
- Zheng S., Yang Z., Hyun Jo D.H., Park Y.H., 2004. Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption. *Water Research* 38, 2315-2322.
- Zhao D., Zhao L., Zhu C., Tian Z., Shen X., 2009a. Synthesis and properties of water-insoluble β -cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid with PEG-400 as modifier. *Carbohydrate Polymer* 78, 125-130.
- Zhao D., Zhao L., Zhu C.S., Huang W.Q., 2009b. Water-insoluble β -cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid: synthesis and adsorption properties toward phenol and methylene blue. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 63, 195-201.
- Zhao D., Zhao L., Zhu C., Shen X., Zhang X., Sha B., 2009c. Comparative study of polymer containing β -cyclodextrin and -COOH for adsorption toward aniline, 1-naphthylamine and methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 171, 241-246.
- Zikakis J.P., 1984. *Chitin, Chitosan and Related Enzymes*. Ed.: Academic Press, Orlando, USA.

Sites :

www.ineris.fr

www.inrs.fr

http://www.eicn.ch/lmts/traitement_surface/intro_ts.html

GLOSSAIRE & ABRÉVIATIONS

Adsorbants - Matériaux solides, principalement des charbons actifs, caractérisés par une texture (grande porosité, surface spécifique élevée) et une structure chimiques particulières, et utilisés lors des traitements par adsorption.

Adsorption - Procédé physique de séparation par lequel des molécules ou ions présents dans une matrice liquide ou gazeuse se fixent à la surface d'un matériau solide (adsorbant) de manière plus ou moins réversible.

Antagonisme - Caractère, action antagoniste de substances organiques, agents thérapeutiques, etc., ayant des fonctions inverses, des propriétés contraires.

Bain de rinçage - Un bain de rinçage est une cuve remplie d'eau qui permet de rendre la surface de la pièce propre et apte à être traitée par les produits chimiques de l'opération suivante, de diluer le film de liquide polluant entourant la pièce après un bain de traitement afin de limiter la pollution du bain suivant par des produits incompatibles en provenance du bain précédent et d'arrêter l'effet chimique des produits sur la surface de la pièce.

Bain de traitement - Les bains de traitement permettent de modifier l'état de surface de la pièce par action de différents réactifs en phase aqueuse.

Bioaccumulation - Accumulation de substance toxique dans les organismes vivants.

Biodégradabilité - Propriété des composés chimiques susceptibles de subir une biodégradation ou neutralisation sous l'action des organismes décomposeurs présents dans le biotope (milieux terrestres ou aquatiques) où ils sont rejetés.

Biodisponibilité - Présence dans l'environnement sous une forme susceptible d'interagir avec le vivant.

Biomagnification - Phénomène par lequel une substance naturelle ou un contaminant présent dans un biotope connaît un accroissement de sa concentration au fur et à mesure qu'il circule vers les maillons supérieurs d'un réseau trophique

Bio-essais - Tests biologiques ou biotests effectués en laboratoire. Ils ont pour objet de déterminer à l'aide d'expérimentations sur divers types d'êtres vivants la toxicité de substances chimiques (d'après F. RAMADE).

Bio-indicateur - Individu, espèce, ou population dont la présence, le comportement et l'abondance peuvent permettre de caractériser la qualité du milieu naturel.

Bio-adsorbants - Matériaux solides d'origine biologique utilisés lors des traitements par bio-adsorption.

Bio-adsorption - Procédé physico-chimique de séparation par lequel des molécules ou ions présents dans un liquide se fixent à la surface d'un matériau solide (bio-adsorbant) de manière plus ou moins réversible.

CE ou Concentration efficace - Une CE50, concentration efficace à 50 %, correspond à la concentration inhibant la croissance chez 50 % des organismes testés (CE, No Effective Concentration).

CMEO ou Concentration Minimale avec Effet Observé - Concentration la plus faible testée pour laquelle un effet significatif est observé par rapport aux témoins (LOEC, Lowest Observed Effect Level).

CSEO ou Concentration maximale Sans Effet Observé - Concentration la plus forte testée n'entraînant pas d'effet statistiquement significatif par rapport aux témoins (NOEC, No Observed Effect Concentration).

Chitine - Second biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose présent dans des coproduits de crustacés sous forme de complexe chitine-protéines-minéraux.

Chitosane - Biopolymère obtenu par réaction de désacétylation de la chitine aux propriétés chimiques et biologiques exceptionnelles.

Coagulants - Principalement des sels métalliques (sulfate d'aluminium, sulfate ferrique, chlorure ferrique) ou des polymères métalliques (PAC) utilisés lors d'une étape de coagulation.

Coagulation - Phénomène physicochimique d'agrégation des particules colloïdales d'une solution qui, grâce à l'ajout d'une substance chimique (le coagulant), permet de supprimer les forces répulsives entre particules (ou répulsions intercolloïdales) par des mécanismes de déstabilisation et de neutralisation de leur charge, afin de commencer à faire des floes, qui vont davantage croître lors de l'étape de floculation.

