

BILAN DU PROGRAMME METALDEX 2008-2012

CHRONO-ENVIRONNEMENT – AGENCE DE L'EAU

Métaux lourds et rejets industriels

**Développement de nouveaux procédés de traitement
des effluents industriels -**

Évaluation de l'efficacité environnementale



Contact :

Grégorio Crini (Chrono-environnement, 03.81.66.57.01 ; gregorio.crini@univ-fcomte.fr)

Sophie Gavaille (Agence de l'EAU, 04 26 22 31 93 ; Sophie.GAVOILLE@eaurmc.fr)

Résumé du projet METALDEX

Le **projet METALDEX** est axé sur le développement d'une nouvelle méthode physico-chimique de traitement des eaux, utilisable comme **étape de finition**, par **bio-adsorption** afin de diminuer la charge polluante des effluents industriels, et d'évaluer l'efficacité environnementale de ce nouveau procédé. Le projet se propose d'introduire dans les systèmes de traitements utilisés actuellement dans les stations des substances naturelles (biopolymères à base d'amidon) modifiées. L'intérêt de ces nouveaux bioproduits réside dans leur capacité à réaliser une épuration efficace tout en étant beaucoup plus respectueux de l'environnement aquatique que ne le sont les adsorbants classiques (polymères synthétiques, charbons, résines) employés actuellement. Les polymères d'origine biologique (polymères biosourcés) sont, en effet, naturellement dégradables et ils peuvent jouer le rôle de pièges réversibles vis à vis de la charge organique et des métaux lourds présents à l'état de traces dans les effluents complexes de rejets. Le programme proposé vise à produire un corpus de connaissances scientifiques suffisant pour optimiser les performances de la bio-adsorption pour traiter des eaux industrielles issues des stations de décontamination physico-chimiques.

Le laboratoire a breveté un nouveau matériau biodégradable à base d'amidon réticulé capable de complexer divers polluants dont les dérivés benzéniques et phénoliques, et les colorants présents dans des rejets industriels. Le projet **METALDEX** **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 et ainsi répondre aux impératifs décrits précédemment. **Ce projet 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 plusieurs 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.

Le principal résultat attendu est de montrer l'efficacité chimique du nouveau procédé de décontamination des eaux tout en reliant cette efficacité à un gain environnemental grâce à l'utilisation d'un outil écotoxicologique pertinent.

Mots-clés : métaux lourds; contaminants; effluents industriels; ressources biosourcés ; amidon ; bio-adsorption ; abattement ; valeurs réglementaires; ressource en eau ; boues ; bio-essais

Contexte

L'activité **traitement de surfaces** (TS) est un secteur industriel dynamique en pleine mutation. L'activité se veut non seulement multi-produits (variété des pièces traitées) et multi-applications (nombreux secteurs concernés), mais également multifonctions et multitraitements (plusieurs procédés possibles pour différents substrats). Les applications sont ainsi extrêmement diversifiées : secteur automobile, télécommunications, filières électriques et électroniques, aérospatiale, quincaillerie, bijouterie. Il faut également noter que le secteur est caractérisé par de très nombreuses petites structures industrielles. Le traitement de surfaces, comme toute activité industrielle, est **source de nombreux rejets** dans les différents milieux de l'environnement, et plus particulièrement en matière de rejets dans les milieux aquatiques. La région de Franche-Comté, en tant que troisième région en termes d'activités, est fortement concernée par ces rejets.

Bien que 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 aient été réalisés depuis plus de 20 ans, la filière TS doit innover pour réduire la pollution des eaux et préserver les milieux aquatiques. En effet, avec des législations sur les rejets qui se renforcent et la pression sur la ressource en eau, les industriels doivent réduire voire supprimer leurs rejets d'effluents ou au moins certaines substances chimiques cibles.

Parmi les questions que posent souvent les industriels, les plus fréquentes concernent, par exemple, les points suivants : Quelles sont les nouvelles méthodes de traitement disponibles pour l'industrie permettant d'améliorer la qualité des rejets et/ou de tendre efficacement vers le rejet zéro pollution tout en étant viables économiquement et ayant peu ou pas d'impact sur l'environnement ? Comment choisir parmi ces nouvelles méthodes ? Quelle est la méthode la mieux appropriée à une situation et un contexte donnés ? Existe-t-il des méthodes capables d'éliminer à la fois les métaux et les substances organiques, voire également les autres minéraux dont le bore, les fluorures et les sels ?

En effet, la principale question qui se pose est de savoir quelle est ou quelles sont les **méthodes susceptibles d'être utilisées en complément de la technique de décontamination** par physico-chimie, technique largement répandue dans la filière. Il existe en théorie de nombreuses méthodes comme la filtration classique sur un média filtrant (sable, anthracite, etc.), la filtration membranaire, l'évaporation, les méthodes chimiques (oxydations chimique et catalytiques) et électrochimiques (électrolyse, électrocoagulation), l'adsorption ou encore la chélation sur résines. En réalité, peu de méthodes sont utilisées en raison de contraintes techniques et surtout économiques.

Une méthode qui peut être envisagée est le couplage de deux technologies de séparation utilisant deux matériaux commerciaux distincts. Il s'agit du **chaînage adsorption sur charbon et échange d'ions sur résine chélatante**. Le charbon sert non seulement à complexer la charge organique (caractérisée par les paramètres DCO demande chimique en oxygène et COT carbone organique total) résiduelle, mais également à protéger les résines vis-à-vis des huiles et des solvants (en effet, une partie non négligeable de DCO qui n'est pas éliminée par la physico-chimie se retrouve dans les rejets). La résine organique est utilisée pour diminuer les métaux dissous encore présents dans les rejets, et donc lisser les concentrations vers zéro.

Ce type de chaînage, en tant que traitement de finition, est connu pour son efficacité et peut être envisagé sur une eau dite clarifiée et peu concentrée en substances en sortie de physico-chimie. Cependant, ce type de technologie pose surtout des problèmes de saturation et d'élimination après usage. Les adsorbants classiques tels que les charbons actifs et polymères organiques présentent, en effet, l'inconvénient de se saturer assez rapidement (l'efficacité des filtres diminue dans le temps), et il faut donc les renouveler régulièrement, soit en les changeant (cas des charbons) soit en les régénérant (cas des résines), ce qui peut constituer un coût financier important. Dans tous les cas, l'utilisation de ces adsorbants représente également un coût environnemental élevé puisque des dépenses énergétiques importantes sont consenties pour les produire ou les régénérer. De plus, il n'existe pas de matériau unique capable d'éliminer à la fois des molécules organiques et des substances minérales dont les métaux. **Il y a 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.**

Pour répondre à ces questions, nous avons développé au travers du **projet METALDEX**, une démarche innovante, par la mise en place d'une triple approche, chimique, biologique et industrielle, en partenariat avec un établissement public, des industriels franc-comtois et des laboratoires universitaires européens. **METALDEX** est, en effet, un **partenariat original** qui associe l'équipe universitaire bisontine Chrono-environnement à l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée & Corse, cinq industries régionales, et à deux instituts européens. L'objectif commun est de proposer des solutions innovantes afin de réduire les pollutions par les substances dangereuses, notamment les métaux, tout en étant économiquement viables pour de petites structures industrielles et ayant peu ou pas d'impact sur l'environnement.

