

Adsorption des vinasses de mélasse sur charbon actif et dégradation bactérienne

Sandie Figaro¹, F. Bazile², L. Farhasmane², W. Achouak³, O. Gros⁴, Alex Ouensanga¹, S. Gaspard¹,

¹Laboratoire COVACHIMM, EA 3592 Université des Antilles et de la Guyane, BP 250, 97157 Pointe à Pitre Cedex. Guadeloupe. ²INRA Antilles-Guyane, Domaine de Duclos, petit-Bourg. ³Commissariat à l'Energie Atomique, Cadarache. ⁴Département de Biologie, 3592 Université des Antilles et de la Guyane, BP 250, 97157 Pointe à Pitre Cedex. Guadeloupe.

RESUME

L'industrie de la canne produit en Guadeloupe chaque année 120 000 m³ de vinasse avec une DCO pouvant atteindre 110 g/l. Après méthanisation de la vinasse de mélasse, une diminution de 60 à 75% de la DCO est obtenue. Afin de limiter les pollutions liées au déversement de cet effluent dans le milieu naturel, il est nécessaire de mettre au point un traitement de dépollution secondaire. Deux voies ont été explorées : l'adsorption sur charbons actifs et la dégradation bactérienne. La comparaison de la distribution de la taille des molécules contenues dans la vinasse de mélasse avant et après traitement par des charbons actif présentant des caractéristiques texturales différentes a permis de montrer, que bien que la vinasse possède majoritairement des molécules de taille inférieures à 1 nm, la présence de mésopores (pores de diamètre entre 2 et 50 nm) et de macropores (pores de diamètre >50 nm) est essentielle, car elle limite le blocage prématuré du système poreux.

Nous avons également montré qu'il était possible de modéliser la cinétique d'adsorption des vinasses de mélasse sur les charbons actifs à l'aide d'une équation, généralement, utilisée pour la description des cinétiques de réactions se produisant dans les systèmes complexes.

Les cinétiques d'adsorption des vinasses de mélasse ont été réalisées à différents pH et différentes températures. L'influence de ces paramètres ainsi que les aspects thermodynamiques de l'adsorption ont été étudiés.

D'autre part, un milieu de croissance contenant la vinasse de mélasse pour seule source de carbone a été utilisé afin d'isoler une souche bactérienne capable de consommer les composés organiques contenus dans la vinasse. L'extraction de l'ADN de cette souche, suivi de son amplification par la réaction en chaîne de la polymérase (PCR) a permis de montrer que cette bactérie était *Citrobacter Amanolaticus*.

Mots clés : vinasse, dépollution, charbon actif, adsorption, bactérie

INTRODUCTION

Les vinasses de mélasse constituent le résidu liquide issu de la distillation de la mélasse de lors de la fabrication du rhum. La Guadeloupe produit chaque année 6150 m³ d'alcool conduisant à 120 000 m³ de vinasse. Cet effluent possède une charge organique élevée puisqu'elle possède une DCO (demande chimique en oxygène) pouvant atteindre 110 g/l. Après méthanisation de cet effluent, on obtient une diminution de 60 à 75% de la DCO (Sirjean, 1994). Cependant la vinasse de mélasse méthanisée (VMM) possède une DCO relativement élevée et contient environ 33% de composés phénoliques récalcitrants, tels que l'acide gallique, la mélanoidine et l'acide tannique (FritzGibbon, et al., 1995). Ces travaux ont porté sur la mise au point d'un traitement secondaire par charbons actifs de ces composés.

MATERIEL ET METHODES

La vinasse de mélasse méthanisée provenant de la distillerie Bonne-Mère (Ste-Rose, Guadeloupe dont la DCO est de 41g/L a été utilisée. La DCO a été déterminée par une méthode colorimétrique rapide à l'aide d'un spectrophotomètre WTW Photolab S6.

La texture des charbons actifs a été étudiée par adsorption d'azote à l'aide d'un appareillage SA3100 Beckman-Coulter. Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées en utilisant 100 mg de charbon actif et 1L de solution de vinasse de mélasse de concentration 0.41 g DCO/L. Le pH a été ajusté par addition d'acide chlorhydrique ou de soude. Des prélèvements de 1 ml ont été effectués à intervalle de temps régulier.