Complexation - Mécanisme physicochimique permettant d'expliquer la formation d'édifices moléculaires par la formation d'interactions entre différentes molécules (ou ions).

DBO ou demande biochimique en oxygène - Quantité d'oxygène nécessaire à l'action des bactéries aérobies pour oxyder les matières organiques présentes dans les eaux naturelles ou polluées.

DCO ou demande chimique en oxygène - Quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les substances organiques présentes dans les eaux naturelles ou polluées.

Eau usée - Tout eau émise par une source de pollution urbaine, agricole ou industrielle.

Écosystème - Il désigne l'unité écologique de base en laquelle peuvent se réduire les systèmes écologiques plus complexes. Un écosystème est un ensemble dynamique d'organismes vivants (plantes, animaux et micro-organismes) qui interagissent entre eux et avec le milieu (sol, climat, eau, lumière) dans lequel ils vivent.

Écotoxicologie - Discipline à l'interface entre la toxicologie et l'écologie qui étudie le comportement et les effets d'agents contaminants/polluants sur les écosystèmes, qu'il s'agisse de substances d'origine synthétique ou naturelles dont l'homme modifie la répartition et/ou les cycles dans les différents compartiments de la biosphère.

Effet cancérigène ou cancérogène - Une substance est cancérogène si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, en petites quantités, elle peut produire un cancer ou en augmenter la fréquence.

Effet mutagène - Est mutagène, une substance ou une préparation qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée peut produire des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence.

Effluent - Tout fluide émis par une source de pollution urbaine ou industrielle.

Floculants - Principalement des polymères de haut poids moléculaire à structure linéaire et solubles dans l'eau utilisés lors d'une étape de floculation permettant de rassembler les floccs issus de la coagulation le long du polymère (croissance des floccs).

Floculation - Mécanisme physicochimique d'agglomération de particules colloïdales déstabilisées qui, grâce à l'ajout d'une substance chimique (le floculant), permet aux particules de s'agglutiner entre-elles pour former un flocc (ou agglomérat de colloïdes) qu'on pourra plus facilement décantier.

HAP - Hydrocarbure aromatique polycyclique.

LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) - Plus petite concentration testée en contaminant entraînant un effet sur l'organisme.

Impact environnemental : conséquences d'une dégradation des conditions écologiques sur le milieu naturel ou sur l'environnement de l'homme.

MES ou matières en suspension - Particules solides en suspension dans l'eau brute.

Métal lourd - Ce terme de métaux lourds est souvent donné aux métaux à caractère toxique même si d'un point de vue scientifique, un métal lourd est un métal qui a une densité atomique supérieure à 4,5 et dont le numéro atomique est supérieur à celui du sodium (11).

Micropolluant - Polluant présent à faible concentration dans l'environnement.

NOEC (No Observed Effect Concentration- Concentration sans effet observé : plus forte concentration testée en contaminant n'entraînant pas d'effet sur l'organisme.

PCB - Polychlorobiphényles.

Polluant - Ce terme désigne toute substance naturelle d'origine strictement anthropogénique, que l'homme introduit dans un biotope donné dont elle était absente ou encore dont il modifie ou augmente la teneur (dans l'eau, l'air ou les sols selon le biotope) lorsqu'elle y est spontanément présente (RAMADE, 2000).

Pollution - Introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'eau, le sol ou l'air, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes.

POP - Polluants organiques persistants.

Qualité physicochimique des eaux - Ensemble de critères physicochimiques qui définit le degré de pureté, et en conséquence, son aptitude aux divers usages alimentaires, domestiques, agricoles ou industriels (Extrait du dictionnaire encyclopédique des pollutions – F. Ramade).

Recyclage - Le recyclage est l'utilisation du flux dans une autre fonction que sa fonction initiale.

Regtox - Macro d'excel qui permet de calculer les paramètres des courbes doses réponses à l'aide de différents modèles.

Rejet - Tout effluent traité ou eau usée traité émis par une source de pollution urbaine, agricole ou industrielle.

Synergie - Phénomène par lequel les effets de 2 substances appliquées simultanément sont supérieurs à la somme de leurs effets individuels

Taxon - Groupe d'êtres vivants constituant une unité systématique d'un niveau hiérarchique donné (variété, espèce, genre, famille, classe, embranchement, etc.).

Toxicologie - Discipline qui étudie les mécanismes d'action de composés toxiques dans l'environnement immédiat de l'Homme et des effets engendrés par l'exposition d'individus isolés à un agent polluant.

Traitement de surfaces - Le traitement de surface a donc pour but de modifier, transformer la surface de la pièce dans l'optique de lui conférer de nouvelles propriétés telles que, par exemples, résistance à la corrosion, à l'usure ou modification de l'aspect apparent.

Toxique - Une substance est toxique si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, en petites quantités, elle peut entraîner la mort ou des risques aigus ou chroniques.

Toxicité aiguë - C'est la propriété d'un composé chimique à provoquer une réponse toxique immédiate ou peu de temps après l'exposition d'un organisme à ce produit.