Partenaires du projet METALDEX :

- PAPÉTERIE DU DOUBS (Novillars, Doubs)
- ZINDEL Industrie (Devecey, Doubs)
- SILAC Industrie (Champlitte, Haute-Saône)
- CŒUR D'OR (Maîche, Doubs)
- ÉLECTROLYSE ABBAYE D'ACEY (Vitreux, Jura)
- Institut de chimie et de biochimie RONZONI (Milan, Italie)
- Institut de chimie PROTMED (Bucarest, Roumanie)

Ainsi, à travers le projet METALDEX, le laboratoire **Chrono-environnement** apporte son expertise scientifique auprès d'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, industriellement réalisables et environnementalement satisfaisantes.



Démarche expérimentale

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 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**).



Volet Analyse Chimique

Il est bien connu que les **effluents de TS contiennent une polycontamination** à la fois **minérale** (dont les métaux) et **organique**. Bien évidemment, nous n'avons pas pu suivre l'ensemble des substances présentes dans les rejets. Nous avons donc choisi dans chaque cas de suivre un nombre restreint de substances (*Tableau 1*). En effet, nous avons tenu compte i) des problématiques de chaque industriel : présence régulière (problème principaux) ou irrégulière (problèmes secondaires) dans les rejets avec des concentrations parfois élevées ; ii) des substances qui intéressent les agences de l'eau (SP, SDP) ; et iii) des substances potentiellement toxiques : écotoxicité intrinsèque des substances sur les organismes.

	Zindel	Silac	Électrolyse	Cœur d'Or
Problèmes principaux	Zn, DCO	F	Cu, Ni, DCO	Cu, Ni, DCO
Problèmes secondaires	nitrites, Fe	Al, CrVI, DCO	CrVI, CN	Zn, CN
Nombre de substances régulièrement analysées par UMR	8 (4 + 4) : Zn, Ni, Cu, Pb, Cd, Fe, DCO, nitrites	5 (4 + 1) : F, Al, CrVI, B, DCO	7 (5 + 2) : Cu, Ni, Ag, CrVI, Sn, DCO, CN	6 (4 + 2) : Cu, Ni, Zn, CrVI, DCO, CN

Tableau 1 - Liste des substances suivies pour les 4 sites industriels.

L'objectif premier a été de déterminer les charges polluantes présentes dans les rejets des 4 unités de TS et d'identifier les substances susceptibles de poser problème. Ainsi, nous avons suivi, sur une vingtaine de rejets caractéristiques de chaque site, une centaine de substances susceptibles de se retrouver dans les effluents de TS. Les résultats ont montré que les eaux de TS ont une **composition quantitative et qualitative variable**. Un suivi physico-chimique a été ensuite réalisé dans le temps (88 jours pour Zindel, 54 pour Silac et 50 jours pour Cœur d'Or et EAA) 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.

La Figure 1 montre les variations des concentrations dans le temps des principaux contaminants présents dans les rejets. Les résultats de ces figures montrent que les quantités de substances sont fortement variables, et ceci quelque soit le rejet. **Il y a donc une forte variabilité dans les résultats tant d'un point de vue quantitatif que qualitatif.**

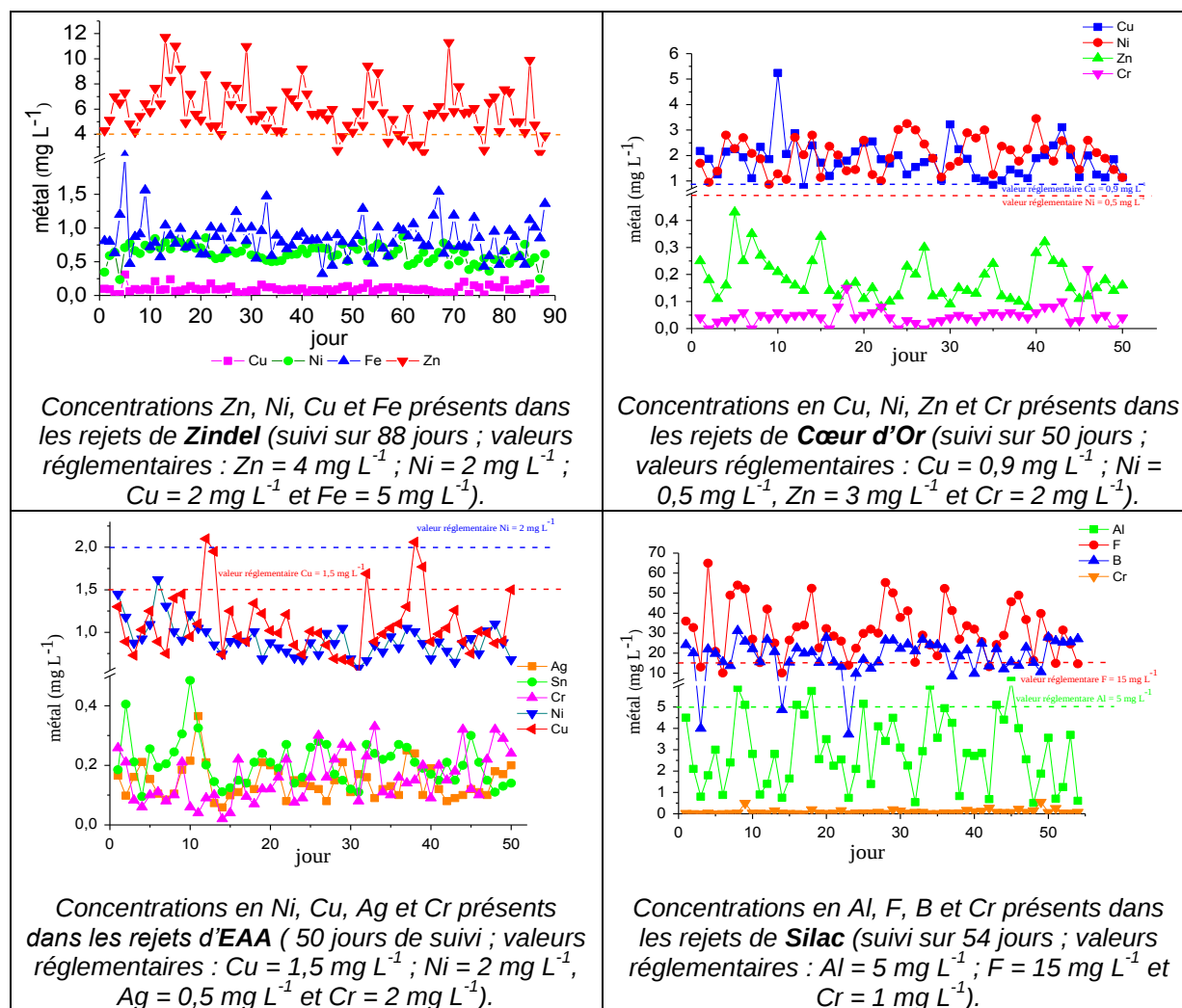


Figure 1 : Variations en fonction du temps des concentrations en substances présentes dans les rejets industriels (prélèvement moyen caractéristique de la journée d'activité).

Malgré les traitements physico-chimiques, la contamination métallique résiduelle présente dans les rejets est donc 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.** 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.

Principales conclusions du Volet Analyse Chimique : les résultats de notre suivi analytique des stations de décontamination ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- ❑ des rejets qui respectent la réglementation en cours ; néanmoins des flux importants vers les cours d'eaux ou la station d'épuration ;
- ❑ la présence de nombreuses substances dans les rejets (un véritable « cocktails de contaminants ») ;
- ❑ une forte variabilité chimique des rejets en qualité et en quantité ;
- ❑ des stations physico-chimiques non optimisées : des améliorations simples et peu coûteuses sont possibles ;
- ❑ un manque de personnel dédié au fonctionnement quotidien des stations ;
- ❑ une volonté des industriels de devancer la réglementation en améliorant la qualité de leur rejet.



