

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département du Génie de L'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques Environnementales

Thèse de Doctorat en Sciences

Option : Génie de l'Environnement

**Adsorption- Biodegradation du phénol
par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé
sur du charbon actif en grains**

Présentée par : Mr Namane Abdelkader

Dirigée par : Mme Hellal Amina

Présidente : Mme N. Belhaneche , professeur, (ENP)
Rapporteur : Mme A. Hellal , professeur, (ENP)
Examineurs : { **Mme Z. Bendjama, professeur, (USTHB)**
Melle F. Bentahar , professeur, (USTHB)
Melle A. Bensmaili, professeur, (USTHB)
Mr S.E. Chitour, professeur, (ENP)
Invité : Mr M.E.H Benyoussef, professeur (ENP)

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de L'Environnement (L S T E) au département du Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude au professeur Amina Hellal pour avoir accepté de diriger ce travail, pour son aide très précieuse, sa patience, sa compréhension, ainsi que ses conseils, recommandations et remarques constructives qui ont permis le bon déroulement des travaux et l'aboutissement de cette thèse.

Je tiens à remercier Madame N. Belhaneche professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider ce jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes anciens professeurs Madame Z. Bendjama, Mesdemoiselles F. Bentahar et A. Bensmaili de l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene (USTHB) de Bab Ezzouar, Monsieur S.E. Chitour de l'Ecole Nationale Polytechnique, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, et particulièrement Mesdemoiselles Ali Oumessad et Hank, Messieurs, Chergui et Djernine.

Ma profonde gratitude au professeur A. Amrane du laboratoire Rennais de Chimie et d'Ingénierie des Procédés (LARCIP) de l'Université de Rennes 1, pour sa disponibilité jamais mise à défaut. Les discussions au cours de la progression du travail m'ont permis d'enrichir mes connaissances.

Je remercie le professeur Bernard Chauffer Du laboratoire des Procédés de Séparation (LPS) de l'Université de Rennes 1 de son accueil et pour sa gentillesse que j'ai découvert sur le tard.

Je remercie C. Couriol et F. Fourcade, Jean Luc et tous les autres chercheurs pour la compréhension et la gentillesse qu'ils m'ont témoignées.

ملخص

محتوى هذا البحث يتمثل في دراسة إزالة محلول الفينول عن طريق الامتزاز البيولوجي وذلك بجمع بين الامتزاز السطحي و التحلل.

ثلاث تقنيات استعملت بهدف إزالة الفينول

- تقنية الامتزاز السطحي بشكل مستمر مع إيجاد النموذج المناسب للنتائج التجريبية في مختلف (بسودمونات ايروجينوزا) درج تقنية التحلل البيولوجي من طرف بكتيريا (الشروط التجريبية باحثين عن امثل هذه الشروط (تركيز ملوث و التهوية , الحرارة
- بشكل مستمر (الامتزاز البيولوجي) التحلل-تقنية الامتزاز السطحي
- يبين النتائج المتعلقة بكمية الممتزجة سطحيا أو المزالة ما يلي
- تفوق تقنية الامتصاص البيولوجي على الامتزاز السطحي -
- التوابت الحركية للتقنيتين حسب نموذج -
- كانت لها نفس المقدار وهذا يستلزم حتما استعمالها معا -توماس -

مفاتيح: الامتزاز السطحي، الامتصاص، *Pseudomonas aeruginosa*, الامتزاز البيولوجي، الفينول

Résumé :

La présente recherche consiste en l'élimination du phénol en solution aqueuse par une « Biosorption », combinaison d'une adsorption et d'une dégradation.

Trois techniques d'élimination du phénol ont été envisagées :

- 1 Une adsorption en continu, avec une modélisation et une simulation des données expérimentales
- 2 Une biodégradation en batch par des bactéries « *Pseudomonas aeruginosa* » dans différentes conditions opératoires (température, concentration, aération).
- 3 Une adsorption-dégradation « Biosorption » en continu.

Concernant la quantité adsorbée et/ou éliminée, les résultats montrent, la supériorité de la Biosorption sur l'adsorption. Les constantes cinétiques des deux processus, calculées selon le modèle de Thomas, sont de même ordre de grandeur. Ceci implique à priori la simultanéité des deux mécanismes.

Mots clés : adsorption, biodégradation, Biosorption, charbon actif, phénol, *Pseudomonas aeruginosa*.

Abstract:

The present research consists of the elimination of phenol in aqueous solution by a "Biosorption", combination of an adsorption and degradation

Three techniques of elimination of phenol were considered:

- 1 A continuous adsorption with a modelling and a simulation of the experimental data
- 2 A batch biological degradation by bacteria "*Pseudomonas aeruginosa*" under various operating conditions (temperature, concentration, aeration).
- 3 A continuous adsorption-degradation "Biosorption".

The results show that concerning the quantity adsorbed and/or eliminated the superiority of Biosorption on adsorption. The kinetic constants of the two processes, calculated according to the model of Thomas, are of the same order of magnitude. This implies in principle, the simultaneity of the two mechanisms.

Keywords: adsorption, biodegradation, Biosorption activated carbon, phenol, *Pseudomonas aeruginosa*.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-1/ Introduction	04
I-2/ Adsorption	06
CHAPITRE II : ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF	
II-1/ Introduction	
II-2/ Adsorption en batch	12
- II-2-1 - La diffusion dans les micropores	13
- II-2-2 - la diffusion dans les macropores	14
- II-2-3- la diffusion simultanée	14
II-3/ Adsorption en continu	15
- II-3-1- La méthode mathématique	16
- II-3-2- La méthode de la Zone de Transfert de Matière	16
II-3-2-1- La capacité fractionnaire (F)	17
II-3-2-2-La hauteur de la zone de transfert de matière (H_Z)	18
II-3-2-3- Vitesse de déplacement de la ZTM (U_Z)	19
II-3-2-4- Nombre d'unité de transfert (N_Z)	19
II-3-2-5-Quantités d'adsorbât éliminées au point de percée, X_P et X_P/m	20
II-4/ Matériels et Méthodes	20
- II-4-1- Adsorption en batch	21
- II-4-2- Adsorption dynamique	21
II-5/ Résultats et Discussion	22
- II-5-1- Etude en « batch »	22
- II-5-2- Etude en continu	25
- II-5-3 - Interprétations et discussions	37
- II-5-4 - Modélisation des paramètres opératoires	39
- II-5-5- Simulation des courbes de percée	41

II-5-5-1 - Modèle de Bohart-Adams	42
II-5-5-2- Modèle de Garg-Ruthven	42
II-5-5-3 - Modèle de diffusion de la surface homogène	45
- II- 5-6- Résultats de la simulation	48

Chapitre III : BIODEGRADATION DU PHENOL PAR PSEUDOMONAS AERUGINOSA « ÉTUDE EN BATCH »

III-1/ Introduction	57
III-2/Les mécanismes de la biodégradation	58
- III-2-1- En Aérobiose	58
- III-2-2 - En anaérobiose	62
III-3/ Modélisation de la croissance bactérienne	62
- III-3-1- généralités sur les bactéries	62
- III-3-2- Modélisation	63
• III-3-2-1 Modèle de Monod	64
• III-3-2-2-Modèle de Haldane	65
- III-3-3- Détermination de K_S , μ_{max} et K_i	65
- III- 3- 4- la cinétique de biodégradation du phénol	66
- III-3-5- Les Conditions physico-chimiques de croissance	67
III-4/ Matériels et méthodes	
- III-4-1- L'inoculum	68
- III-4-2- Milieu de culture et croissance bactérienne	68
- III-4-3- Mesure de la biomasse microbienne	68
- III-4-4- Détermination de la concentration résiduelle du phénol	69
III-5/Résultats et discussions	70
- III-5-1- Influence de la composition du milieu	70
- III-5-2-Influence de l'aération	70
- III-5-3-Influence de la température	73
- III-5-4-Influence de la concentration initiale du phénol	76
III-6/ Modélisation des résultats expérimentaux	82