Toxicité chronique - C'est la propriété d'un composé chimique à provoquer une réponse toxique après une exposition à des doses relativement faibles ou des concentrations faibles d'un organisme vivant sur un temps long.

ANNEXES

Publications scientifiques & Posters

Sancey B., Trunfio G., Charles J., Minary J.F., Gavaille S., Badot P.M. and Crini G.
Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch:
Chemical study and impact on water toxicity.
Journal of Environmental Management 92 (2011) 765-772.

Sancey B., Charles J., Trunfio G., Badot P.M., Jacquot M., Hutinet X., Gavaille S. and
Crini G.
Effect of additional sorption treatment by cross-linked starch of wastewater from a
surface finishing plant.
Industrial & Engineering Chemistry Research 50 (2011) 1749-1756.

Sancey B., Trunfio G., Charles J., Badot P.M. and Crini G.
Sorption onto crosslinked cyclodextrin polymers for industrial pollutants removal: An
interesting environmental approach.
Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. (2011) DOI:
10.1007/s10847-010-9841-1.

Sancey B., Crini G., Trunfio G., Morin-Crini N., Torri G.
Cross-linked cyclodextrins for pollutant removal.
In: Sorption Processes and Pollution. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté,
chapitre 15, (2010) 385- 397.

Sancey B., Morin-Crini N., Lucas L.F., Minary J.F. and G. Crini.
Biosorption on crosslinked starch for metal removal from industrial effluents.
Journal of Water Science 23 (2010) 275-287.



Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity

Bertrand Sancey^a, Giuseppe Trunfio^a, Jérémie Charles^a, Jean-François Minary^b, Sophie Gavoille^c, Pierre-Marie Badot^a, Grégorio Crini^{a,*}

^a Université de Franche-Comté, Chemo-environnement, UMR 6240 UFR/CNRS USC INRA, Place Leclerc 25030 Besançon cedex, France

^b Usine de Traitement de Surface, Zone Industrielle de Devcey, 25870 Devcey, France

^c Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, Besançon, 25000, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 7 June 2010
Received in revised form
24 September 2010
Accepted 8 October 2010
Available online 9 November 2010

Keywords:
Sorption
Metal
Starch
Removal
Industrial effluents
Germination rate

ABSTRACT

Batch sorption experiments using a starch-based sorbent were carried out for the removal of heavy metals present in industrial water discharges. The influence of contact time, mass of sorbent and pollutant load was investigated. Pollutant removal was dependent on the mass of sorbent and contact time, but independent of the contaminant load. The process was uniform, rapid and efficient. Sorption reached equilibrium in 60 min irrespective of the metal considered (e.g. Zn, Pb, Cu, Ni, Fe and Cd), reducing concentrations below those permitted by law. The material also removed residual turbidity and led to a significant decrease in the residual chemical oxygen demand (COD) present in the industrial water discharge. The germination success of lettuce (*Lactuca sativa*) was used as a laboratory indicator of phytotoxicity. The results show that the sorption using a starch-based sorbent as non-conventional material, is a viable alternative for treating industrial wastewaters.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Environmental issues, mainly concerning chemical and biological water pollution, represent a key priority for civil society, public authorities and, especially, for the industrial sector. In fact, the use of water, both in urban and industrial contexts, implies its subsequent pollution: any activity, whether domestic, agricultural or industrial, produces effluents containing undesirable, and possibly toxic, pollutants. Thus, a constant effort to protect water resources is being made by the various governments, through the introduction of increasingly strict legislation covering pollutant release. In particular for liquid industrial effluents, recent restrictions impose appropriate treatments of wastewater before its release into the environment.

Of the multitude of industrial activities, surface treatment is one of the largest water consumers and polluters, in spite of the considerable efforts to clean up the effluent made during the last 20 years (Crini and Badot, 2007; Sonune and Ghate, 2004). In fact, surface treatment process water contains both organic and metal

pollution, coming from rinsing and washing baths (Table 1). This high pollutant load poses complex and extremely varied problems, related to each particular situation. In addition, the release of organic and inorganic pollutants is not uniform (either in quality or in quantity), but always leads to the same result: toxicity for aquatic ecosystems which creates worries for the population (Agence de l'Eau, 2002; Blais et al., 1999).

The literature reports a multitude of processes for decontaminating polluted water from surface-treatment industries such as neutralisation, precipitation/co-precipitation, coagulation/flocculation, oxidation/reduction, extraction, evaporation, electrolysis, electrocoagulation, electrodialysis, cementation, ion-exchange, sorption and reverse osmosis (Crini and Badot, 2007; Blais et al., 1999). However, for technological and economic reasons, many of the processes proposed cannot be used on an industrial scale. It is important to note that the surface-treatment sector in Europe is essentially made up of small and medium-sized enterprises (SMEs), which are not very enthusiastic about the idea of investing in additional treatments such as membrane filtration, or electrocoagulation, due not only to their initial high costs, but also to their complicated maintenance (Blais et al., 1999).

In practice, different processes are combined to achieve the desired water quality in the most economic way. A general scheme

* Corresponding author. Tel.: +33 3 81 66 57 01; fax: +33 3 81 66 57 97.
E-mail address: gregorio.crimi@univ-fcomte.fr (G. Crini).