Volet Écotoxicologique

Afin d'évaluer l'impact des rejets, nous avons utilisé un test biologique normalisé simple utilisant un bio-indicateur végétal *Lactuca sativa*. La Figure 2 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.** L'ordre de toxicité obtenu, à savoir Silac < Zindel < Cœur d'Or ~ EEA, est le même que celui observé lors du test Daphnies. La toxicité est fonction de la concentration des polluants présents dans le rejet. Plus la concentration est élevée plus la germination diminue.

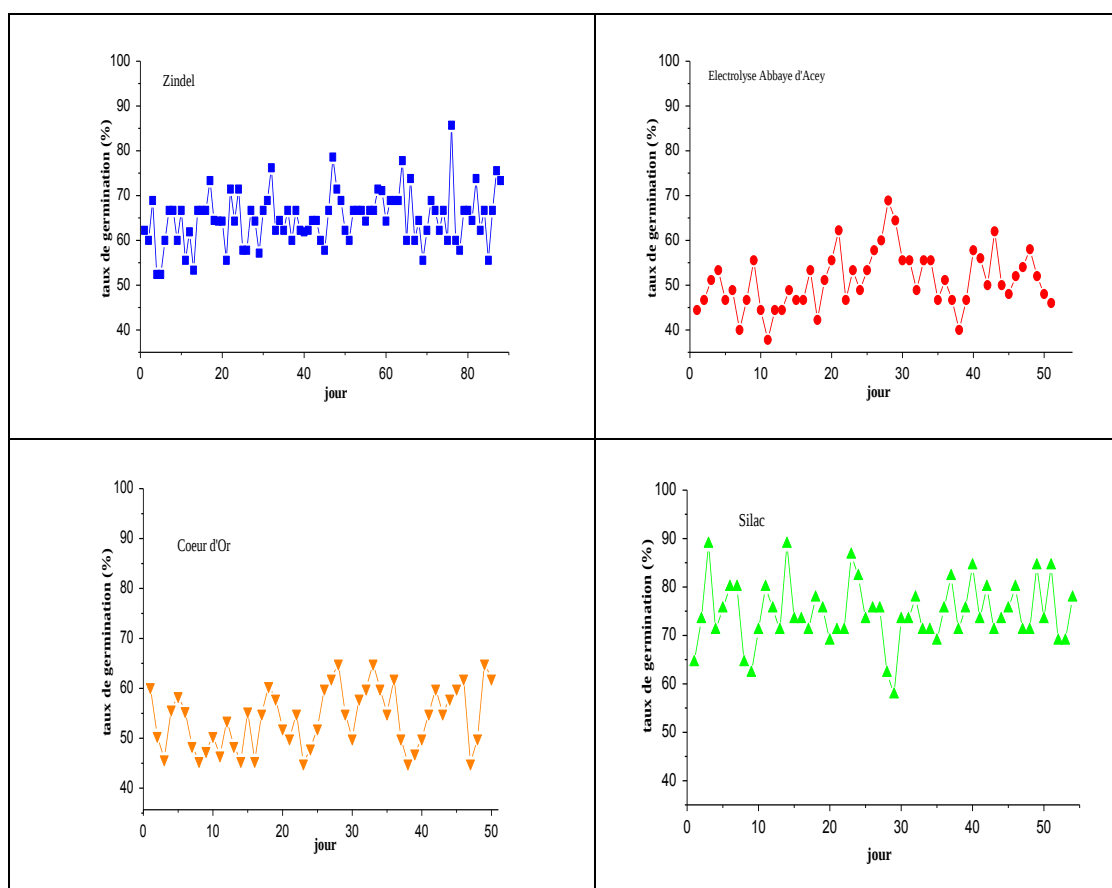


Figure 2 : Variations en fonction du temps du taux de germination pour les 4 rejets industriels (88 jours pour Zindel, 50 jours pour EEA, 54 jours pour Silac et 50 jours pour Cœur d'Or).

Des tests de croissance ont également été effectués sur les mêmes échantillons. Nous avons constaté une diminution à la fois de la longueur des laitues et de leur masse (*Figure 3*). 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'Acey 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.

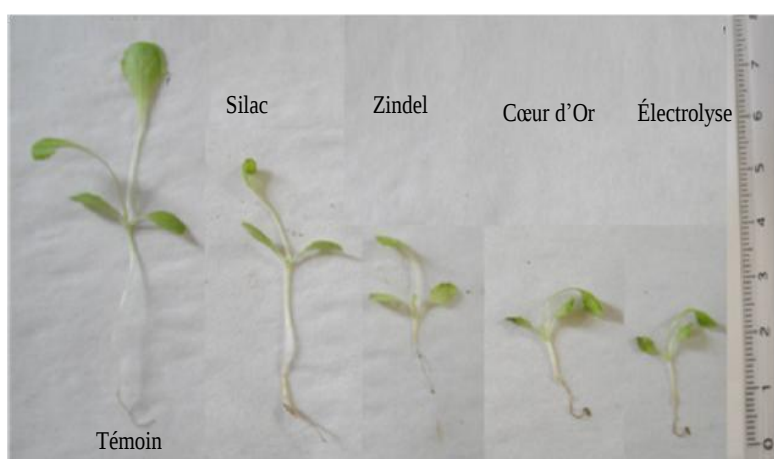


Figure 3 : Illustration de l'inhibition de la croissance de plantules de *Lactuca sativa* exposées aux 4 rejets industriels durant 28 jours.

CONCLUSIONS sur l'impact des rejets industriels :

- **ordre de toxicité Daphnies** : Silac < Zindel << EAA~Cœur d'Or ;
- **les 4 rejets industriels inhibent la germination et la croissance des graines de *Lactuca sativa*** (ordre de toxicité similaire pour la laitue et les Daphnies) ;
- l'intensité de l'impact est fonction de la nature de chaque rejet et de la concentration des substances présentes (**Ni est la substance la plus toxique pour *Lactuca sativa***) ;
- la **variabilité écotoxicologique**, et donc l'impact, peut-être **reliée à la variabilité chimique** (nature et concentration des contaminants présents) des différents rejets ;
- le test écotoxicologique normalisé sur le bio-indicateur *Lactuca sativa* est parfaitement reproductible (les résultats provenant d'une douzaine de rejets de TS ont montré que tous ces 12 rejets ont un impact).

Volet Ingénierie et Traitement des Eaux

Pour diminuer l'impact de ces rejets, nous avons proposé de diminuer la présence des substances chimiques en les complexant sur des bio-adsorbants.



La Figure 4 compare les concentrations en substances présentes dans les rejets de Zindel avant et après bio-adsorption. 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} . Des résultats similaires ont été obtenus sur les trois autres rejets.