CHAPITRE IV : BIOSORPTION DU PHENOL EN « CONTINU »

- IV-1/ Introduction	85
- IV-2/ Détermination des constantes de vitesse de la biosorption et de l'adsorption	85
- IV-3/Méthodologie	86
- IV-4/Résultats et discussion	88
- IV-5- Exploitation mathématique et modélisation	94
CONCLUSION	97
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	99
ANNEXE 01	108
ANNEXE 02	110
ANNEXE 03	112

Nomenclature

- **B** : coefficient de Langmuir [m^3/mol], concentration cellulaire (g/l) ou (mol/l)
- **Bi** : nombre de Biot
- **C** ; **C_S** ; **C₀** ; **C_e** : Concentrations de la phase aqueuse ; à la surface de la particule ; initiale ; à l'équilibre (mg/l) ou (mol/l)
- **d** : diamètre de la particule (m)
- **D** ; **D_m** ; **D_M** : coefficients de diffusivité ; dans les micropores, dans les macropores, (m^2/s)
- **D_L** : coefficient de diffusion longitudinale (m^2/s)
- **F** : capacité fractionnaire (-)
- **H_L** : Hauteur du lit (cm)
- **H_Z** : hauteur de la zone de transfert de matière (cm)
- **J** : flux de transfert de matière, ($\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$)
- **k** ; **k'** : constante cinétique d'adsorption; constante cinétique de désorption. (l/mg.s) ;(l/s)
- **k_F** : constante de Freundlich , ($\text{mg}/\text{g})/(\text{mg}/\text{l})^{1/n}$)
- **K_i** : la constante d'inhibition. (mg/l)
- **k_L** : Coefficient partiel de transfert de matière (m/h) dans la phase liquide ou coefficient de Langmuir
- **K_S** : concentration pour laquelle le taux de croissance prend la moitié de sa valeur maximale, $K_S = \mu_{\text{max}}/2$. (mg/l)
- **k_{Th}** : constante cinétique de Thomas (ml/min.mg)
- **m** : masse d'adsorbant (g)
- **N_Z** : Nombre d'unité de transfert (NUT) (-)
- **p**, **p_s** : pressions partielle et de vapeur saturante (Atm)
- **P_e** : nombre de Peclet (-)
- **q**, **q₀** ; **q⁻** ; **q_s** ; **q_e** ; **q_{max}** : concentration de la phase solide ; initiale ; moyenne ; à la surface, en équilibre. (mg/g), (mol/g), (mol/l)
- **Q** : débit volumique (l/h)
- **r**, **R** : distance radiale : micropore, macropore (m)
- **r_p**, **d_p** : rayon et diamètre de la particule (m)
- **S** : Concentrations du substrat (g/l) ou (mol/l)
- **t_E** : temps de fonctionnement au point de percée (h)
- **t_f** : temps de formation de la ZTM (h)
- **t_L** : temps nécessaire à la ZTM pour parcourir H_L (h)
- **t_p** : temps de fonctionnement au point de percée (h)
- **T** : temps de génération (nombre d'unités de temps s'écoulant entre deux dédoublements du nombre de cellules)(h^{-1}).
- **U_Z** : vitesse de déplacement de la ZTM (m/h)
- **v** : vitesse linéaire de la phase liquide (m/s)
- **V** : Volume (l)
- **V_E** : Volume épuré au point d'épuisement (l)

- V_p : Volume épuré au point de percée (l)
- X, X_p, X_E : quantité de soluté adsorbée (mg) ; (mg/h)
- Z : distance axiale de transfert (m).

Notation Latine

- $\alpha, \beta, \gamma, \lambda$: constantes (-).
- ϵ : porosité du lit d'adsorbant (-).
- μ : taux de croissance (l/h).
- τ, ξ : Constantes de Bohart-Adams.

L'eau, défi du troisième millénaire et source de problèmes

La planète a la bouche sèche. Sur Terre, plus d'un habitant sur six n'a pas la chance de profiter de l'eau courante, selon un rapport de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et du Fonds des Nations Unies pour l'Enfance (UNICEF).

Pis, aujourd'hui, 1,2 milliard d'êtres humains n'ont pas accès à l'eau potable. En 2050, ils seront deux fois plus nombreux.

L'eau pourrait devenir, un bien plus précieux que le pétrole. L'or bleu pourrait alors se transformer en pomme de discorde à l'échelle planétaire.

Au XXI^e siècle, l'eau sera la première cause des tensions internationales. Actuellement, les contentieux sur les ressources en eau sont nombreux dans le monde, notamment au Nord et au Sud de l'Afrique, en Amérique centrale et au Proche-Orient. Avec l'essor démographique et l'accroissement des besoins en eau, les problèmes risquent de se compliquer. Le Tigre et l'Euphrate sont considérés comme une poudrière. La Turquie sans doute l'Etat le plus puissant de la région, pourrait consolider ses intérêts au détriment de l'Irak et de la Syrie.

*La coopération contre la guerre de l'or bleu. Il faut y croire, car au XXI^e siècle, l'eau vaudra cher, très cher... Et contrairement aux épices ou aux métaux précieux, on ne pourra jamais se priver de cette richesse (**François Cardona**, *El Watan* : 02/09/200).*

Introduction Générale

La civilisation moderne améliore considérablement la qualité de la vie, mais malheureusement elle est accompagnée par des rejets de toutes sortes, de toutes formes, et de plus en plus nocifs.

La pollution est partout, qu'il s'agit de l'air, de l'eau ou du sol. Leurs qualités varient inversement avec le bien être de la population. Et une des préoccupations majeures de l'humanité est la lutte contre la pollution à l'égard des nuisances notables engendrées par cette dernière sur l'environnement. Des recherches en vue d'éliminer ou de diminuer la pollution ont été entreprises avec succès dans tous les domaines. Mais la charge polluante de la terre ne diminuera pas si le mode vie ne change pas, et tant qu'on n'apprendra pas à vivre autrement, dans une nouvelle société, une société de recyclage, d'économie et de savoir-vivre.

Des mesures drastiques doivent être prises concernant la pollution en général, sous toutes ses formes, de l'eau en particulier, élément vital que déjà des nations se disputent, par une utilisation rationnelle, économique et contre les rejets systématiques des eaux usées et polluées avant leurs traitements, alors que l'efficacité des traitements, quel que soit le degré de pollution n'est plus à démontrer.

La récupération de l'eau revêt une importance considérable. Parmi les moyens mis en œuvre dans cette optique, différents procédés de traitement ont été élaborés durant ce dernier siècle, pour pallier à une pollution de plus en plus envahissante, l'une d'entre elles est l'adsorption sur charbon actif.

Les opérations d'adsorption exploitent la capacité que possèdent certains solides à concentrer des substances spécifiques à leur surface, de cette manière un ou plusieurs constituants d'une des phases liquide ou gazeuse peuvent être séparés des autres constituants. C'est cette propriété qui est exploitée par l'introduction de l'adsorption dans le domaine de la dépollution ou purification.

Dans le cadre de la présente thèse, nous nous intéresserons à l'utilisation d'un charbon actif en tant qu'adsorbant et support de bactéries dans le cadre de l'élimination du phénol, polluant de l'eau, par adsorption- dégradation

La méthodologie et les différentes étapes suivies sont :

- *La mise en œuvre d'un procédé d'adsorption en lit fixe suivie de la modélisation des paramètres de fonctionnement et la simulation des résultats expérimentaux avec des modèles connus.*

- *En vue de la mise en œuvre d'un filtre permanent, la régénération de l'adsorbant se fera in situ, la méthode utilisée est la fixation de bactéries sur le charbon actif en grains qui dégraderaient le phénol adsorbé.*
- *Auparavant, nous déterminerons la capacité de dégradation de la bactérie sélectionnée 'Pseudomonas aeruginosa' en fonction des conditions opératoires.*
- *Et enfin la mise en œuvre du filtre de «Biosorption = Adsorption-Biodégradation».*

Nous déterminerons différentes caractéristiques et leurs évolutions en fonction des conditions opératoires.