Effect of Additional Sorption Treatment by Cross-Linked Starch of Wastewater from a Surface Finishing Plant

Bertrand Sancey,[†] Jérémie Charles,[†] Giuseppe Trunfio,[†] Pierre-Marie Badot,[‡] Marion Jacquot,[†] Xavier Hutinet,[†] Sophie Gavaille,[‡] and Grégorio Crini^{*†}

Université de Franche-Comté, Chrono-environnement, UMR 6249 UFC/CNRS usc INRA, Place Leclerc 25030 Besançon cedex, France, Silac, Route de Combeaufontaine, Zone Industrielle, 70600 Champlitte, France, and Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, Besançon 25000, France

Cross-linked starch, a nonconventional sorbent, was used for the final treatment of industrial wastewater discharges from a surface-treatment plant. Batch experiments showed that the material exhibited high sorption capacities toward metal and fluoride ions, leading to concentrations under current regulation values. In particular, 40–50% of the aluminum was removed, as well as 50–60% of the fluoride. Moreover, the treatment led to a significant decrease of boron and of the chemical oxygen demand (COD). Measurements of the germination rate of *Lactuca sativa* seeds, used as a phytotoxicity test, were carried out on discharged industrial waters before and after the finishing sorption treatment. The results indicated a synergistic negative effect of the inorganic pollutants on seed germination, whereas each element taken alone presented a considerably lower impact. Both the chemical abatement and toxicity mitigation of wastewater showed that sorption onto a nonconventional sorbent might constitute an interesting additional treatment step for the detoxification of industrial wastewater.

Introduction

The removal of pollutants from industrial and urban wastewaters is a key issue in modern environmental science, because of their effects on living organisms.^{1,2} The surface-treatment industry has long been considered as one of the major consumers of water resources and energy and, in turn, as a significant polluter. In particular, surface-treatment industries produce huge amounts of highly loaded wastewater. Such polluted water cannot be released into the environment without efficient treatment, and it is very difficult to treat, because of its complex and variable composition. In fact, water generated by surface-treatment industries contains a complex and time-dependent mixture of pollutants, including heavy metals from plating and anodizing baths; organic matter from oils; grease and solvents; and fluoride and cyanide ions from cleaning, polishing, and passivation operations.^{3–7} The releases of organic and inorganic pollutants are not constant (in either quality or quantity) and often produce detrimental effects on aquatic ecosystems. Such environmental disturbances are a subject of major concern for the local population and public bodies.^{5,8,9}

As a consequence, increasingly strict requirements have been successively introduced to limit and prevent industrial pollution. On this account, surface-treatment industries are central to the issue, with heavily loaded wastewater, and must afford complicated treatment processes to detoxify the water before discharge. During the past 20 years, huge efforts have been made to clean up polluted streams and have led to pollutant loads near or under the regulation thresholds for many pollutants, including heavy metal and organics. Simultaneously, public authorities have restricted the discharge limits, and new efforts still have to be made to improve water quality, in view of the goal of zero liquid release.³

The general scheme for the treatment of wastewater originating from surface-treatment industries generally involves three main stages to achieve the desired pollutant removal in the most economical way:^{3,8} (i) a pretreatment, or specific treatment, using chemical methods [Cr(VI) and CN⁻ detoxication]; (ii) a decontamination step using precipitation to increase the pH to convert soluble metals into an insoluble form (i.e., hydroxides); and (iii) the final disposal of the obtained sludge (i.e., controlled tipping).

An additional treatment such as sorption using activated carbons or ion exchange with polymeric organic resins is often contemplated to achieve lower pollutant levels in the liquid stream. Other processes, such as evaporation, electrocoagulation, and reverse osmosis, are under investigation to avoid the practical problems of standard precipitation methods.^{7–13} However, because a large proportion of the proposed processes present technological and economic drawbacks, for many enterprises, particularly small and medium enterprises (SMEs), such treatments are still too expensive. Thus, many attempts have been made to find low-cost alternative sorbent materials that are effective and environmentally friendly to cope with the economic and environmental requirements linked with industrial needs.

In our laboratory, we developed and patented a new starch-based material containing tertiary amino, quaternary ammonium, and carboxylic groups.¹⁴ This nonconventional low-cost material was prepared from a solid agro-food byproduct originating in significant amounts in industrial processes, namely, a starch-enriched flour. The proposed sorbent is regarded as an environmentally friendly material and substantially less expensive than commercial activated carbons or synthetic commercial resins prepared from petroleum-based raw materials. In previous works, we described the interesting sorption properties and kinetics of this material and proposed its use as a new sorbent for dyes and aromatic compounds, as well as for zinc ion removal.^{6,15,16}

Pursuing our studies of this material, we report here its performance as a sorbent for the uptake of boron, aluminum,

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: gregorio.crini@univ-fcomte.fr. Tel.: +33 3 81 66 57 01. Fax: +33 3 81 66 57 97.

[†] Université de Franche-Comté.

[‡] Silac.

