

UTILISATION D'UN DECHET POUR LA DECONTAMINATION DES EAUX USEES CHROMIQUES

Iddou A¹, Bentouami A,¹ Ouali M. S.²

¹ Département de chimie, Faculté des sciences, Université des sciences et de la technologie Mohamed BOUDIAF (USTO) BP 1505 El M'Naouar 31000 Oran, Algérie.

² Laboratoire de valorisation des matériaux et traitement des nuisances, Université de Mostaganem. 27000 Mostaganem, Algérie.

RESUME : L'élévation du taux de présence des métaux lourds dans l'environnement est due principalement à l'industrialisation rapide. Les traitements chimiques conventionnels s'avèrent insuffisants et très coûteux quand la concentration du polluant est comprise entre 1 et 100mg/l. les rendements économiques des procédés suscités étant assez faibles, la recherche actuelle s'oriente vers les matériaux d'origine agricole et biologique, susceptibles d'éliminer substantiellement les métaux lourds contenus dans les eaux usées. Dans cette étude, nous avons utilisé un déchet de station d'épuration, il s'agit d'une boue biologique issue du traitement des eaux de rejet d'une laiterie. La méthodologie d'approche de ce travail a consisté à mettre en évidence l'influence des paramètres temps de contact, pH, température...etc, sur l'élimination de Cr(III). Les résultats révèlent une cinétique d'élimination d'ordre 1, une concentration de matériau de 5g/l et un pH optimal de 3. L'application de nos résultats aux modèles de Freundlich et de Langmuir montre une bonne adéquation avec une capacité d'adsorption de 25,6mg/g à 20°C.

Mots clés : métaux lourds, boue biologique, cinétique, adsorption.

INTRODUCTION

La plupart des activités humaines sont de grandes consommatrices d'eau et productrices de déchets de toute nature. Les eaux utilisées sont rejetées avec des degrés de pollution nuisibles. Les exigences des normes deviennent de plus en plus sévère, les effluents liquides n'y répondent pas dans la majorité des cas, et les traitements actuels s'avèrent onéreux du fait de l'utilisation de produits chimiques (précipitation, coagulation,...) et de techniques de pointe (échange d'ions, osmose inverse,...).

Pour une meilleure prise en charge du problème des points de vue efficacité et économie, la conjoncture actuelle de traitement des eaux usées développe

de nouvelles méthodes qui visent à utiliser des matériaux biologiques peu ou mal valorisés. C'est ainsi que Tobin et al (1984) proposent l'enlèvement de Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} et Pb^{2+} par une biomasse inhibée de *Rhizopus arrhizus*. Nakajima et al (1986) ont mis en évidence l'accumulation sélective des cations Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} et UO_2^{2+} sur 16 moisissures, 15 levures et 20 bactéries. Moraleedharan et al (1990) ont postulé un mécanisme en trois étapes de la biosorption de Cu(II) sur *Ganoderma lucidum*. *Aspergillus niger* et *Mucor rouxii* ont été testé par MULLEN et al (1992) pour l'élimination de Cd (II), Cu(II), Ag(I) et La(III). Guibalt et al (1992)] ont mis en évidence l'importance du pH dans la biosorption de l'uranium sur *Mucor miehei*. BOUDRIES et al, (1996, 1998) ont utilisé une biomasse mycélienne pour l'enlèvement de Zn(II), les résultats ont donné une capacité d'adsorption de 27,4mg/g à pH 7,5. Roux (1998) a comparé l'efficacité de certains champignons avec d'autres matériaux biologiques et a trouvé des taux d'adsorption sur les biomasses de 30 à 95% pour Cu et Cr à des concentrations initiales de 10mg/l.

Notre étude propose l'utilisation d'un déchet issue du traitement des eaux de rejet d'un complexe laitier (Sidi Saada. W. Relizane) pour l'élimination du chrome (III).

MATERIEL ET METHODE

Préparation du matériau

La boue a été prélevée des champs d'épandage de la station d'épuration des eaux de rejet du complexe laitier. Un séchage à 105°C pendant 48heures et un broyage à 0,5mm ont été opérés.

Caractérisation du matériau

Les analyses physico-chimiques et bactériologiques ont été effectuées sur la boue séchée.

Les métaux lourds ont été analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique (modèle PYE UNICAM ASP9) et la flore microbienne a été mise en évidence par les méthodes conventionnelles utilisant des milieux solides et liquides appropriés.