CHAPITRE - I -

Etude bibliographique

I-1- INTRODUCTION

Les phénols sont des antiseptiques puissants, mais le grand intérêt de la plupart des phénols naturels ou synthétiques réside dans leurs emplois comme intermédiaires de synthèse : parfums, colorants, produits pharmaceutiques et phytosanitaires, fibres synthétiques, résines thermodurcissables, etc....

Le point de départ de fabrication des phénols est un hydrocarbure aromatique. Historiquement, le phénol a été préparé industriellement à partir du benzène par une nitration, une sulfonation, une chloration suivie d'une hydrolyse.

La méthode actuelle, plus avantageuse porte le nom de procédé de Hock [1].

Les matières premières, le benzène et le propylène réagissent en présence d'un catalyseur (H_3PO_4) pour produire du cumène : $C_6H_5-CH(CH_3)_2$. Ce dernier est oxydé par l'air en hydroperoxyde $C_6H_5-C(CH_3)_2OOH$ et décomposé ensuite par chauffage en présence d'un catalyseur acide, en phénol et en acétone. On valorise ainsi simultanément deux hydrocarbures.

Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons.

Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures. L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires, paralysie qui peut entraîner la mort.

L'intoxication par le phénol se manifeste par des symptômes tels que maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, troubles cardiaques, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, et parfois convulsions[2].

Concernant les végétaux, nous avons une perturbation de la perméabilité et une inhibition de la croissance. Dans le sol, il subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité.

En milieu aquatique, le phénol est très toxique à cause de sa solubilité et de sa capacité de rétention par les êtres vivants.

Dans l'air, les vapeurs de phénol forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Il s'oxyde à l'air, et ce processus est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique [3].

Les principales industries génératrices de la pollution par les phénols sont : chimiques, pétrochimiques, et les utilisatrices de phénols comme intermédiaires de synthèse.

Les phénols sont considérés comme des polluants à traiter en priorité à cause de leurs toxicités avérées même à faibles concentrations. Et à cause de cette toxicité différents phénols ont été classés comme polluants prioritaires par US EPA (United States of Environmental Protection Agency) [4]

De même que l'Union Européenne a limité la concentration maximale tolérée pour les eaux de boisson à 0,5 µg/l (directive 80/778/EC) [5]

Quelles soient potables, domestiques ou industrielles, les procédés de traitements des eaux existent et sont variés. Dans le cas de la réduction ou de l'élimination de la pollution on peut en citer: la coagulation, la sédimentation, la filtration, l'adsorption, la séparation par membrane, l'oxydation, la dégradation biologique, etc. [6- 14].

Une étude bibliographique traitant succinctement de quelques différentes techniques employées dans le traitement de la pollution organique est présentée dans ce contexte :

- Les procédés d'oxydation avancés (POA) en phase aqueuse ont été largement étudiés, basés essentiellement sur l'interaction et l'activité du radical hydroxyle dans le mécanisme de destruction du polluant cible. Les POA utilisent seuls ou en combinaison les produits suivants (O_3 , O_3/H_2O_2 , UV, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$, Fe^{2+}/H_2O_2) et la photocatalyse.

- O_3 : deux mécanismes d'action possibles, la voie directe c'est-à-dire que l'ozone réagit avec le polluant incriminé ou alors la voie radicalaire et dans ce cas le processus dépend des radicaux libres générés [15-17].

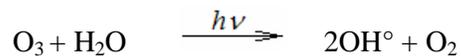
- O_3/H_2O_2 : dans ce système les radicaux hydroxyles sont générés par un mécanisme de réaction en chaîne par interaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [18-20].

La réaction globale est : $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2OH^\circ + 3O_2$

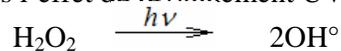
L'efficacité du processus peut être améliorée par addition de radiations UV.

- UV : Cette méthode est basée sur l'apport d'énergie suffisante par rayonnement aux entités chimiques pour les faire passer à des états d'excitation favorisant les réactions [21].

- UV/ O_3 : L'énergie du rayonnement UV agit sur l'ozone selon la réaction globale [22,23] :



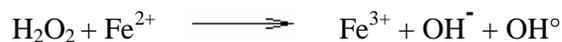
- UV/ H_2O_2 : sous l'effet du rayonnement UV, le peroxyde d'hydrogène se décompose :



- $O_3/UV/H_2O_2$: C'est la combinaison qui donne les meilleurs résultats. C'est une méthode très agressive qui permet la minéralisation rapide et complète des polluants. On la considère comme le traitement le plus efficace pour les effluents hautement pollués [24].

- Le réactif de Fenton : Cette méthode consiste en la génération de radicaux hydroxyles au moyen de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer (II) [25-27].

La réaction globale pour la production des OH° en milieu acide est :



- La photocatalyse : L'interaction entre un semi-conducteur et le rayonnement UV produit des électrons à partir de la surface de ce dernier. La surface du matériau (déficit électronique) réagit avec l'eau et les composés organiques. Dans un premier temps, des réactions réductrices sont responsables de la destruction du composé organique, vient après la production de radicaux hydroxyles qui à leur tour réagissent avec le composé organique. Le semi-conducteur le plus communément utilisé dans la photocatalyse est le dioxyde de titane TiO₂ [28].

Afin de diminuer l'impact des métabolites générés par l'utilisation de produits chimiques pour annihiler cette pollution, d'autres techniques ont été envisagées telle que par exemple : la floculation – sédimentation ou la floculation – filtration : de la bentonite modifiée est injectée dans un réacteur. Il en résulte un phénomène d'adsorption avec formation de floccs qui sont éliminés ultérieurement par sédimentation ou filtration [29,30].

Une autre technique d'élimination fiable est l'adsorption. Indifférente à la pollution, quelle soit minérale ou organique, l'adsorption donne des résultats probants

I-2- ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène qui a toujours intéressé les scientifiques et utilisé depuis fort longtemps par les hommes. Le tableau I-1 résume l'historique de l'adsorption du point de vue pratique et théorique.

Tableau I-1 : *chronologie de l'application de l'adsorption*

<i>Date</i>	<i>Utilisateurs</i>	<i>Evènement</i>
3750 AJC	<i>Egyptiens, sumériens</i>	• <i>Utilisation du charbon dans la réduction du zinc, cuivre..., dans la fabrication du cuivre</i>
1550 AJC	<i>Egyptiens</i>	• <i>Utilisation de charbon dans l'adsorption des mauvaises odeurs dans les procédés de momification.</i>
450 AJC	<i>Phéniciens</i>	• <i>Première application du charbon dans le traitement de l'eau de boisson.</i>
157	<i>Claudius</i>	• <i>Utilisation du charbon en poudre dans le traitement des plaies.</i>
1777	<i>Galien</i>	• <i>Première expérience d'adsorption de gaz [31].</i>
1794	<i>Fontana</i>	• <i>Utilisation du charbon dans l'industrie sucrière comme agent décolorant de sirop de sucre</i>
1814	<i>De Saussure</i>	• <i>Etude systématique de l'adsorption de gaz par diverses substances poreuses [32].</i>
1901	<i>Van Ostreyko</i>	• <i>Développement industriel de la fabrication et de l'utilisation du charbon actif [33].</i>
1915	<i>Zelinsky</i>	• <i>Le premier à suggérer d'utiliser le charbon actif dans les masques à gaz (1914-1918) [34].</i>