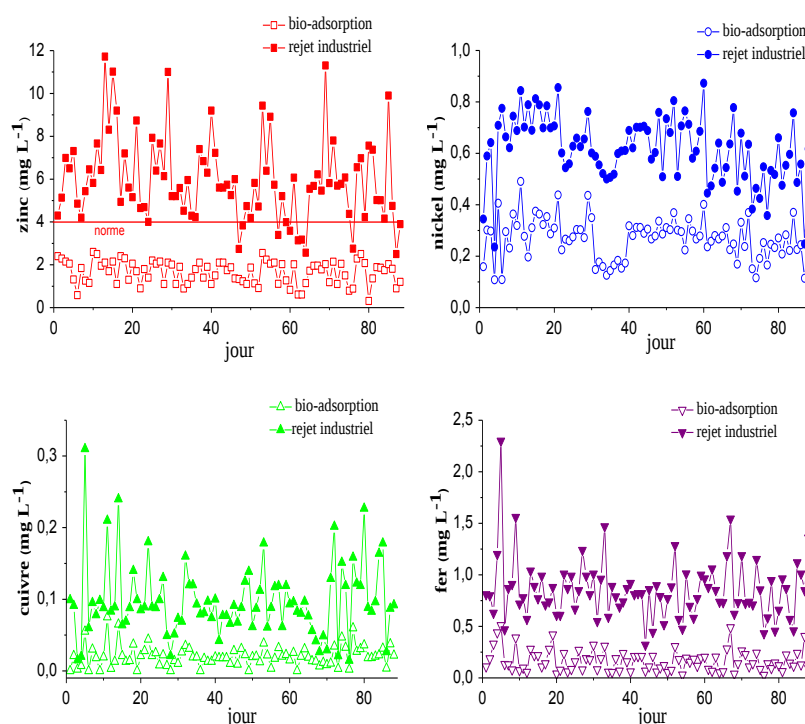


Figure 4 : Comparaison des concentrations en Zn, Ni, Cu et Fe présents dans les rejets de Zindel avant et après traitement par bio-adsorption (Conditions : suivi sur 88 jours ; temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; 20 °C ; $pH_{20^{\circ}C}$ = 7,5 - 8,5).

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. La *Figure 5* 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). Les fluorures sont également des éléments connus pour être très difficile à abattre par adsorption.

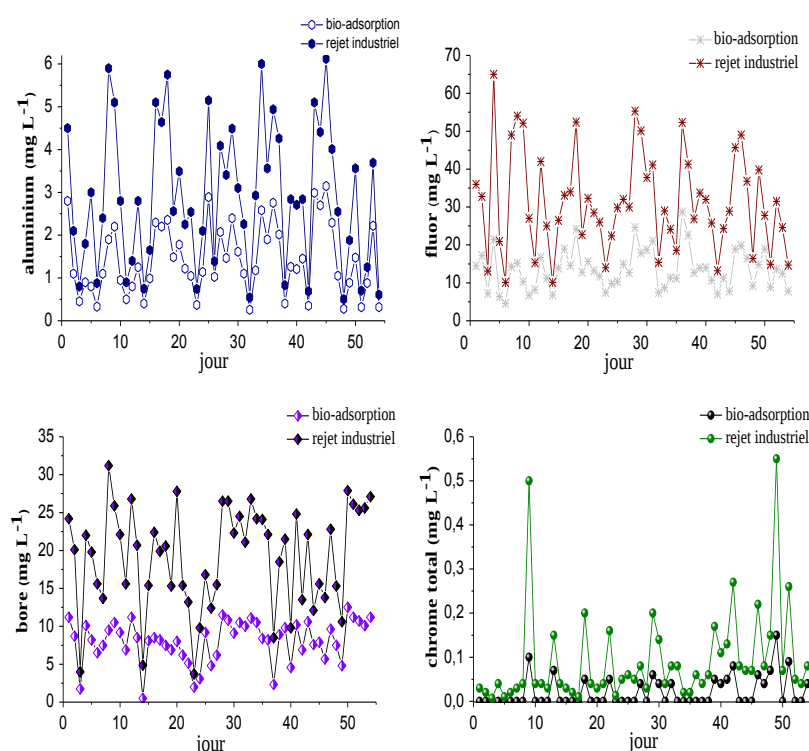


Figure 5 : Comparaison des concentrations en Al, F, B et Cr présents dans les rejets de Silac avant et après traitement par bio-adsorption (Conditions : suivi sur 54 jours ; temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; $pH_{20^{\circ}C} = 7,5 - 8,5$).

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 6* 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.

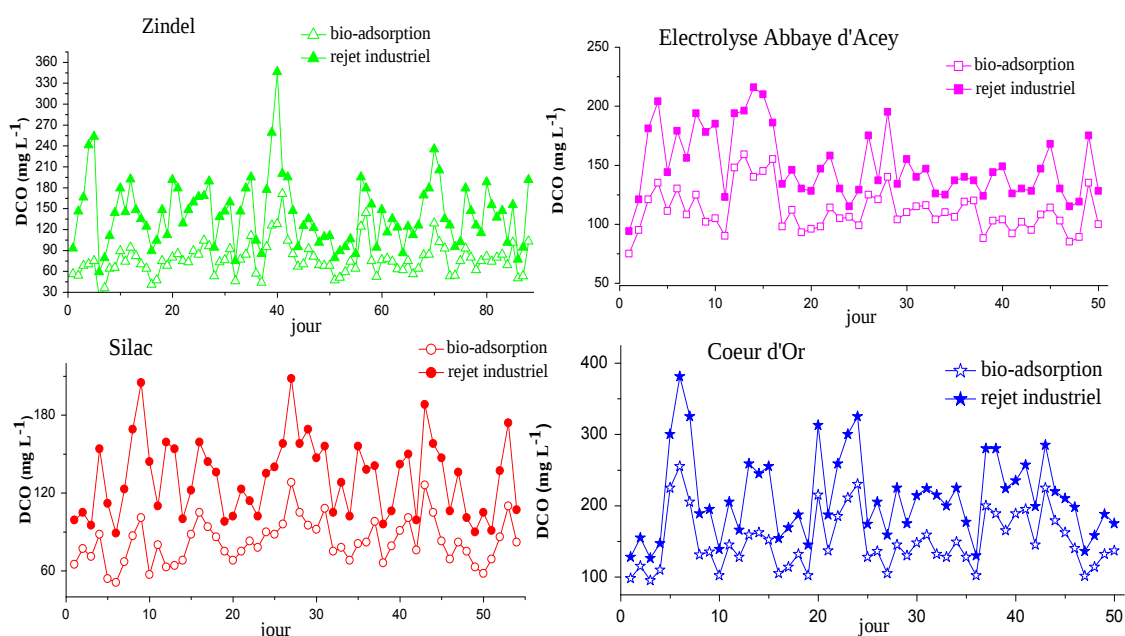


Figure 6 : Comparaison des concentrations en DCO (en mg L^{-1}) avant et après bio-adsorption pour les 4 rejets industriels (Conditions : temps de contact = 60 min ; masse d'adsorbant = 100 mg ; volume de solution = 100 mL ; $\text{pH}_{20^\circ\text{C}}$ = 7 - 8,5).

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 7*. Des gains de 20 à 40 % en DCO, de 50 à 100 % pour les métaux, et de 50 à 60 % pour les fluorures et le bore ont été mis en évidence. Les très bons résultats obtenus pour les métaux, les fluorures 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 (DCO « dure ») est également difficile à éliminer.