Analyse de Cr(III)

La détermination de la concentration résiduelle de Cr(III) est effectuée en utilisant la méthode d'oxydation au permanganate, suivie d'une complexation au diphénylcarbazide. Le complexe est dosé par spectrophotométrie à 540nm.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Caractérisation de la boue

Les résultats des analyses physico-chimiques (tableau 1) nous ont révélé le caractère organique de la boue caractérisée par un taux de matière organique d'environ 74%. Les valeurs de la concentration des métaux lourds, nous renseignent que la boue n'est pas contaminée par ces espèces chimiques très toxiques.

Tableau 1 : Paramètres physico-chimiques de la boue.

Analyses	Résultats
pH	6,5 – 7
Taux d'humidité (%)	10
Matières organiques (%)	73,6
Matières minérales (%)	16,4
Cr (ppm)	traces
Zn (ppm)*	3,34
Cd (ppm)	traces
Pb (ppm)	traces
Fe (ppm)	06,22
Cu (ppm)	01,35

L'analyse bactériologique (tableau 2) montre la présence de champignons tels que les pénicilliums utilisés dans le processus de fabrication du camembert. Par contre, la présence de coliformes permet de dire qu'il y a contamination du rejet par les eaux sanitaires. Enfin, le test de mobilité révèle le comportement facultatif des micro-organismes vis-à-vis de l'oxygène.

Tableau 2 : Paramètres microbiologiques de la boue.

Test bactériologique	Résultats
Test de mobilité.	Facultatif
Germes totaux.	60.10^6 germes / ml
Coliformes fécaux.	1400 coliformes / ml
Moisissures	<i>Penicilium chrysogenum</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Rhizopus sp.</i> , <i>Aspergillus sp.</i>

Influence du rapport solide / solution

Les résultats (figure 1) montrent que le pourcentage d'élimination de Cr(III) augmente jusqu'à une valeur de 85% pour un rapport solide/solution de 5g/l. ce rapport sera utilisé dans la suite de notre travail.

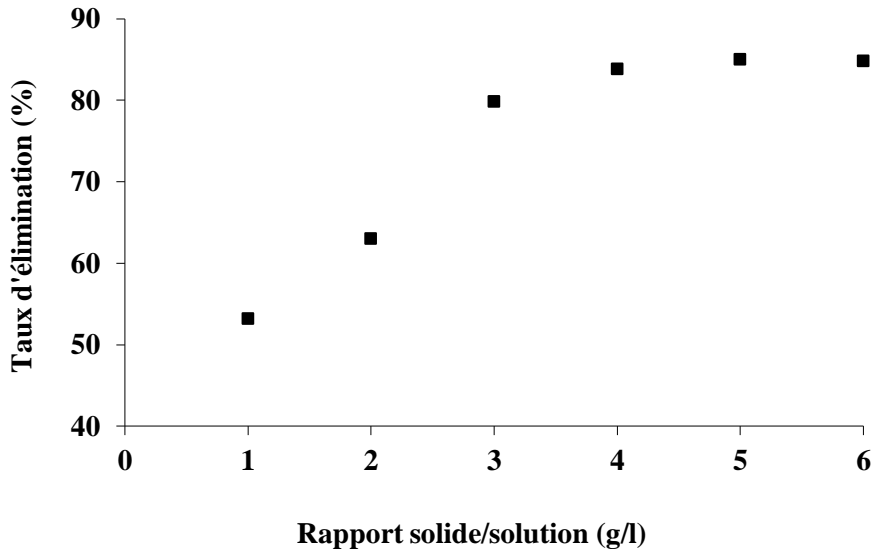


Figure 1 : Influence du rapport solide/solution sur l'élimination de Cr(III)

Cinétique d'élimination de Cr(III)

L'étude de la cinétique de fixation de Cr(III) sur la boue a été effectuée à différents pH (3, 4 et 7) et à la température ambiante ($29 \pm 1^\circ\text{C}$). Les courbes présentées en figure 3, donnent deux branches :

La première allant de $t = 0$ à 30 min correspondant à une étape relativement rapide, et la deuxième à partir de t supérieur à 30min, correspond à l'état d'équilibre puisque la concentration au temps t est pratiquement constante. Par ailleurs, les branches correspondant à l'état d'équilibre pour les pH de 4 et de 7, sont pratiquement confondues et correspondent à des valeurs de C_e inférieures à celles obtenues pour les pH =3. Les valeurs de C_e obtenues pour les pH de 4 et de 7 correspondent à un taux d'élimination de l'ordre de 90%. Ces résultats montrent que la biosorption est indépendante du pH dans l'intervalle de 4 à 7.