Dés le début du siècle, l'adsorption du point de vue scientifique se développe. Son utilisation ne se fait plus de manière instinctive mais compréhensive et les fondements théoriques de l'adsorption furent posés. Les travaux des premiers auteurs à avoir étudié l'adsorption sont résumés dans le tableau N°I-2

Tableau I-2 : Quelques uns des pionniers de la théorie de l'adsorption

Dates	Noms	Evénement
1888	Von Bemmeler Boedocker	• L'équation empirique connue sous le nom de <i>Freundlich</i> , fut en premier lieu proposée par Von Bemmeler. Mais c'est <i>Freundlich</i> qui la popularisa [35].
1911	<i>Freundlich</i> Zsigmondy	• Découverte du phénomène de la condensation capillaire décrit par Kelvin [36].
1914	Eucken-Polanyi	• Théorie du potentiel d'adsorption [37].
1918	Langmuir	• Le premier à avoir introduit un concept clair de l'adsorption en monocouche. Ces travaux dans le domaine de la chimie des surfaces lui ont valu un prix Nobel en 1932 [38].
1938	Brunauer, Emmett, Teller (BET)	• Contribuèrent au développement de l'adsorption en multicouches [39].
1946	Dubinin- Radushkevitch	• Proposèrent la théorie du remplissage des micropores (<i>theory of volume filling of micropores TVFM</i>) [40].

Un nombre impressionnant de mécanismes ou de processus qu'ils soient physiques ou/et chimiques se déroulent à l'interface de deux phases. Si les phases mises en présence sont « gaz- solide » ou « liquide- solide », on parlera alors d'*adsorption*.

L'adsorption est un phénomène qui permet à deux systèmes, si leurs potentiels ne sont pas égaux de s'équilibrer par un échange de soluté.

Si le processus se déroule à température constante, on a alors le concept fondamental de l'adsorption qui est *l'isotherme d'adsorption*, terme introduit pour la première fois en 1928 par Gibbs [41].

De nos jours l'adsorption est utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et à un degré moindre du sol. Elle utilise des adsorbants aussi divers que variés qui adsorbent pratiquement aussi bien les polluants organiques, minéraux que les autres. C'est d'ailleurs cette faculté qui a permis à l'adsorption de s'imposer dans le monde de l'industrie et du traitement jusqu'à nos jours.

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls ceux ayant une surface spécifique de plus de 500m²/g (surface développée par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels les plus couramment utilisés sont regroupés dans le tableau N° I-3.

Tableau I-3 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants [42]

Adsorbants	Nature	Surf spécif (m ² /g)	Masse vol.app. (kg/m ³)	Utilisation
Charbons actifs	Végétale, animale	400 à	300 à 600	Tous traitements
Zéolites	aluminosilicates	500 à 800	600 à 750	Petites molécules
Gels de silice	silice	600 à 800	700 à 800	Composés polaires
Alumines activées	Trihydrates d'alumine	200 à 400	800 à 950	Séchage
Adsorbants polymères	plastiques	100 à 700	400 à 700	Composés organiques

Remarque : fondamentalement, les pores des charbons actifs sont classés selon l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (The International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC) dans trois groupes, micropores (pores < 2 nm), mésopores (2-50 nm) et macropores (>50 nm) [43].

- **Procédés de fabrication**

Les charbons actifs sont historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé, mais qui est toujours d'actualité. Ils sont issus de diverses origines (houille, lignite, anthracite, schistes bitumeux, noix de coco, tourbe, bois, et de divers résidus carbonés tels que le marc de café, les noyaux d'olives, de cerises, de dattes...) et sont préparés par des procédés très élaborés. Sous l'effet de ce traitement, il ne subsiste de la matière de base que le squelette carboné et le matériau a acquis une très grande porosité, en présentant en outre une grande diversité dans la taille et la structure des pores. La fabrication du charbon actif n'est pas une technologie nouvelle, puisque dès le début du XX^e siècle, Von Ostreyko (1901) en pose les fondements de sa fabrication, [44- 47].

A ne pas en douter, la fabrication de charbon actif en fait un produit relativement coûteux, et pour des raisons économiques, on s'intéresse de plus en plus à la fabrication de charbon à partir de résidus pourvu qu'ils soient carbonés mais surtout on a intérêt à le régénérer. Le but de l'opération est d'éliminer les composés adsorbés, parmi les méthodes de régénération on peut en citer [48] :

- *A la vapeur* : utilisée pour la désorption des produits volatils, il s'agit de déboucher les pores des grains du charbon et de le désinfecter dans le cas d'une contamination.
- *Thermique* : on pyrolyse le charbon actif sous atmosphère contrôlée dans le cas de composés récalcitrants.

L'émergence d'une industrie forte de fabrication de charbon actif et à la possibilité de réutilisation après régénération ont permis à l'adsorption, ces dernières années, de prendre une place de plus en plus importante dans le domaine du traitement de l'eau.

En Afrique, l'utilisation de cette technique dont la réalisation et la mise en œuvre sont très simples, rendent possible la récupération d'importantes quantités d'eau, quand on sait que le XXI^{ème} siècle est celui de l'eau.

Encore d'actualité, deux procédés se disputent le leadership de fabrication avec les avantages et les inconvénients qui leur sont liés.

- *Le procédé physique*, est une carbonisation d'un précurseur carboné sous atmosphère contrôlée de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone. Sous l'effet conjugué du gaz et de la température la matrice carbonée va être complètement criblée et l'adsorbant résultant possédera une grande surface spécifique avec une multitude de pores de différents diamètres.
- *Le procédé chimique*, consiste en une attaque chimique toujours d'un précurseur carboné par des agents activants (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $NaOH$, $HCl...$) suivie par une carbonisation à une température moins élevée que pour la première technique. Les agents activants vont attaquer la matière carbonée, promouvoir des liaisons, rigidifier la matrice carbonée, empêcher la contraction du volume lors de la carbonisation et favoriser le développement des pores dans la structure. La technique de fabrication étant moins brutale, le rendement en charbon actif est supérieur [49]

Un schéma simplifié de fabrication du charbon actif est présenté dans le tableau I- 4 :

Tableau I- 4 : Préparation du charbon actif selon Martin et Laffort [50]

<i>Procédé physique</i>		<i>Procédé chimique</i>	
<i>Opérations</i>	<i>Quantités (kg)</i>	<i>Opérations</i>	<i>Quantités (kg)</i>
<i>Matière première</i>	1000	<i>Matière première</i>	1000
↓		↓	
<i>Carbonisation : 500 -600°C ; (5- 6 h)</i>		<i>Agents chimiques : ZnCl₂, KOH, H₂SO₄, H₃PO₄</i>	
↓		<i>Carbonisation, Activation</i>	
<i>Matière Carbonisée</i>	250	<i>400-600°C ; (1-3h)</i>	
↓		↓	
<i>vapeur d'eau+CO₂ Activation : 800-1000°C (24 -72h)</i>			
↓			
<i>Charbon actif</i>	100	<i>Charbon actif</i>	400

CHAPITRE - II -

Adsorption sur charbon actif

II-1- INTRODUCTION

Afin de maîtriser le processus d'adsorption en colonne, une étude du principe de fonctionnement, une compréhension du phénomène ainsi que l'élaboration d'un modèle permettant de suivre l'évolution des différents paramètres en fonction des conditions opératoires seront entrepris.

L'adsorption en colonne est une opération de traitement d'effluents liquide ou gazeux. Elle permet de suivre en temps réel l'évolution du traitement, de travailler en continu sans arrêter le traitement, de pouvoir en jouant sur les conditions opératoires, faire varier les caractéristiques de fonctionnement du filtre, et enfin de pouvoir régénérer l'adsorbant à sa saturation, contrairement aux essais en batch, qui utilisent généralement du charbon actif en poudre, non récupérable et générant beaucoup de boues toxiques.