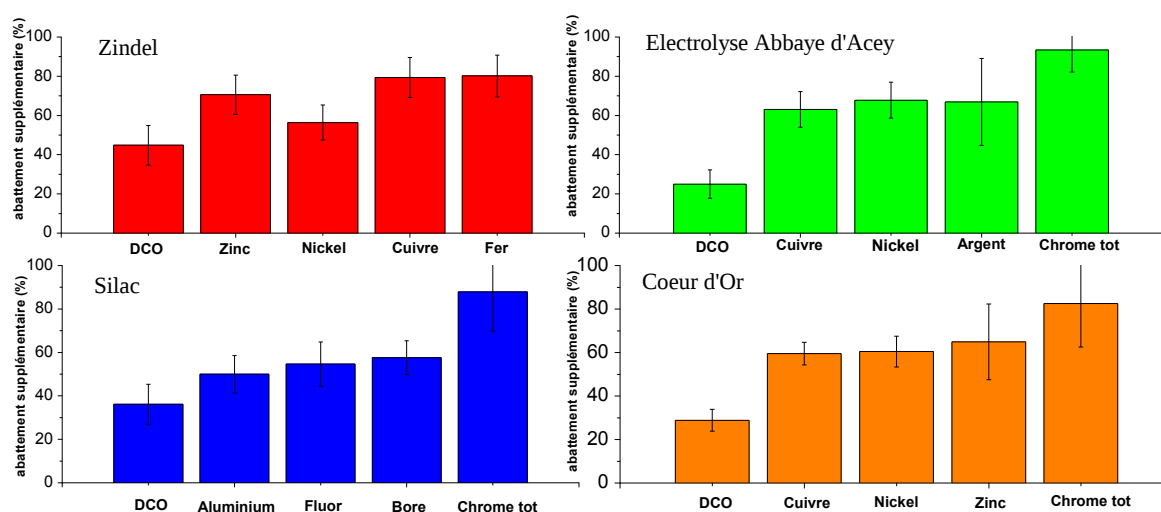


Figure 7 : Abattements supplémentaires obtenus après le traitement par bio-adsorption.

La bio-adsorption permet de diminuer de manière significative les flux de polluants rejetés dans le milieu naturel ou en station d'épuration (*Figure 8*). 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).

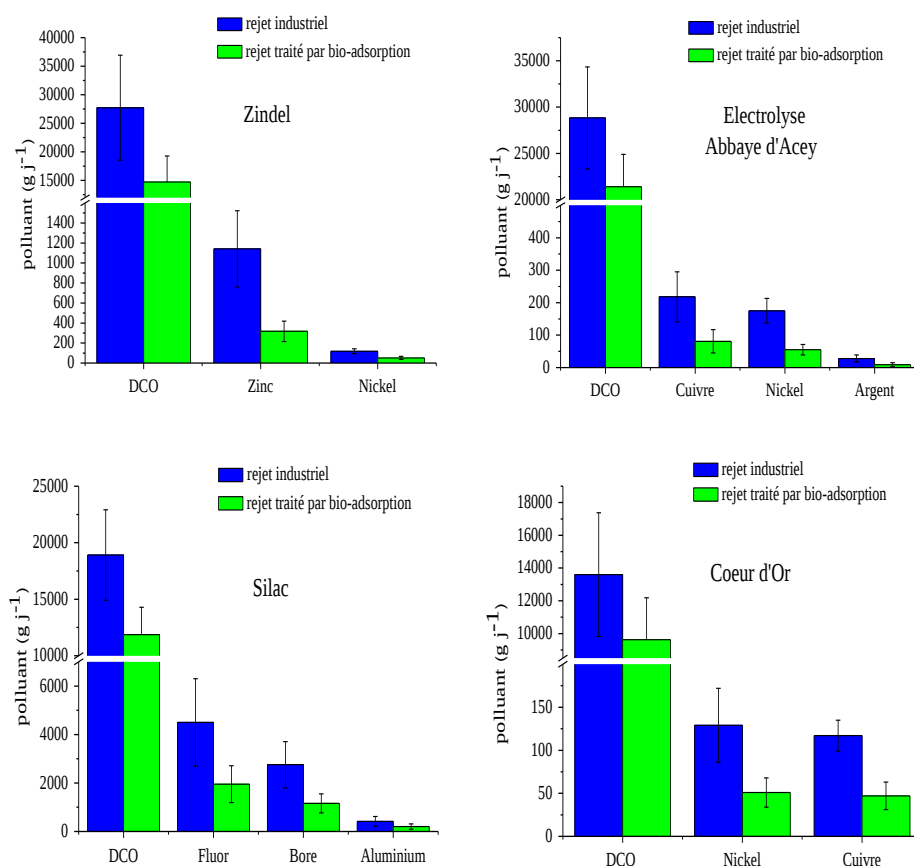


Figure 8 : Comparaison des principaux polluants exprimés en flux (g j⁻¹) présents dans les 4 rejets avant et après traitement par bio-adsorption.

Les résultats obtenus sur les gels d'amidon ont été comparés avec ceux obtenus à partir d'adsorbants conventionnels comme les charbons actifs et les résines organiques échangeuses d'ions (*Figure 9*). D'une manière générale, les deux principales conclusions des résultats obtenus sont les suivantes :

- (comme attendu) le **couplage charbon+résine** est efficace pour abattre les pollutions métallique et organique ;
- le **bio-adsorbant amidon** est également performant, avec un avantage supplémentaire pour l'élimination du bore et des fluorures.

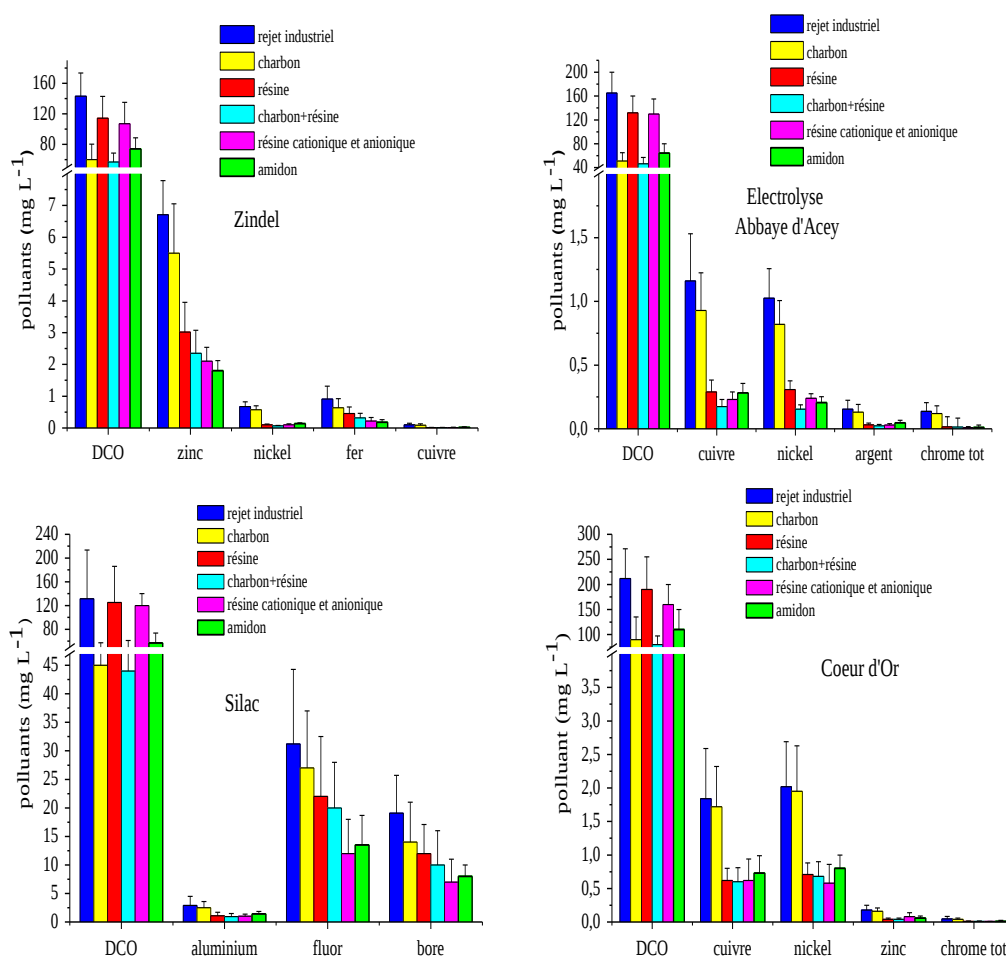


Figure 9 : Comparaison de l'adsorption des principaux polluants de chaque entreprise sur différents adsorbants (les résultats sont la moyenne de 7 rejets ; conditions du batch identiques ; seuls apparaissent les résultats des charbons les plus performants).