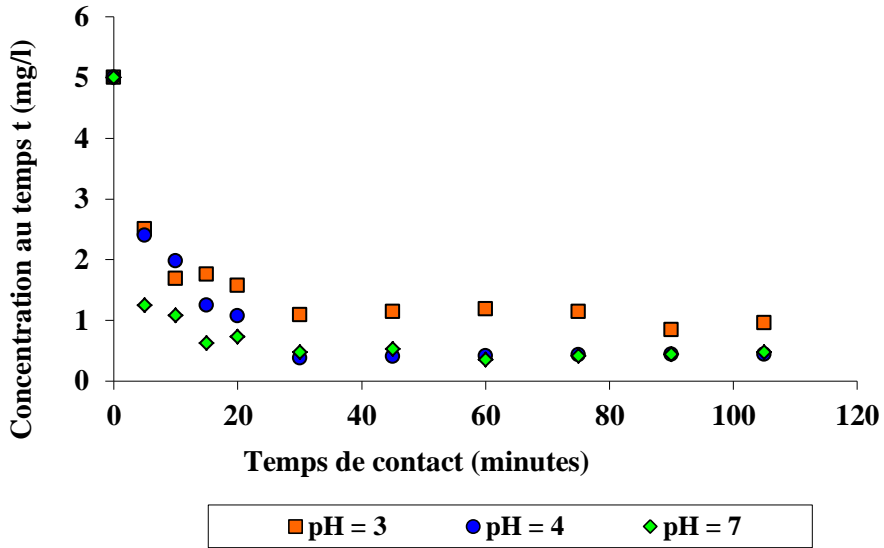


Figure 2. Cinétique d'élimination à différents pH.

Pour la détermination de la constante de vitesse de la réaction, on utilise l'équation de Lagergren donnée par :

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k \cdot t}{2,303} \quad (1)$$

où :

q_e et q (mg/g) : quantités de soluté adsorbées respectivement à l'équilibre et à l'instant t par unité de masse de matériau. K : constante de vitesse d'adsorption.

Le tracé de $\log(q_e - q) = f(t)$, à différents pH, nous permet de déterminer la constante de vitesse pour une réaction d'ordre 1.

Les valeurs acceptables des coefficients de régression des différentes droites obtenues (fig. 3) confirment l'adéquation de nos résultats expérimentaux avec le modèle de Lagergren pour une réaction du premier ordre. Les pentes des droites donnent les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption à différents pH.

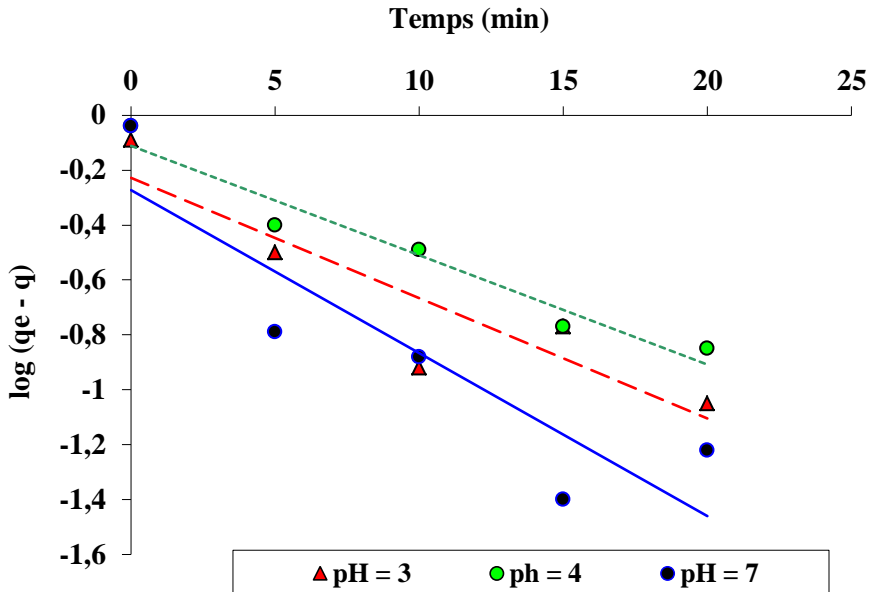


Figure 3 : Application du modèle cinétique du premier ordre (Lagergren)

L'exploitation des résultats de la figure ci-dessus nous permet de déterminer les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption pour différentes valeurs de pH. Le tableau 3 montre que cette valeur ne varie pas significativement pour des pH inférieurs ou égaux à 4. Au-delà de cette valeur de pH, la constante de vitesse augmente.