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans un premier temps l'adsorption de composés récalcitrants (phénol, acide gallique, acide tannique) sur les charbons commerciaux, PAC6, PAC5 et PAC6 a été étudiée. Le charbon PAC6 (Figure 1A) est essentiellement microporeux il présente 92% de micropores, et présentant un caractère basique ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 9$) est un bon adsorbant pour le phénol et l'acide gallique. Par contre, le charbon PACV présentant, 28% de micropores et 72% de mésopores (Figure 1A), et un caractère acide ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6$), adsorbe faiblement le phénol et l'acide gallique, mais est un adsorbant efficace pour l'acide tannique, la mélanoidine et la vinasse de mélasse (Figaro et al., 2006). Au bout de 3 jours, l'adsorption de la vinasse de mélasse par PACV conduisait à un abattement de 80% de la coloration de l'effluent, alors qu'en utilisant PAC6 un abattement de 23% est obtenu. Nous avons cherché à obtenir des informations sur la composition particulière de la vinasse de mélasse par filtration fractionnée (Figure 1B). Paradoxalement, il s'avère que l'essentiel de la DCO (60%) et de l'absorbance (55%) de la vinasse de mélasse proviennent de molécules dont la taille était inférieure à 1nm, donc pouvant être contenues dans les micropores. La fraction pouvant être adsorbée dans les mésopores représente, elle, seulement 7.2% de la DCO. La comparaison de la distribution de la taille des molécules contenues dans la vinasse de mélasse avant et après traitement par charbons actifs (Figure 1) a permis de montrer, qu'en accord avec ses propriétés texturales, le charbon PAC6 adsorbait uniquement les molécules de taille inférieures à 1 nm.

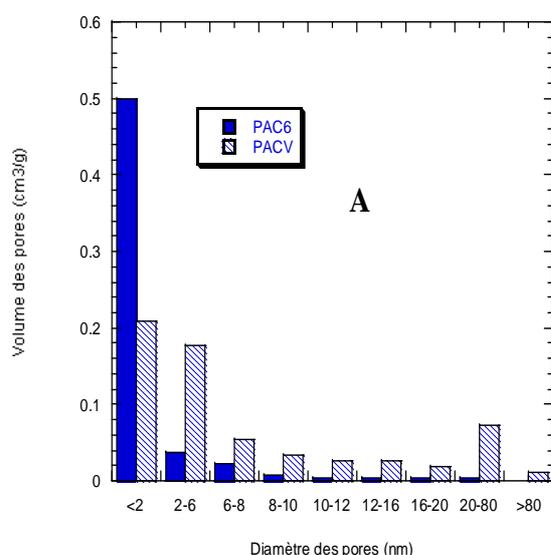


Figure 1A : Distribution de la taille des pores des charbons PACV et PAC6

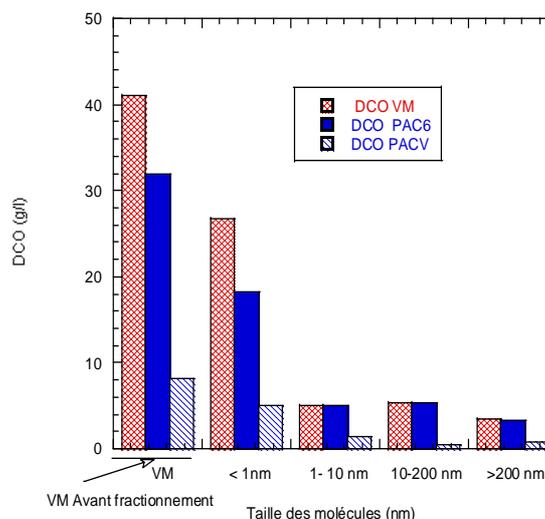


Figure 1B : Distribution de la taille des molécules contenues dans la vinasse de mélasse avant et après traitement par charbons actifs