[§] Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse.

Sorption onto crosslinked cyclodextrin polymers for industrial pollutants removal: an interesting environmental approach

B. Sancey · G. Trunfio · J. Charles ·
P.-M. Badot · G. Crini

Received: 20 May 2010 / Accepted: 11 August 2010
© Springer Science+Business Media B.V. 2010

Abstract An insoluble polymeric network containing cyclodextrins (CDs) and amino, hydroxyl and carboxylic groups, was used for the detoxification of multicontaminated wastewaters. The comparison of its sorption capacity with that of a similarly prepared starch material showed superior efficiency towards organic compounds, though maintaining the same efficiency towards inorganic species. The incorporation of cyclodextrin cavity into a solid network provides an easy separation of pollutants from water, after their uptake onto the sorbent surface. In fact, the presence of CDs ensures the formation of inclusion complexes enhancing the sorption properties. The proposed sorbent also shows good sorption capacity for cations and other inorganic compounds, which is mandatory for the treatment of multicontaminated wastewaters.

Keywords Cyclodextrin · Insoluble network · Sorption · Wastewater treatment · Cations · Anions · Organic compounds · Inclusion complexes

Introduction

The discharge of toxic heavy metals into the environment is a serious environmental problem affecting water and soil quality, hence presenting a direct danger to human health [1]. Among them, mainly Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Zn(II) and Ni(II), often present in industrial wastewaters, cause serious

dysfunctions to living beings as well as many anions (i.e., F⁻, CN⁻) [2–7]. Nowadays, the surface-treatment enterprises are considered to be one of the largest water consumers and polluters. In fact, their process waters contain both organic and metallic pollutants, coming from rinsing and washing baths (e.g., Cu, Zn, Ni, Sn, Ag, Cr, CN⁻, mineral oils, organic acids or aromatics), which are quite difficult to remove. Unfortunately, the release of organic and inorganic pollutants is not uniform (neither in quality nor in quantity), but always have a unique result: toxicity for aquatic ecosystems creating worries for the population [8–10]. The literature reports a multitude of processes for the decontamination of polluted waters from surface-treatment industries (e.g., precipitation, adsorption, membrane filtration, etc.), but many of them cannot be used at an industrial scale because of technological and economic reasons [11–15]. With its inexpensive and easily controlled procedures, chemical precipitation is still the most widely used technique among wastewater treatment plants, even if its peculiar limitations, such as stable complexes formation and relatively poor solubility constants of some hydroxides, lead to the release of waters containing amounts of pollutants sometimes overwhelming the regulation limits [16–19].

The removal of the remaining contaminants, both organic and metallic, requires further treatments, and sorption on various materials represents a feasible option [1, 9, 11, 15, 20]. With respect to the particular release of a surface treatment, the composition is highly complex and its detoxification requires proper actions for each category of substances, at least. On this context, derived organic materials represent an intriguing class of substances to be employed in the finishing treatment by sorption [1]. In fact, they can be derived from agricultural byproducts needing proper disposal, so being quite inexpensive, and can be modeled to insert functional groups specifically designed for

B. Sancey · G. Trunfio · J. Charles · P.-M. Badot ·
G. Crini (✉)
CNRS-Université de Franche-Comté, UMR 6249
Chimo-Environnement usc INRA, Place Leclerc,
25090 Besançon Cedex, France
e-mail: gregorio.crimi@univ-franc-comte.fr

LA BIOADSORPTION SUR AMIDON RÉTICULÉ POUR ENLEVER DES MÉTAUX DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

Biosorption on crosslinked starch for metal removal from industrial effluents

BERTRAND SAINCEY¹, NADIA MORIN-CRINI¹, LOUIS-FABIEN LUCAS¹, FRANÇOIS DEGIORGI¹, JEAN-FRANÇOIS MINARY²,
PIERRE-MARIE BADOY¹, GRÉGORIO CRINI^{1*}

¹Université de Franche-Comté, Chrono-environnement, UMR 6249 UFC/CNRS usc INRA, Place Leclerc,
25030 Besançon cedex, France

²Zindel Traitement de Surface, Zone Industrielle de Devecey, 25870 Devecey, France

Reçu le 21 juillet 2009, accepté le 27 novembre 2009

RÉSUMÉ

L'industrie de traitement de surface utilise de nombreux produits chimiques, en particulier des métaux toxiques et des substances organiques, qui sont connus pour être nocifs vis-à-vis des humains et de l'environnement. En raison d'une réglementation de plus en plus stricte, les effluents contenant des métaux lourds doivent être traités. Il existe une grande variété de procédés de traitement des eaux usées provenant de la filière traitement de surface. En général, les systèmes conventionnels de détoxification se composent principalement d'un ajustement de pH, d'une oxydation des cyanures et d'une réduction des chromes, suivi d'une précipitation sous forme d'hydroxydes et d'une clarification, et parfois d'une étape d'adsorption sur charbon. Cependant, la technologie sur charbon actif présente plusieurs problèmes tels que la saturation rapide et des problèmes de colmatage des réacteurs. Comme les résines d'échange d'ions, leur utilisation est restreinte due au coût élevé. Pour ces raisons, la plupart des petites et moyennes entreprises ne peuvent pas utiliser de tels traitements. Ainsi, afin de répondre à ces problématiques, de nombreuses études sont menées pour trouver des alternatives peu coûteuses, qui soient