CONCLUSIONS sur la bio-adsorption comme étape de finition :

- la bio-adsorption est efficace pour abattre la pollution métallique, la charge organique, et les minéraux (bore, fluorures) des rejets industriels ;
- nous avons démontré un fort abattement des métaux après adsorption, en particulier du zinc et ceci malgré les concentrations initiales très élevées ;
- le bio-adsorbant utilisé montre également une bonne aptitude à adsorber non seulement les cations, mais également les anions comme les fluorures ;
- la bio-adsorption permet ainsi de tendre vers le rejet zéro ;
- le bio-adsorbant est régénérable dans des conditions plus douces que celles utilisées pour la régénération des charbons.

La comparaison de l'ensemble des résultats a montré des taux d'abattement chimique plus intéressants lors de l'utilisation des bio-adsorbants amidon par rapport au couplage charbon+résine. De plus, la bio-adsorption utilise un seul matériau adsorbant au lieu des deux adsorbants conventionnels (charbon+résine) pour obtenir des performances similaires.

Volet Évaluation Environnementale

Le dernier objectif de nos travaux a été de mettre en évidence l'intérêt environnemental d'utiliser la bio-adsorption. Le *Tableau 2* 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'EAA 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*. 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. **La bio-adsorption est une méthode efficace qui permet non seulement d'abattre les polluants présents dans les rejets de TS et mais également qui diminue leur toxicité.**

	Zindel	Silac	Cœur d'Or	EAA
CE 50 - 24 h en %	70 - > 90	> 90	0,5 - 3	0,5 - 3,5
Rejets 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 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 2 : 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).

La *Figure 10* 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. 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 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'Acey (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'abatement 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*.**

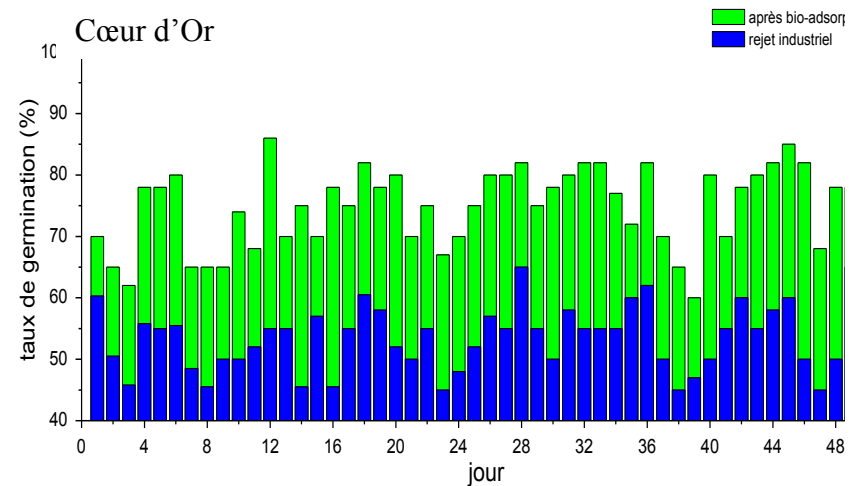
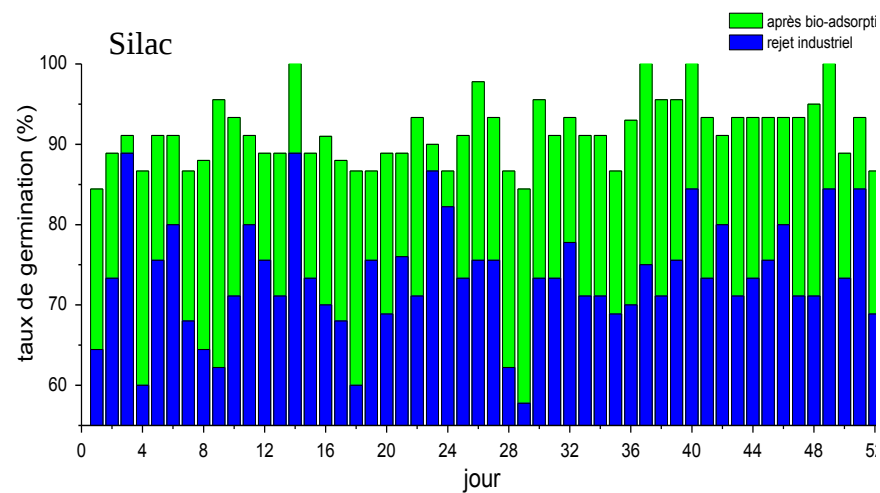
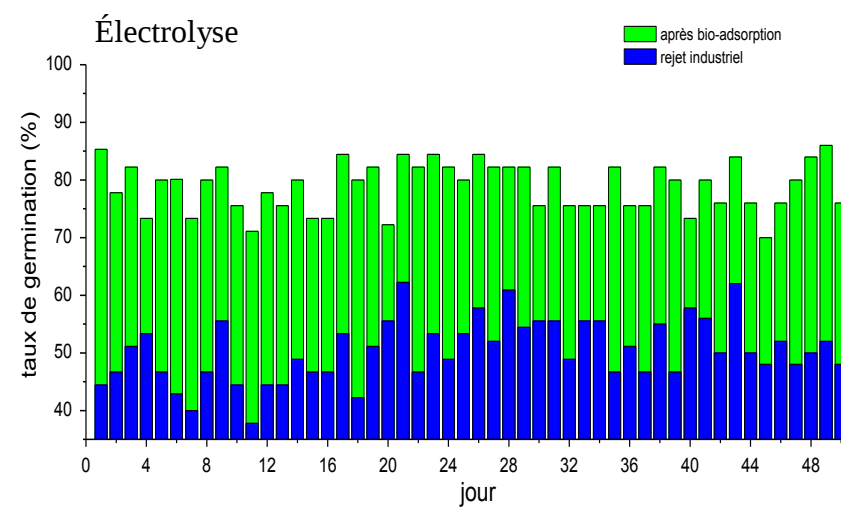
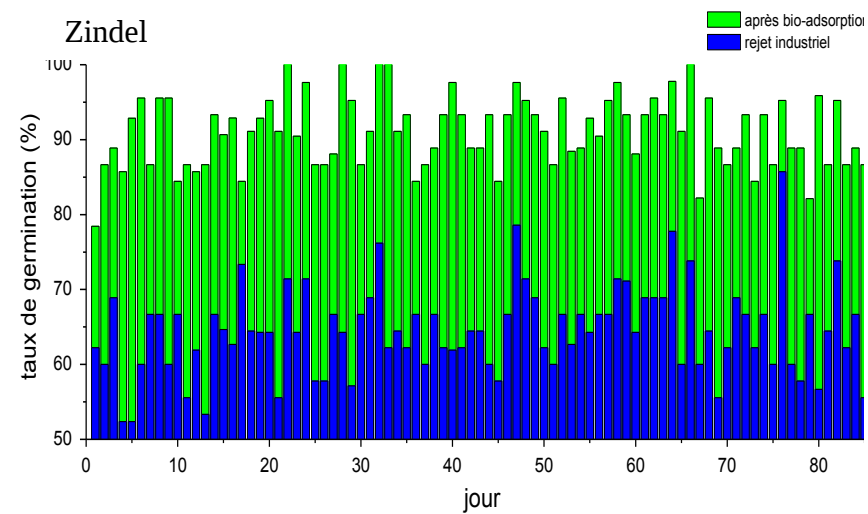


Figure 10 : Variations journalières des taux de germination des graines de *Lactuca sativa* avant et après traitement par bio-adsorption des rejets des 4 sites industriels.