Par contre le charbon PACV est capable d'adsorber des molécules de tailles variées. Aussi, nous pouvons conclure que la présence d'une importante proportion de mésopores est susceptible de jouer un rôle fondamental dans le traitement d'un effluent de composition complexe, même si ce dernier contient majoritairement des composés de taille inférieure à 1 nm. Compte-tenu de leur taille, ces molécules devraient être préférentiellement adsorbées dans les micropores, ce qui laisserait supposer qu'un charbon microporeux serait plus adapté. Cependant, la présence de mésopores et de macropores est vraisemblablement essentielle, car elle limite le blocage prématuré du système poreux, ils sont ainsi capables de jouer le rôle d'artères facilitant le passage des molécules et leur transport jusqu'au micro- et mésopores où elles sont adsorbées (Figaro et al., 2006).

L'analyse des résultats d'études cinétiques menée à pH 3, 7 et 10, montre qu'une équation cinétique fractale :

$$q_{n,\alpha}(t) = q_e [1 - (1 + (n - 1)(t / \tau_{q,\alpha})^\alpha)^{-1/(n-1)}]$$

constitue un puissant modèle permettant de décrire la cinétique d'adsorption des vinasses respectivement, sur les charbons actifs. Le paramètre n décrit l'ordre de la réaction, q_e la quantité maximale adsorbée sur le charbon, α représente un indice de temps fractal et un temps de demi réaction, $\tau_{1/2} = (\ln(2))^{1/\alpha} \tau_\alpha$ peut être calculé (Figure 2). Comme le montre les résultats du Tableau 1, l'adsorption de la vinasse de mélasse méthanisée est favorisée à pH acide (pH=3).

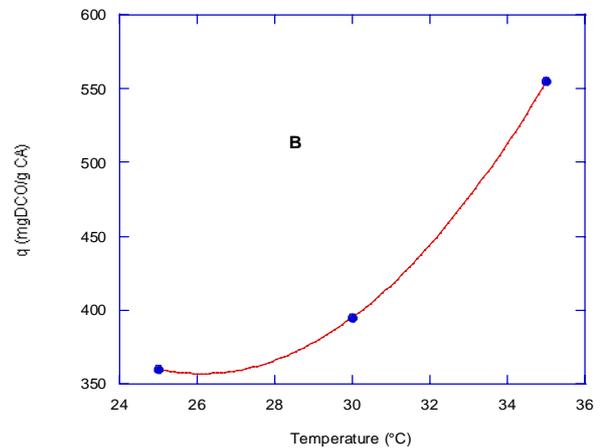
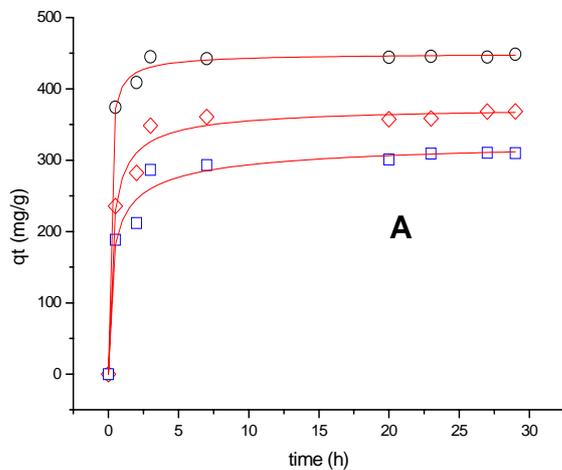


Figure 2A : Modélisation à l'aide de l'équation de cinétique fractale de la cinétique d'adsorption sur charbon actif de la vinasse de mélasse méthanisée à (O) pH 3, (◇) pH 7, (□) pH 10.

Figure 2B : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température

L'influence de la température sur l'adsorption des vinasses de mélasse a été étudiée entre 25 et 35 °C. La figure 2B montre clairement que la masse de vinasse adsorbée augmente avec la température. Ceci indique que l'adsorption des molécules contenues dans la vinasse de mélasse est favorisée par une température élevée. L'adsorption est donc vraisemblablement endothermique.