Tableau 3. Valeurs de la constante cinétique.

pH	3	4	7
Pente	-0,044	-0,040	-0,060
Ordonnée à l'origine	-0,23	-0,11	-0,27
Coefficient de détermination R^2	0,82	0,95	0,80
K (mn^{-1})	0,101	0,092	0,137

Isothermes de fixation de Cr(III)

Les isothermes sont déterminées pour quatre températures (20, 30 et 40°C). Ils sont exploités afin de calculer les paramètres thermodynamiques et ainsi mettre en évidence la nature endo ou exothermique de la fixation.

La relation de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e} \quad (2)$$

Où :

Q = capacité d'adsorption du solide (mg/g), Q_{\max} = capacité d'adsorption maximale (mg/g), C_e = concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/l) et b = constante relative à l'énergie d'adsorption.

D'après la figure 4, les résultats obtenus coïncident avec le modèle de Langmuir avec des coefficients de détermination acceptables (>0,95).

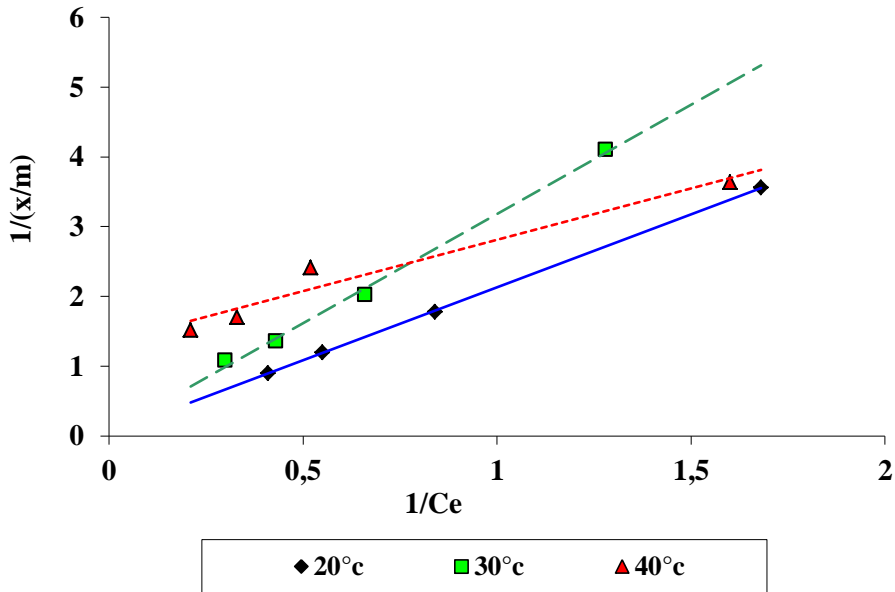


Figure 4 : Isothermes selon Langmuir à différentes températures.

Les pentes et les ordonnées à l'origine (tableau 4), permettent de calculer les différents paramètres de Langmuir. Nous pouvons constater qu'à 20°C on note un maximum d'adsorption avec une valeur de Q_{\max} égale à 25,6mg/g, alors que pour 40°C elle n'est que de 0,74mg/g, pour des concentrations initiales allant de 2 à 8mg/l. ce qui laisse prévoir une adsorption exothermique.

Tableau 4 : Paramètres de Langmuir à différentes températures

Température (°c)	20	30	40
Pente	2,093	3,134	1,476
Ordonnée à l'origine	0,04	0,05	1,34
R ²	0,999	0,996	0,954
Q _{max} (mg/g)	25,64	20,83	0,748
b (l/g)	0,019	0,015	0,906

Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques tels que : la chaleur d'adsorption ΔH , la variation de l'entropie ΔS et l'énergie libre ΔG , pour la biosorption du Cr(III) sur la boue sont calculés en utilisant l'équation suivante :

$$\ln Kd = -\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

Avec :

T = température (K), R = constante des gaz parfaits = 8,314 J/mol.K,
Kd = Coefficient de distribution

$$Kd = \frac{x / m}{y / v} \quad (\text{cm}^3/\text{g}) \quad (4)$$

x/m : quantité du soluté fixée par gramme de solide (mg/g). y : quantité du soluté en solution (mg). v : volume de la solution (cm³).

Les valeurs de l'énergie libre ΔG sont calculées à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

Le tracé de $\ln Kd$ en fonction de $1/T$ [(eq.3), figure 5], permet d'obtenir les valeurs de ΔH et de ΔS à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine respectivement. L'énergie libre ΔG est calculée en utilisant l'équation (5).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le tableau n°5. Ces résultats montrent que l'adsorption du chrome (III) par la boue est un processus exothermique. Les valeurs de ΔG deviennent moins négatives quand la température augmente, ce qui indique que la fixation est défavorisée. La valeur négative de l'entropie nous renseigne sur l'affinité du soluté vis-à-vis du support solide utilisé.