efficaces et acceptables pour un usage industriel. Dans cette étude, la bioadsorption sur un adsorbant d'amidon réticulé a été utilisée pour retenir les métaux contenus dans des effluents industriels. L'adsorption a été étudiée en fonction du temps de contact, de la masse d'adsorbant et de la charge polluante. L'influence de ces paramètres sur l'efficacité d'adsorption a été évaluée en utilisant une méthode conventionnelle en mode cuvée. Les résultats ont montré que le matériau présente des capacités d'adsorption élevées vis-à-vis des ions métalliques, ce qui permet de diminuer les concentrations métalliques en dessous des valeurs réglementaires. Des mesures de taux de germination sur des graines de *Lactuca sativa*, utilisé comme test de phytotoxicité, ont été réalisées sur les rejets industriels avant et après adsorption. Ces tests ont confirmé l'efficacité du procédé pour diminuer fortement la toxicité du rejet. L'abattement chimique et la réduction de la toxicité ont montré que la bioadsorption sur un matériau non conventionnel peut être une étape de finition intéressante pour la détoxification des rejets industriels.

Mots-clés : métaux, épuration, bioadsorption, amidon, effluent industriel.

*Auteur pour correspondance:
Téléphone: +33 3 81 66 57 01
Télécopieur: +33 3 81 66 57 97
Courriel: gregorio.crimi@univ-fcomte.fr

Grégorio Crini^{1*}, Jérémie Charles¹, Bertrand Sancey¹, Giuseppe Trunfio¹, Nadia Crini¹, François Degiorgi¹, Pierre-Marie Badot¹, Michaël Rietmann², Michel de Carvalho³, Albert Colin², Sophie Gavaille³, Céline Lagarrigue³, Corina Bradu⁴, Ion Udrea⁴, Cristina Gardini⁵, Cesare Cosentino⁶, Giorgio Eisele⁶, Elena Urso⁶, Sabrina Bertini⁵, Marco Guerrini⁵, Annamaria Naggi⁵ et Giangiacomo Torri⁵

¹UMR 0240 Chrono-environnement usc INRA, Université de Franche-Comté, Place Leclerc, 25030 Besançon ; ²Electrolyse Abbaye d'Acey, 30350 Vitreux ; ³Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, Le Cadran, 34 rue de la Corvée, 25000 Besançon ; ⁴Université de Bucarest, PROTMED, 90 Panduri, 76235, Bucarest-5, Roumanie ; ⁵Institut de Chimie et de Biochimie G. Ronzoni, 81 via Giuseppe Colombo, 20133 Milano, Italie (*Auteur correspondant : gregorio.crimi@univ-fcomte.fr)



INTRODUCTION : Les eaux usées de la filière traitement de surface sont caractérisées par la présence de nombreux métaux et d'une forte charge organique. Or, il est connu que les traitements conventionnels (insolubilisation chimique, adsorption sur charbons, chélation sur résines) ne permettent pas d'abattre à la fois ces différentes charges polluantes. Dans le cadre du 9^{ème} programme de l'Agence de l'Eau (2007-2012) sur la lutte contre la pollution et la protection des ressources en eau, les industriels doivent proposer de nouvelles solutions pour limiter leur rejet et tendre vers le rejet zéro liquide. Dans cette optique, nous proposons d'utiliser des réseaux macromoléculaires à base de cyclodextrines (CDs) comme systèmes bioadsorbants.

PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX : synthèse des bioadsorbants en 2 étapes (réticulation par EPI/NaOH/NH₄OH puis réaction de carboxyméthylation) ; principales caractéristiques des particules : S_{BET} = 5 - 10 m² g⁻¹ ; N = 5 - 7 % ; DS_{COOH} = 0,15 - 0,25 (RMN 13C HR : Figures 1 et 2)

RESULTATS :

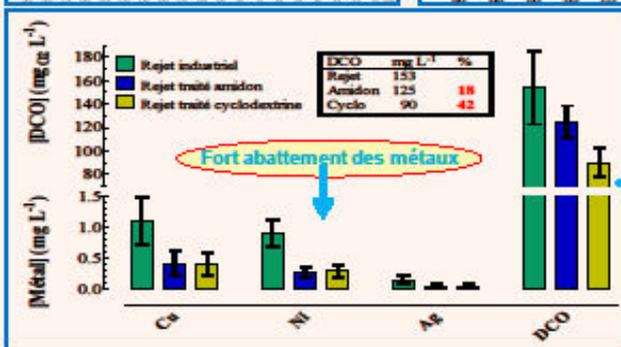
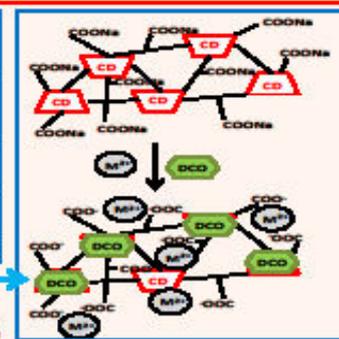
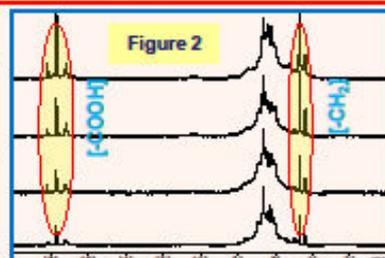
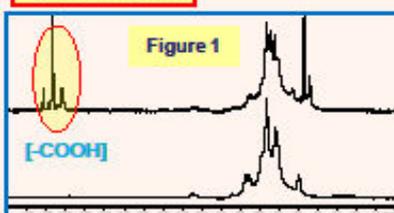