Les résultats des tests de croissance 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. Les résultats du *Tableau 3* montrent que les paramètres longueur et biomasse augmentent fortement suite au traitement. La *Figure 11* indique également clairement une nette augmentation de la croissance des laitues après bio-adsorption.

	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
EAA	10 - 25	35 - 55	1 - 5	5 - 15	8 - 20	25 - 50

Tableau 3 : 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).

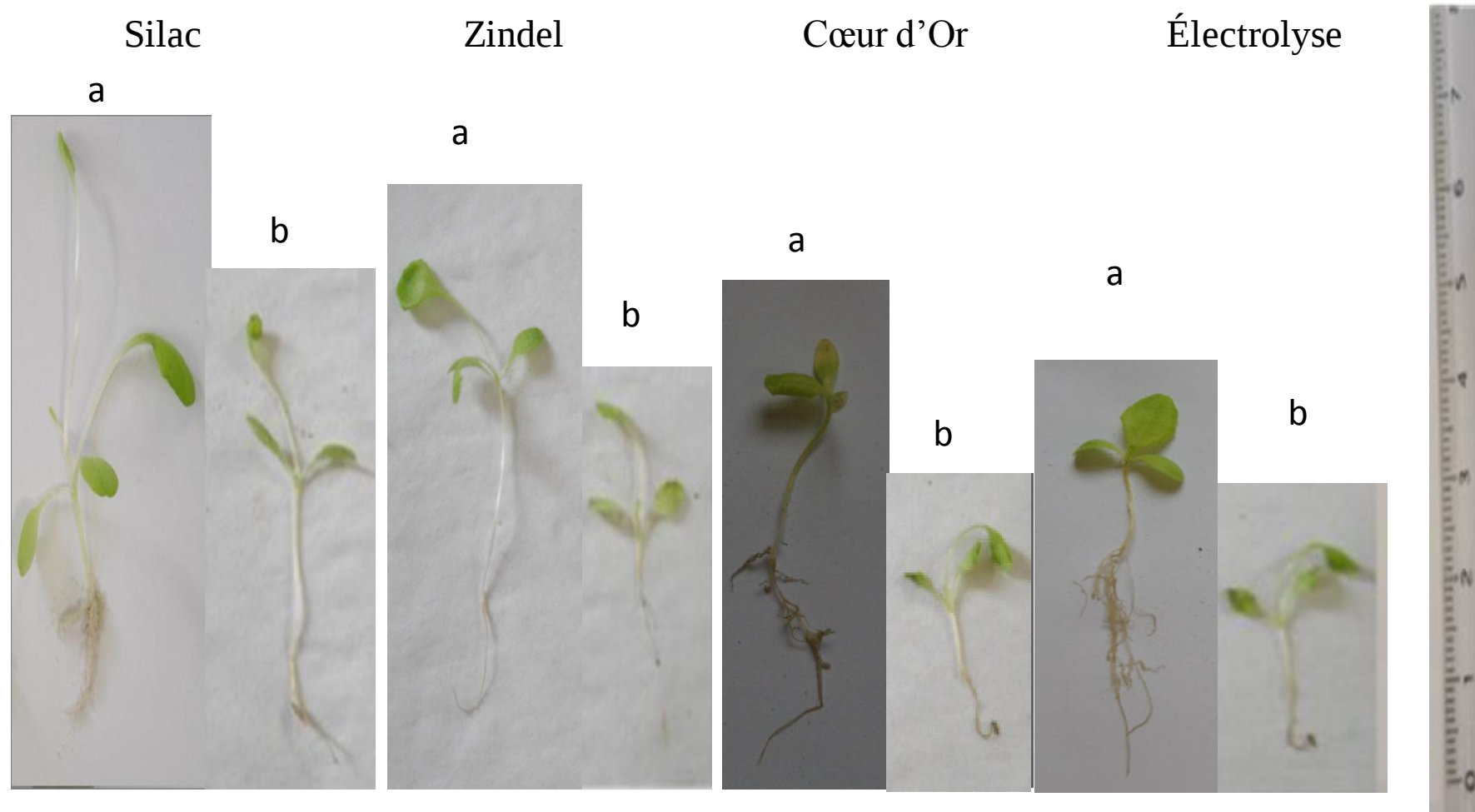


Figure 11 : Photographies illustrants les plantules avant (b) et après (a) traitement par bio-adsorption (conditions : 28 jours de test de croissance).

Le *Tableau 4* compare les % 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. Les résultats montrent que **les traitements par charbon/résine et amidon se traduisent par une forte augmentation des taux de germination, et ceci quel que soit le rejet**. Cette augmentation de la germination est à relier à la diminution des quantités de polluants. L'efficacité des traitements peut-être classée : **charbon~résine << amidon ~ charbon/résine**. Dans le cas charbon/résine, il est nécessaire d'utiliser deux adsorbants pour avoir un résultat identique à ceux des gels d'amidon. Pour le rejet de Zindel, les bio-adsorbants sont plus efficaces que les adsorbants classiques en termes de réduction de la toxicité. Chimiquement, l'amidon est plus efficace pour éliminer Zn par rapport au traitement charbon/résine.

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. 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.

Effluent Témoin					Taux de germination 100 %	Longueur des plantules en mm 70 - 100
Entreprise	Concentration en mg L ⁻¹				Taux de germination	Longueur des plantules 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
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
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
EAA	[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	85 %	40 - 55
rejet traité amidon	0,2	0,2	0,04	80	78 %	35 - 55

Tableau 4 : Pourcentage de graines de *Lactuca sativa* germées en fonction du type de traitement (les concentrations en polluants sont exprimées en mg L⁻¹ ; trois réplicats pour chaque rejet).

CONCLUSIONS sur l'intérêt environnemental du procédé :

- la **bio-adsorption** sur un seul matériau se traduit par une **diminution de la toxicité** des rejets sur *Daphnia magna* et sur *Lactuca sativa*
- on peut coupler les résultats d'abattement chimique à ceux obtenus à l'aide des tests biologiques : **existence d'un lien entre efficacité chimique et gain environnemental** ;
- le couplage charbon+résine permet également d'obtenir des résultats écotoxicologiques intéressants, qui s'expliquent encore une fois par un meilleur abattement chimique.