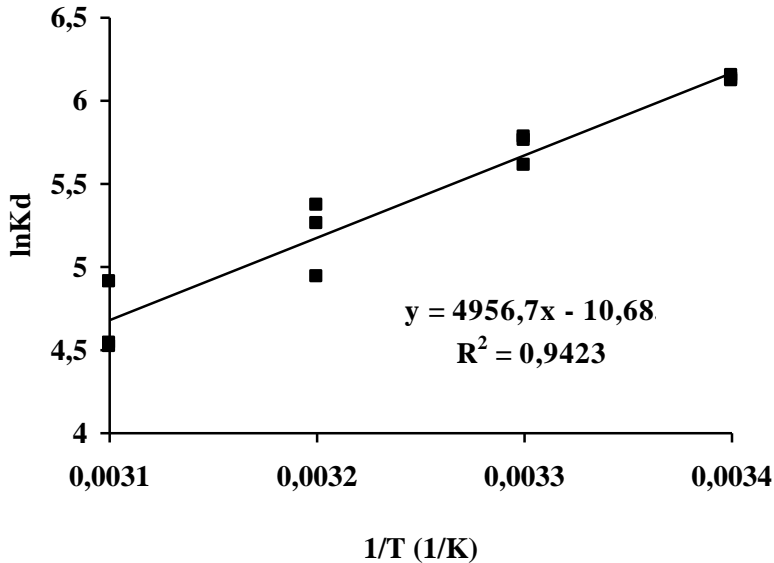


Figure 5 : Détermination des paramètres thermodynamiques.

Tableau 5 : Valeurs des paramètres thermodynamiques

ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/K.mol)	293°K	ΔG (KJ/mol)			
			303°K	313°K	323°K	
-41,21	-88,83	-15,18	-14,29	-13,41	-12,52	

CONCLUSION

Ce travail nous a permis, à travers une recherche bibliographique de mettre en évidence l'intensité et la diversité des travaux sur l'utilisation de biomasse pour éliminer les métaux lourds.

Deux objectifs ont été atteints, dans cette étude : Valoriser un déchet issu du traitement des eaux d'un complexe laitier et éliminer une espèce toxique minérale le Cr(III). Les résultats obtenus indiquent une capacité d'adsorption de la boue de 25mg/g à 20°C, correspondant ainsi à celle de la littérature pour des souches pures (Khan et als, 1995 ; Tobin et al, 1958). Les concentrations à l'équilibre obtenues sont largement inférieures à la concentration maximale admissible qui est de 3mg/l, pour une eau de rejet

(JO, 1993). Des valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent le caractère exothermique de la biosorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Boudries N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Mameri N., 1996 Biosorption des métaux lourds par un co-produit de fermentation. Premier congrès algérien de génie des procédés. Alger
- Boudries N., Mameri N., 1998 Elimination des métaux lourds par un procédé de biosorption. Actes de la troisième conférence maghrébine de génie des procédés. Tamanrasset (Algérie).
- Guibal E., Roulph C., Le Cloirec P., 1992 Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei*, pH effect on mechanisms and performances of uptake. Water research. 26. pp 1139-1145
- Khan Q.M., Chalon G., Roux J.C., 1995 Removal of chromium (III) from tannery waste water using different biosorbent. Forum for applied biotechnology. Gent (Belgique)
- Journal officiel de la R.A.D.P N°46 du 14 Juillet., 1993 Décret exécutif N° 93-160 du 10 Juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels. Algérie
- Mulen M.D., Wolf D.C., Beveridge T.J., Bailey G.W., 1992 Sorption of heavy metals by the soil fungi *Aspergillus niger* et *Mucor rouxi*. Soil. Biol. Biochem. 24; pp129-135.
- Muraleedharan T.R., Venkobachar C., 1990 Mechanism of biosorption of copper (II) by *Ganoderma lucidu*. Biotechnology and bioengineering. 35. pp320-325
- Nakajima A., Sakaguchi T., 1986 Selective accumulation of heavy metals by microorganisms. Applied microbiology and biotechnology. 24. pp59-64.
- Roux J.C., 1998. Use of dead recovered biomasses to adsorb heavy metals from waste waters. Water quality international. Vancouver (Canada).
- Tobin. J.M., Cooper. D.G., Neufeld R.J., 1984 Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. Applied and environmental microbiology. 47 N°4. pp821-824.
- Tobin J.M., Roux J.C., 1998 *Mucor* biosorbent for chromium removal from tanning effluent. Water research 32. pp1407-1416.