Des informations appropriées au sujet des équilibres d'adsorption sont généralement une condition essentielle pour l'analyse et le dimensionnement des procédés de séparation par adsorption. Il est utile de faire la distinction entre l'adsorption physique qui fait intervenir de faibles forces intermoléculaires et l'adsorption chimique qui elle par contre entraîne la formation d'une liaison chimique entre le soluté et la surface de l'adsorbant.

Pour l'adsorption physique, les modèles de Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmet–Teller (BET), sont les plus fréquemment utilisés. Ils décrivent les équilibres non linéaires entre la quantité adsorbée et la concentration résiduelle en solution à une température constante.

L'équation théorique (B E T) pour l'adsorption en multicouches en phase liquide s'écrit :

$$q_{eq} = \frac{b Q_0 C_{eq}}{(C_s - C_{eq})[1 + (b - 1)(C_{eq}/C_s)]} \quad (II-1)$$

- Selon que l'adsorption se fait en mono ou en polycouches, dépendant du système, Les chercheurs Brunauer–Emmet–Teller ont classé les différentes isothermes d'adsorption physique en cinq (5) types à savoir :

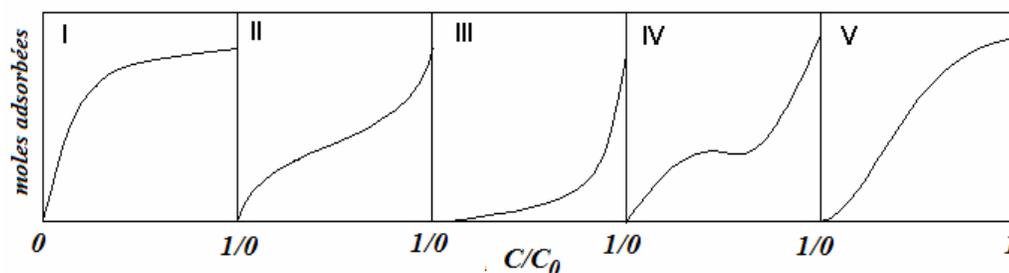


Fig. II-1 : Classification des isothermes d'adsorption selon B E T

Quand les dimensions des pores sont comparables à celles des molécules adsorbées l'isotherme est de type **I**. Occasionnellement, si nous avons interaction entre les molécules adsorbées, alors l'isotherme est de type **V**.

Une isotherme de type **IV** suggère la présence de macropores comparativement à la taille des molécules à adsorber et à la formation de couches sur la surface externe ou encore sur les parois des pores. Les isothermes de types **II** et **III** sont observées dans le cas d'adsorbants possédant une large distribution des pores. En général, l'adsorption évolue de la monocouche vers les polycouches pour se terminer finalement par la condensation.

II-2- ADSORPTION EN BATCH:

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Il est donc logique de considérer le processus d'adsorption comme un phénomène de diffusion, et en accord avec la première loi de Fick, le flux de diffusion va s'écrire :

$$J = -D.\partial C/\partial z \quad (II-2)$$

Mais le mécanisme d'adsorption qui est très complexe peut se faire de différentes façons dépendantes des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et à la diffusion dans les pores.

Ce phénomène se déroule en général en trois étapes :

1. Le transport du soluté du milieu vers l'adsorbant et la diffusion à travers la couche limite.
2. La diffusion à la surface de la particule
3. La diffusion à l'intérieur de la particule.

Chacune des étapes est décrite par son propre système d'équations. Il existe donc plusieurs résistances distinctes qui limitent la vitesse d'adsorption et sans compréhension du mécanisme, il est pratiquement impossible de savoir qui la contrôle.

La première étape passée, le mécanisme d'adsorption change selon la porosité de l'adsorbant.

Dans le cas de faible porosité, diamètre de pores équivalent à celui des molécules à adsorber, l'adsorption est régie surtout par les forces de Van der Waals. On parlera d'adsorption de surface ou encore de «*DIFFUSION DANS LES MICROPORES* ». Par contre, si l'adsorbant présente des dimensions de pores nettement supérieures, on parlera alors de «*DIFFUSION DANS LES MACROPORES* ».

La vitesse globale du processus est toujours contrôlée par la résistance diffusionnelle plutôt que par la cinétique intrinsèque de l'adsorption.

En général, la résistance globale associée est la résistance des deux à laquelle il faut ajouter celle liée au transport à travers la couche limite entourant la particule [51].

II-2-1 / La diffusion dans les micropores.

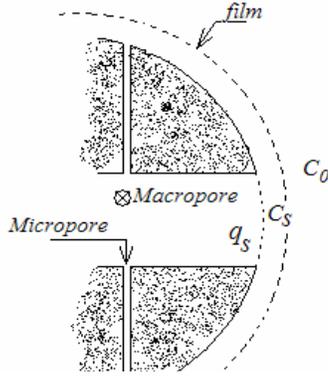


Fig. II-2 : Schéma d'une coupe d'un grain d'adsorbant

Considérons un grain d'adsorbant dont la surface externe est en contact avec un soluté. En assimilant notre grain à une sphère, le transfert du soluté de la phase liquide vers le solide, à travers le film entourant la particule, peut être décrit dans le cas où l'adsorbant présente des pores de dimensions équivalentes à celles de l'adsorbât, par une équation de diffusion en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r_m^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D_m \frac{\partial q}{\partial r}) = D_m \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (II-3)$$

Où D_m (constant) est le coefficient de diffusion dans les micropores et $q(r, t)$ la concentration dans la phase adsorbée. Si la quantité adsorbée est faible par rapport à la quantité totale introduite dans le système, alors cette équation admet comme solution avec les conditions initiales et aux limites appropriées :

$$q(r, 0) = q_s, \quad q(r, t) = q_0, \quad \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0.$$

$$\frac{\bar{q} - q_s}{q_0 - q_s} = \frac{X_t}{X_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_m t}{r_m^2}\right) \quad (II-4)$$

La concentration moyenne à travers la particule définie par : $\bar{q} = \frac{3}{r_m^3} \int_0^{r_c} q r^2 dr$ (II-5)

Le rapport $(\bar{q} - q)/(q_0 - q_s)$ représente la concentration fractionnaire de la phase solide. Pour des valeurs de temps élevées, la solution converge rapidement. Au delà de

$$70\%, \text{ l'équation devient : } \frac{X_t}{X_\infty} \approx 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_m t}{r_m^2}\right) \quad (II-6)$$

Par contre pour les faibles temps, la solution trouvée précédemment converge plutôt

$$\text{vers } \frac{X_t}{X_\infty} = \left[\frac{6 D_m t}{r_m^2} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc}\left(\frac{nr}{\sqrt{D_m t}}\right) \right] - 3 \frac{D_m t}{r_m^2} \quad (II-7)$$

Qui pour $q_t/q_\infty < 0,3$ se réduit à :
$$\frac{X_t}{X_\infty} \approx \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{D_m t}{r_m^2} \right]^{1/2} \quad (II-8)$$

II-2-2 – la diffusion dans les macropores

Une forme appropriée de l'équation de diffusion dans le cas où les dimensions des grains sont largement supérieures à celles des espèces adsorbées, peut être obtenue par un bilan de matière différentiel pour des éléments sphériques :

$$(1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon D_M \left(\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right) \quad (II-9)$$

Si de plus l'isotherme d'adsorption est linéaire, ($q^* = KC$) alors l'équation précédente

devient après réarrangement :
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_M}{\varepsilon + (1-\varepsilon)K} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right) \quad (II-10)$$

Equation déjà résolue, il s'agit simplement de remplacer D_M par la diffusivité effective $D_E = \varepsilon D_M / [\varepsilon + (1-\varepsilon)K]$. Les conditions initiales et aux limites sont :

$$\begin{aligned} C(R,0) &= C_0, & q(R,0) &= q_0, \\ C(R_M,t) &= C_S, & q(R_M,t) &= q_S, \text{ et } \left(\frac{\partial C}{\partial R} \right)_{R=0} = \left(\frac{\partial q}{\partial R} \right)_{R=0} = 0 \end{aligned}$$

La solution est par conséquent identique à celle trouvée précédemment, il suffit de remplacer seulement (D_m/r_m^2) par $(D_M/R_M^2)/[1 + (1-\varepsilon)K/\varepsilon]$.