Résumé des principaux résultats

- ❑ une synthèse bibliographique exhaustive relative aux problématiques liées au cocktail de métaux lourds et de contaminants associés dans les filières industrielles concernées ;
- ❑ une description des procédés de dépollution utilisés pour abattre la pollution métallique et les contaminants associés ;
- ❑ la mise en évidence d'une variabilité chimique des rejets qui entraîne une variabilité des réponses écotoxicologiques ;
- ❑ la faisabilité technique des procédés de bio-adsorption comme méthode d'épuration des eaux issues des stations physico-chimiques ;
- ❑ la mesure de l'impact des eaux de rejets industriels avant et après bio-adsorption ;
- ❑ la mise en évidence d'une relation entre l'abattement chimique et le gain environnemental ;
- ❑ un bilan sur la performance chimique et l'efficacité environnementale du procédé de dépollution pour abattre la pollution métallique et la charge organique.

Conclusion générale

METALDEX est un projet original et collectif associant des universitaires, un organisme d'état et des industriels qui a démontré qu'une action concertée entre différents acteurs de l'eau peut permettre d'apporter des réponses quant à la diminution des flux de pollution par la mobilisation de plusieurs leviers d'action techniques, réglementaires et financiers. Ce travail a permis de montrer que, d'une part, la bio-adsorption sur des substances naturelles est efficace chimiquement pour abattre des substances minérales et organiques présentes dans des rejets industriels, et d'autre part que tout abattement chimique se traduit par un gain environnemental. Néanmoins, ce projet a également montré que, pour obtenir une évaluation précise de l'impact d'un rejet, il est nécessaire d'utiliser plusieurs bio-indicateurs.

Perspectives

Pour être efficace, les procédés d'adsorption et d'échange d'ions sur résines doivent être réalisés sur des rejets dits clarifiés c'est-à-dire très peu concentrés. Or, nous avons montré que les rejets, bien qu'ils aient subi un traitement physico-chimique, présentent des teneurs en substances chimiques non négligeables. **Sur ces substances, de nombreux points sont encore insuffisamment documentés et de nombreuses questions analytiques et industrielles méritent d'être solutionnées.**

Problématiques analytiques : Quelle est l'origine des mélanges de substances que l'on retrouve systématiquement dans les rejets (pièces clients, cuves de stockages, station de décontamination, génération au cours des procédés, etc.) ? Quelle est la variabilité temporelle des teneurs des molécules cibles identifiées dans chaque cas ? Les produits et réactifs chimiques utilisés (tensio-actifs, huiles, solvants, etc.) utilisés par la filière sont-ils source potentielle de contamination ? Les étapes du traitement de décontamination des eaux (prétraitement de décyanuration ou de déchromatation, oxydation, insolubilisation, etc.) sont-elles responsables de la présence de ces molécules ?

Problématiques industrielles : Peut-on agir en amont de la station pour limiter les flux des substances ? Si oui, à quels niveaux ? Quelles sont les méthodes capables de réduire ces molécules, voire les supprimer ? L'extrême variabilité des substances rejetées dans les eaux se traduit-elle forcément par une variabilité des réponses écotoxicologiques ?

Valorisation des résultats :

Une grande partie des résultats obtenus jusqu'à présent a été présentée lors de journées scientifiques ou publiée dans des journaux internationaux pour publication (10 publications scientifiques, 12 communications par affiche, 14 communications orales et 12 articles de presse).

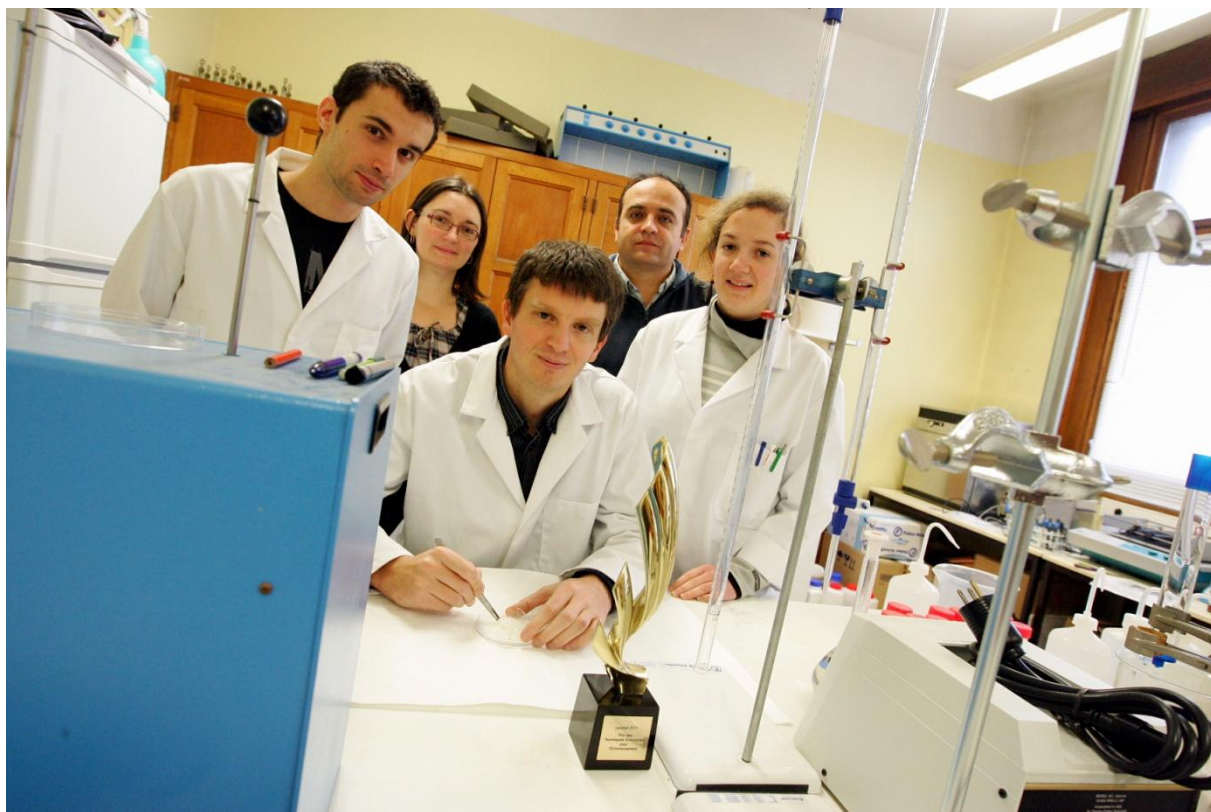
Exemples de publications scientifiques :

1. *Suivi et optimisation d'une station de décontamination des eaux usées de la filière traitement de surface : abattement chimique et impact écotoxicologique.* J. Charles, G. Crini, B. Sancey, G. Trunfio, P.M. Badot, N. Morin-Crini, J. Minary, S. Gavaille, C. Lagarrigue, G. Torri, E. Vismara, P. Winterton in **Revue des Sciences de l'Eau**, Vol. 24 (4), p. 329-341 (2011).
2. *Effects of additional sorption treatment of industrial water discharge by cross-linked starch.* B. Sancey, J. Charles, G. Trunfio, P.M. Badot, M. Jacquot, X. Hutinet, S. Gavaille, G. Crini in **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Vol. 50, p. 1749-1756 (2011).

Exemple d'un article de presse :



Les résultats du projet METALDEX Sancey ont été récompensés par le **Prix des Techniques Innovantes pour l'Environnement** décerné lors du Salon POLLUTEC-ADEME (Paris, novembre 2011).



Remerciements



Merci à toute l'équipe METALDEX