Paramètres cinétiques calculés à partir de l'équation cinétique fractale

Quantité adsorbée par g de charbons actifs q_e (mg/g)	α	τ_α (h)	$\tau_{1/2}$ (h)	R^2	Δq (%)
455	0.86	0.09	0.09	0.9975	2.09
370	0.87	0.28	0.28	0.9866	5.02
325	0.68	0.37	0.37	0.9771	7.31

Essais de détection de bactéries présentant un intérêt pour la dégradation de polluants

Les bactéries sont des organismes simples, présentant une grande versatilité et des facultés d'adaptation qui en font des acteurs très actifs dans la lutte contre les pollutions. Grâce au développement des techniques de biologie moléculaire, telle que la PCR, il est possible d'isoler et de caractériser des souches bactériennes ayant développé le matériel génétique nécessaire à la métabolisation de composés qui les environnent. Aussi, nous avons procédé à la recherche de bactéries capables de dégrader les composés récalcitrants des vinasses de mélasse. Un milieu de croissance contenant la vinasse de mélasse pour seule source de carbone a été utilisé et une souche bactérienne capable d'utiliser les composés organiques contenus dans la vinasse a été isolée. L'extraction de l'ADN de cette souche, suivi de son amplification par la réaction en chaîne de la polymérase, PCR (Polymerase Chain Reaction), puis l'établissement de la séquence a permis de montrer que la bactérie isolée était *Citrobacter Amanolaticus*.

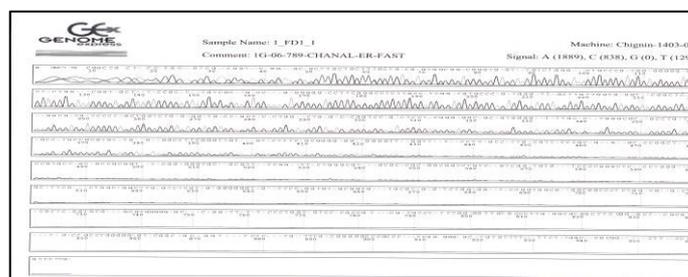
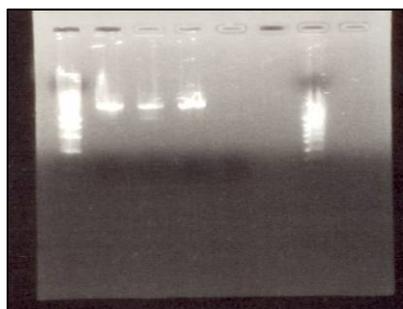


Figure 3: résultat PCR et séquence bactérienne de la bactérie *Citrobacter amalonaticus* isolée dans les vinasses de mélasse.

CONCLUSION

L'adsorption des molécules contenues dans la vinasse de mélasse sur le charbon actif est favorisée par présence de mésopores et de macropores pouvant être des artères pour l'accès à leurs sites de fixation.

L'adsorption est favorisée à température élevée, il s'agit donc d'un processus endothermique. La bactérie *Citrobacter Amanolaticus* pouvant croître sur la vinasse de mélasse a été isolée.

La suite de cette étude vise à déterminer les conditions optimales de dégradation (pH, température..) de la vinasse de mélasse par la bactérie *Citrobacter Amanolaticus*. Il a aussi pour objectif l'optimisation du traitement de dépollution par charbon actif par l'association du processus d'adsorption au procédé de biodégradation, afin de limiter la saturation du CA. Dans ce procédé mixte, le charbon sédentariserait les bactéries qui métabolisent la matière organique biodégradable. Le charbon actif garderait ainsi son activité pour adsorber les micropolluants.

BIBLIOGRAPHIE

Figaro, S., Louisy-Louis, S., Lambert, J., Ehrhardt, J.-J., Ouensanga, A., Gaspard, S., (2006). Adsorption studies of recalcitrant compounds of molasses spentwash on activated carbons Water Research, 40, 3456-3466.

FritzGibbon, F.J., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R. (1995). Biological treatment of distillery waste for pollution-remediation Journal of basic microbiology, 35, 293-298.

Sirjean, L. (1994). Msc Thesis, Ecole Nationale d'Ingénieurs des Travaux Agricoles de Dijon, URTPV, INRA Antilles-Guyane.