Figure 4 : Rejets de traitement de surface traités par bioadsorption [technique en mode cuvée : 100 mg polymère, 100 mL effluent, 1 h agitation; photométrie et AA four/flamme]

Système adsorbant
Meilleure diminution de la DCO par le réseau CD

Figure 3 : Réseaux polymériques contenant des unités CDs réticulées (pour la formation de complexes d'inclusion) et des groupes carboxyliques (pour la chélation des métaux)

Effluent	Témoin	Rejet	Rejet traité amidon	Rejet traité CD
Graines germées (%)	100	50	70	78
Taille des germes (mm)	62-92	8-20	30-55	45-65

Tableau : Tests de germination avant et après bioadsorption [Lactuca sativa, 15 graines, 7 jours, norme AFNOR X31-201]

Photographie : Tests de croissance avant et après bioadsorption [Lactuca sativa, 250 g sol, 5 graines, 28 jours, norme AFNOR X31-202]



Diminution significative de l'impact environnemental

CONCLUSION : Les cyclodextrines modifiées sont des bioadsorbants efficaces pour complexer à la fois les métaux et la charge organique présents dans des rejets issus de la filière traitement de surface : les abattements chimiques sont importants. Les tests de germination et de croissance ont mis en évidence un gain environnemental après décontamination.

Ces recherches sont financées par l'Agence de l'Eau dans le cadre du programme METALDEX (2009-2011) et également soutenues par la Région et l'université de Franche-Comté dans le cadre d'un partenariat italo-franco-roumain, et par Electrolyse Acey



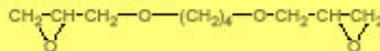
Bertrand Sancey¹, Grégoire Crini¹, Giuseppe Trunfio¹, Jérémie Charles¹, Xavier Hutinet², Giangiacomo Torri³, Pierre-Marie Badot¹

¹CNRS-University of Franche-Comté UMR 6249 Chrono-Environnement usc INRA, Place Leclerc F-25030 Besançon, France

²Institute of Chemistry and Biochemistry "G. Ronzoni" 81, via Giuseppe Colombo, 20133 Milano, Italy

³Silac industry, route de Combeaufontaine, 70600 CHAMPLITTE, France (gregorio.crimi@univ-fcomte.fr, bertrand.sancey@univ-fcomte.fr)

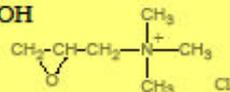
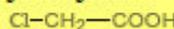
CD Polymer Preparation



1) Reticulation: BUDGE/NaOH/NH₄OH

2) Reticulation: EPTAC/NaOH

3) Carboxymethylation



CD-based crosslinked networks containing both positive and negative charged sites [1-3]

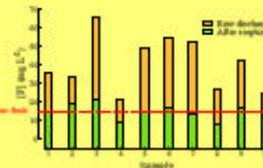
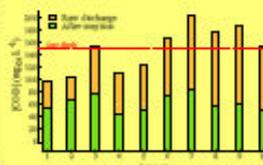
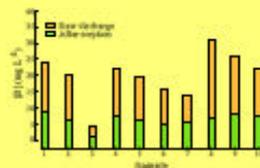
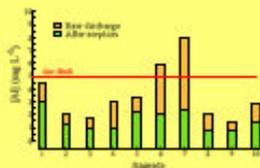
Application as Sorbent Material

Our purpose: CD-based sorbent used as finishing decontamination step for the treatment of wastewaters from surface treatment industry

- Multi-contaminated effluents (organics and inorganics, e.g. Al, B, Ni, Cu, Fe, Cr, F, COD)
- High pollutant load variability
- Discharge's law limits even more strict

Batch Sorption

- 100 mg of crosslinked cyclodextrin (S_{BET}=21m²g⁻¹; DS_{COOH}=0.2; %N=4) added into 100 mL of industrial discharge
- Agitation 1h; Phase separation
- Analyses (photometry and AAS)



Chemical Results:

➢ Variable contamination of COD, Al, F and B in raw wastewater

➢ Whatever the pollutant, the sorption treatment by CD-based polymer allowed a final discharge under the limit of law: chemical efficiency