II-2-3- la diffusion simultanée.

Soit un lit de particules sphériques dont les dimensions de pores sont quelconques. La hauteur du lit est supposée largement supérieure au diamètre des particules, de façon à ce que la concentration reste inchangée à la surface de la particule. On suppose que l'équilibre est atteint entre les phases adsorbée et fluide. De plus, on suppose que cet équilibre est régi par une relation linéaire de la forme $q^* = KC$.

Alors le mécanisme de transfert est décrit par le système d'équations pour la diffusion simultanée :

- A la surface du grain :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r_m^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_m \frac{\partial q}{\partial r} \right) \text{ avec } \frac{\partial q}{\partial r}(0,t) = 0, \quad q(r,t) = KC(z,t)$$

- Dans le grain :

$$D_M \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \text{ avec } \frac{\partial C}{\partial z}(0, t) = 0, C(H, t) = C(t), q(r, 0) = KC(z, 0) = 0$$

La résolution d'un tel système est extrêmement compliquée et nécessite des outils mathématiques appropriés. C'est pour cela que divers auteurs ont proposé des modèles permettant d'approcher la solution plus simplement ou alors carrément de traiter le problème autrement [52-55].

II-3- ADSORPTION EN CONTINU.

Il s'agit d'étudier maintenant le phénomène d'adsorption non plus dans un cas statique, c'est à dire, le cas où l'adsorbant est mis en contact avec un adsorbât de concentration connue, mais où l'adsorbant est en contact avec une phase liquide de concentration connue circulant à travers le lit d'adsorbant.

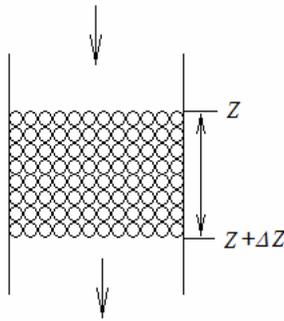


Fig.II-3 : Lit d'adsorbant à garnissage supposé

Pour décrire l'adsorption du soluté on utilise des relations de transfert entre les phases mobile (liquide) et solide (fixe). Pour cela le profil de la concentration dans les deux phases doit être connu en fonction du temps et de l'espace. Une description mathématique permet d'écrire sous forme d'équations les différentes étapes se déroulant lors du processus. Trois approches sont possibles :

1. **La méthode stochastique** : le phénomène qui se déroule dans la colonne d'adsorption est considéré comme aléatoire, l'évolution de la concentration dans les deux phases ne suit aucune règle définie, et l'étude doit donc faire l'objet d'une analyse statistique.
2. **La méthode mathématique** : On estime dans ce cas que le mécanisme d'adsorption est le résultat de différentes étapes qui interviennent dans le processus. Ces étapes sont décrites par des équations différentielles aux dérivées partielles issues des différents bilans de matière comme déjà vu précédemment.
3. **La méthode de la Zone de Transfert de Matière (ZTM)** : Contrairement à la méthode précédente, cette méthode utilise le concept de l'étage théorique qui ne tient compte que de l'étape prépondérante dans le transfert.

II-3-1- La méthode mathématique

Dans un système idéal, où il n'y a pas de résistance au transfert de masse, la concentration de sortie a le même profil que la concentration d'entrée simplement elle est décalée dans le temps.

En réalité la concentration de sortie appelée communément «*courbe de percée*», est différente à cause de l'effet combiné de la dispersion axiale et de la résistance au transfert de matière. La mesure de ce temps de retard apporte des informations concernant l'équilibre d'adsorption alors que le profil de la réponse nous renseigne sur la cinétique d'adsorption et du degré de dispersion axiale dans la colonne.

Considérant un élément de volume du lit d'épaisseur dz à travers lequel circule une solution de concentration connue $C(z, t)$.

Un bilan de matière différentiel nous permettra d'écrire :

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(vC) + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (II-11)$$

La cinétique d'adsorption peut être exprimée par: $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = f(q, C)$, en fonction de la nature de l'adsorption et des caractéristiques physico-chimique du système, différentes solutions $[C(z, t), q(z, t)]$ peuvent être proposées avec les conditions initiales et aux limites appropriées.

II-3-2- La méthode de la Zone de Transfert de Matière

Une autre alternative à la technique mathématique de dimensionnement d'unité d'adsorption est celle de la Zone de Transfert de Matière. Ce concept a été développé par Michael pour l'échange d'ions et plus tard adapté par Lukchis pour l'adsorption

[56-59]. Il a été remarqué que quand l'adsorption se déroule dans une colonne garnie d'adsorbant (filtre), ce n'est pas tout le filtre qui participe au phénomène d'adsorption, mais seulement une partie de ce dernier, dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 80% de l'échange de soluté entre les phases mobile et fixe. Cette portion de lit nommée «*Zone de Transfert de Matière*» se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation.

Le dimensionnement d'une colonne d'adsorption, en se basant sur le concept de la *ZTM*, peut se faire en calculant trois paramètres intrinsèques caractérisant cette portion du lit, qui indépendamment peuvent être calculés en se basant sur les phases solide ou liquide.

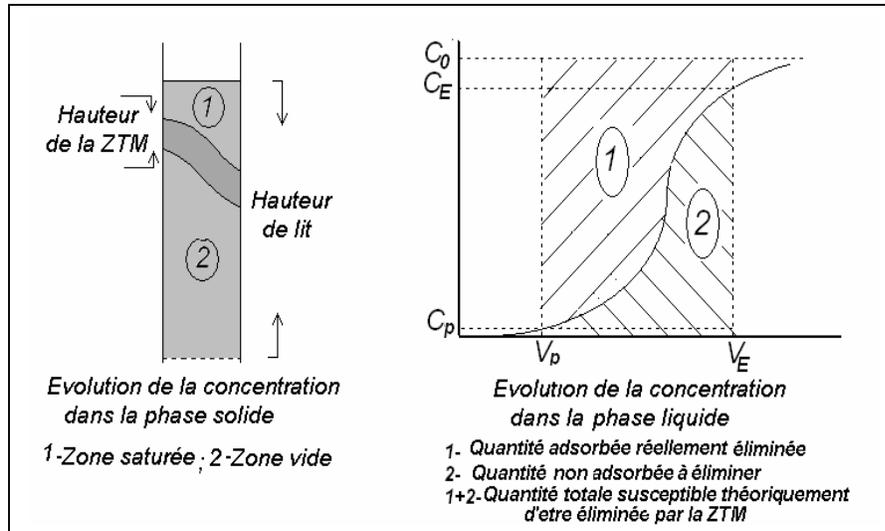


Fig. II-IV : Evolution de la concentration dans les deux phases.

- **II-3-2-1- La capacité fractionnaire (F)**

Elle détermine l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Notée F elle est définie comme étant la quantité d'adsorbant qui participe réellement au phénomène d'adsorption par rapport à la quantité totale d'adsorbant. En se basant sur la phase liquide on la définit comme le rapport entre la quantité de soluté réellement éliminée par rapport à la quantité maximale susceptible théoriquement d'être éliminée.

Le rapport défini précédemment peut être estimé graphiquement. A noter que l'on peut définir une capacité fractionnaire par rapport à la zone de transfert de matière, et /ou par rapport au lit d'adsorbant.

En se basant sur la phase liquide, en utilisant le graphique de la figure précédente, la quantité maximale d'adsorbât qui peut être éliminée par le lit à l'intérieur de la ZTM est :

$$X_{\max} = C_0 (V_E - V_{Bp}) \quad (II-12)$$

- V_E [l] : volume d'effluent traité dont la concentration instantanée (concentration d'épuisement) au temps t est égale ou supérieure à 80% de la concentration d'entrée. cette concentration est arbitrairement choisie ne dépendant que du mode de fonctionnement du filtre.

- V_{Bp} [l] : Il correspond au volume d'effluent traité dont la concentration instantanée C_p au temps de percée t est inférieure à 5% de la concentration initiale.

Habituellement et dans la mesure du possible la concentration de percée de l'effluent doit être inférieure à la concentration des normes de rejets imposés. La quantité réellement éliminée par le filtre au point de percée est déterminée graphiquement :

$$X_{Bp} = \int_{V_{Bp}}^{V_E} (C_0 - C_i) dV \quad (II-13)$$

La capacité fractionnaire est donnée par le rapport :

$$F = \frac{X_{Bp}}{X_{\max}} = \frac{\int_{V_{Bp}}^{V_E} (C_0 - C_i) dV}{C_0 (V_E - V_{Bp})} \quad (II-14)$$

• **II-3-2-2-La hauteur de la zone de transfert de matière (H_Z)**

Elle est communément appelée la zone des opérations, c'est dans cette portion du lit que pratiquement se déroule la majeure partie du phénomène.

La hauteur de la zone de transfert de matière détermine la vitesse d'élimination de l'adsorbât par l'adsorbant. Indirectement elle nous donne des indications sur la résistance au transfert de matière, plus faible est cette résistance, plus rapide est la vitesse d'échange, plus petite est la profondeur de cette zone et par conséquent plus rapide est la saturation du lit. C'est un paramètre effectif de quantification des vitesses globales d'échange.

La hauteur de la zone de transfert de matière H_Z est calculée de la manière suivante :

$$H_Z = U_Z \cdot t_Z = U_Z \cdot (t_E - t_{Bp}) \quad (II-15)$$

U_Z est la vitesse de déplacement de H_Z et t_Z (déterminé graphiquement) le temps nécessaire à la *ZTM* pour se déplacer d'une hauteur équivalente à sa propre profondeur. Donc on a deux inconnues à déterminer, à savoir U_Z et H_Z .

Par ailleurs, le temps nécessaire à la *Zone de Transfert de Matière* pour se déplacer dans tout le lit est :

$$t_L = H_L \cdot U \quad (II-16)$$

Le mécanisme d'adsorption n'étant pas instantané, le système passe par une période d'adaptation de durée t_f , temps requis à la zone de transfert de matière pour se former. On peut donc estimer :

$$t_L = (t_E - t_f) \Rightarrow U = \frac{H_L}{(t_E - t_f)} \quad (II-17)$$

Comme la *ZTM* se déplace dans le lit avec une vitesse constante alors

$$U_Z = U \Rightarrow U_Z = \frac{H_Z}{t_Z} = \frac{H_L}{(t_E - t_f)} \quad (II-18)$$

La seule inconnue qui reste à déterminer est le temps de formation de la ZTM, qui sera estimé par (en se basant sur la phase solide) :

○ Si $F=1$, cela veut dire que l'adsorbant est totalement épuisé (saturé), le temps de formation de la zone de transfert de matière peut être substantiellement le même que le temps t_Z .

○ Si $F=0$, dans ce cas, l'adsorbant est propre et le temps de formation de la ZTM est très court et à la limite nul. Ces conditions aux limites peuvent être décrites par une seule relation à savoir :

$$t_f = (1-F)t_Z = (1-F)(t_E - t_{BP}) \quad (II-19)$$

$$\Rightarrow H_Z = H_L t_Z / (t_E - t_f) = H_L t_Z / [t_{BP} + F(t_E - t_{BP})] \quad (II-20)$$

$$\text{Sachant que : } t = \frac{V}{Q} \Rightarrow H_Z = \frac{H_L (V_E - V_{BP})}{V_{BP} + F(V_E - V_{BP})} \quad (II-21)$$

• **II-3-2-3- Vitesse de déplacement de la ZTM (U_Z)**

$$U_Z = \frac{H_Z}{t_Z} = \frac{H_L}{(t_E - t_f)} = \frac{H_L}{t_{BP} + F(t_E - t_{BP})} \quad (II-22)$$

La vitesse de déplacement de la ZTM est une mesure de la nature d'équilibre du processus d'adsorption dans des conditions continues d'écoulement. Elle est directement liée à la profondeur de cette dernière. Plus rapide est le processus d'adsorption, plus petite est la zone de transfert et plus rapide est la vitesse de déplacement de la ZTM, plus prompte est la saturation du lit.

Le calcul de F , de H_Z et de U_Z nous permet de comprendre et d'expliquer les différentes évolutions du système. Différentes variables dépendant implicitement et/ou explicitement de ces trois paramètres peuvent être aussi déterminés comme :

• **II-3-2-4- Nombre d'unité de transfert (N_Z)**

Si nous ne considérons que le coté performance du filtre, nous pouvons calculer le nombre d'unité de transfert équivalent (N_Z) par analogie avec le nombre d'unités de transfert (NUT) dans une colonne d'absorption.

La hauteur du lit est donnée par : $Z = H_L = H_Z.N_Z$

$$\text{D'où : } N_Z = \frac{H_L}{H_Z} = \frac{H_L [V_{Bp} + F(V_E - V_{Bp})]}{H_L(V_E - V_{Bp})} = \frac{V_{Bp} + F(V_E - V_{Bp})}{(V_E - V_{Bp})} \quad (\text{II-23})$$

Rapide est le phénomène d'adsorption, petite est la taille de la *ZTM* et grand est le nombre d'unité de transfert N_Z . Mais dans l'adsorption dynamique, avoir un N_Z élevé n'est pas intéressant, parce que plus rapide est l'épuisement du lit.

Par conséquent, il faut trouver un compromis entre l'efficacité d'élimination et le temps de fonctionnement. Autrement dit trouver un compromis entre la hauteur de la zone de transfert de matière et la vitesse de déplacement de cette dernière.

- **II-3-2-5-Quantités d'adsorbât éliminées au point de percée : X_P et X_P/m**

La quantité de produit éliminée par le lit au point de percée peut être estimée par :

$$X_P = \int_0^{C_{Bp}} (C_0 - C_i) dV \quad (\text{II-24})$$

Et celle éliminée par l'adsorbant par :

$$\frac{X_P}{m} = \frac{\int_0^{C_{Bp}} (C_0 - C_i) dV}{m} \quad (\text{II-25})$$

II-4- MATERIELS ET METHODES

Avant toute étude expérimentale en colonne, une étude en batch doit être faite. Déterminer la quantité de soluté éliminée par gramme d'adsorbant à une température donnée, appelée communément '*Isotherme d'adsorption*' permet de choisir le couple adéquat *adsorbant- adsorbât*. Les procédures sont maintenant connues et donnent les caractéristiques de l'adsorption pour éliminer des polluants spécifiques ainsi que les quantités maximales.

De même que l'étude de la cinétique permet de déterminer la vitesse de diffusion de l'adsorbât dans l'adsorbant. Pour cela les spécificités du système doivent être déterminées avant d'entamer une étude en colonne, beaucoup plus coûteuse et nécessitant la mise en place de tout un dispositif. Mais ces indications bien qu'utiles sont insuffisantes dans le dimensionnement d'unités qui fonctionnent en continu, parce que les phases mises en présence ne sont pas en équilibre et que les isothermes ne peuvent prévoir l'influence des paramètres physico- chimiques et de fonctionnement sur l'adsorption

II-4-1- Adsorption en « batch »

Préalablement lavé, pour éliminer les impuretés et les éléments solubles, le charbon actif en grain est ensuite bouilli pendant trois heures dans de l'eau distillée, séché dans une étuve à 105°C, jusqu'à poids constant, il est tamisé (30µm), et stocké dans des bouteilles hermétiques.