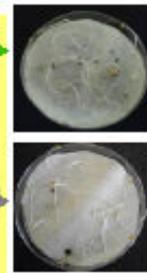
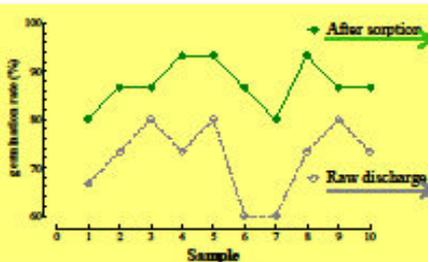
Germination Tests

Filter paper impregnated of the solution; 15 *Lactuca sativa* grains; dark 7 days (Standard AFNOR X31-201)



Plant Growth Tests

250g of normalized soil; 5 grains; irrigation each 2 days; 28 days long (Standard AFNOR X31-202)



Ecological Results:



higher germination rate!

60% increase in plant growth due to the chemical abatement

Conclusions: Crosslinked cyclodextrins are suitable sorbents for pollutant removal from surface-treatment wastewaters

Acknowledgements :



References:

- [1] Crini G., Dyes and Pigments 77, 2008, 415-426
- [2] Renault et al., Bioresour. Technol. 99, 2008, 7573-7586
- [3] Crini G., French Patent PCT/FR2006/050549

15th International Cyclodextrin Symposium, Vienna 2010

DÉCONTAMINATION D'EFFLUENTS INDUSTRIELS A L'AIDE DE MATÉRIAUX BIOADSORBANTS : APPROCHE CHIMIQUE ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

Bertrand Sancey¹, Giuseppe Trunfio¹, Jérémie Charles¹, Giangiacomo Torri², Corina Bradu³, Ion Udrea³, François Degiorgi¹, Jean-François Minary⁴, Pierre-Marie Badot¹ et Grégorio Crini¹

¹CNRS-Université de Franche-Comté UMR 6249 Chrono-Environnement usc INRA, Place Leclerc F-25030 Besançon, France

²Institut de Chimie et de Biotechnologie "G. Ronzoni" 81, via Giuseppe Colombo, 20133 Milano, Italie

³Université de Bucarest, Centre de Recherche pour la Protection de l'Environnement et la Gestion des Déchets 90 Panduri, 76235, Bucarest-5, Roumanie

⁴Zindel Industrie, Zone Industrielle, 25870, Devevey, France

(gregorio.cрни@univ-fcomte.fr; bertrand.sancey@univ-fcomte.fr)

Contexte et problématique :

- Multi-contaminations organique et métallique
- Forte variabilité du rejet
- Seuils réglementaires de plus en plus faibles

Traitements de finition :

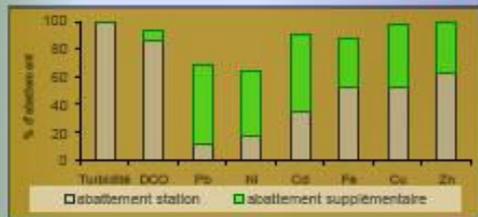
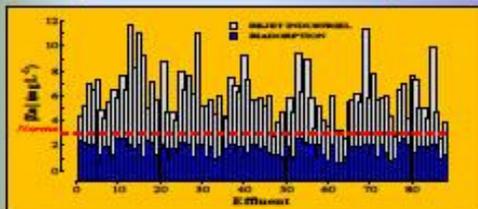
- ◆ efficaces
- ◆ applicables pour les entreprises
- ◆ plus respectueux de l'environnement

Traitement des rejets par Bioadsorption

Matériel et méthodes :

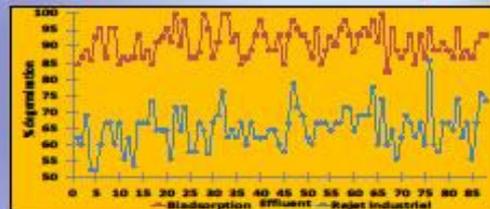
- Bioadsorption par batch : 100 mL de rejet dans 100 mg de bioproduit à base d'amidon réticulé et modifié chimiquement; agitation 1 h ; séparation des phases puis analyse (photométrie, SAA)
- Tests de germination : papier filtre imbibé / 15 graines de *Lactuca sativa*/ obscurité 7 jours (Norme AFNOR X31-201)
- Tests de croissance : 250 g de sol normalisé / 5 graines / arrosage tous les 2 jours / durée 28 jours (Norme AFNOR X31-202)

Abattement chimique :



- Rejet très chargé en Zn
- Diminution importante du Zn après bioadsorption : de 60 à 95 %
- Abattement significatif des autres pollutions organique et métallique

Tests écotoxicologiques :



- Réduction de l'inhibition de la germination
- Augmentation de la croissance des laitues de plus de 60 %
- Résultats en parfaite cohérence avec la forte diminution de pollutions

Conclusion :

Le procédé de bioadsorption sur un polymère à base d'amidon est efficace pour abattre significativement les pollutions organiques et métalliques présentes dans les effluents de traitement de surface, ce qui permet de diminuer leur impact environnemental.

Remerciements :



31 mars - 01 avril 2010 Versailles