Une caractérisation physique du charbon actif en grains a été faite et les différents résultats sont consignés dans le tableau II-1, (*voir annexe -I-*).

A température constante, nous avons déterminé l'isotherme d'adsorption du phénol sur du charbon en grains (CAG). Pour cela nous avons procédé comme suit :

Dans des flacons contenant chacun 100ml de solution phénolée à 100mg/l nous avons introduit des masses croissantes de charbon actif en grains. Obstrués, les flacons sont agités afin de permettre une bonne homogénéisation du système.

Après trois jours (temps jugé suffisamment long pour que l'équilibre soit atteint), le surnageant de chaque flacon est filtré, centrifugé pendant deux minutes à 10.000T/min pour enlever toute trace de charbon actif et analysé par une méthode spectrale à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible « SHIMADZU mini 1240 »,

Auparavant on a déterminé La longueur d'onde d'absorption maximale du phénol en solution et qui est de $\lambda_{Max} = 270nm$, et établi une courbe d'étalonnage : donnant la relation entre la concentration résiduelle et la densité optique : $DO = 0.015 C$, (*voir annexe -I-*).

Une cinétique de l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grains a été réalisée dans un Erlenmeyer contenant 02 litres de solution phénolée à 160mg/l et 10 grammes de CAG. Le suivi de la concentration résiduelle en fonction du temps nous a permis de déterminer la cinétique et le taux d'élimination en fonction du temps.

II-4-2- Adsorption dynamique.

Il s'agit dans cette partie d'étudier l'influence de divers paramètres opératoires (la hauteur du lit, la concentration et le débit d'alimentation) sur des variables d'évaluation (la capacité fractionnaire du lit, la hauteur et la vitesse de déplacement de la zone de matière). Pour cela nous allons appliquer la technique de calcul qui permet d'exploiter simplement les données expérimentales obtenues et d'estimer rapidement les performances du filtre. Le montage expérimental utilisé est schématisé ci-dessous :

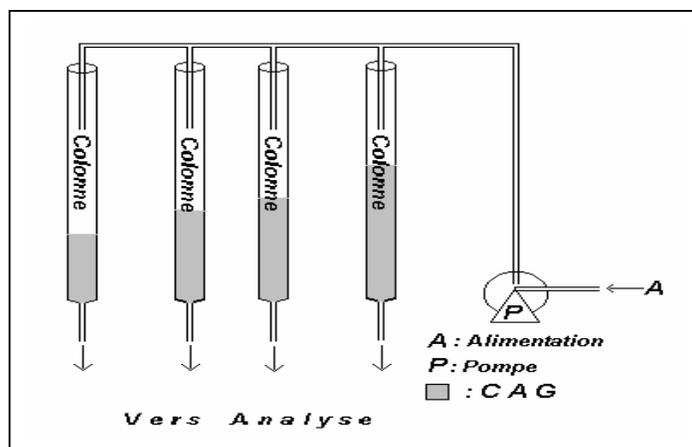


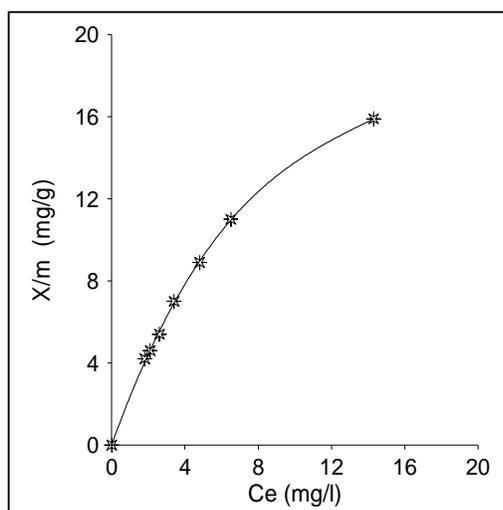
Fig. II- 5: Schéma du Montage expérimental utilisé dans la détermination des courbes de percée.

Les colonnes utilisées sont des tubes de pyrex de 1 cm de diamètre intérieur et de 50 cm de longueur. L'alimentation en solution est faite par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (*Gilson's Minipuls3*). Des échantillons prélevés manuellement à des intervalles de temps réguliers, permettent de suivre l'évolution de la concentration de sortie en fonction du temps. L'analyse se fait directement par spectrophotométrie UV.

Les différentes courbes de percée ont été obtenues en faisant varier les hauteurs de lit d'adsorbant de 5,7 à 17,5 cm correspondant à une masse de charbon variant entre 5 et 15 gr, le débit d'alimentation de 0,3 l/h à 0,8 l/h et la concentration de 50 à 300 mg/l.

II-5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

II-5-1 : Etude « en batch »



Les différents résultats et calculs, (*voir annexe-I-*) ont été représentés graphiquement conformément aux modèles de Langmuir et de Freundlich.

Fig. II- 6 : Isotherme d'adsorption, $T = 20^{\circ}$, $C_0 = 100\text{mg/l}$

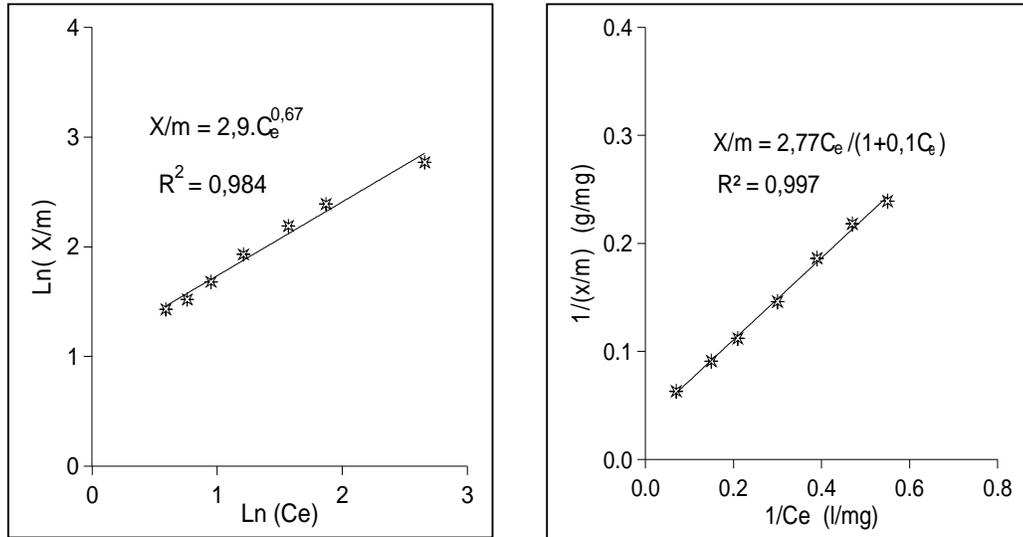


Fig. II- 7 : Isotherme d'adsorption du phénol sur du charbon actif en grains, selon les modèles de Freundlich et de Langmuir.

De la cinétique d'adsorption nous déterminons l'ordre de la vitesse d'adsorption du phénol par le charbon actif en grains, la constante de vitesse et le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre. La vitesse d'adsorption étant assimilée à une vitesse réactionnelle, on peut donc écrire que :

$$- dC/dt = KC^n \tag{II-25}$$

Le tracé de $\text{Ln}(-dC/dt) = f(\text{Ln}C)$ nous permettra de déterminer la constante cinétique K (constante d'adsorption- désorption) et n son ordre.

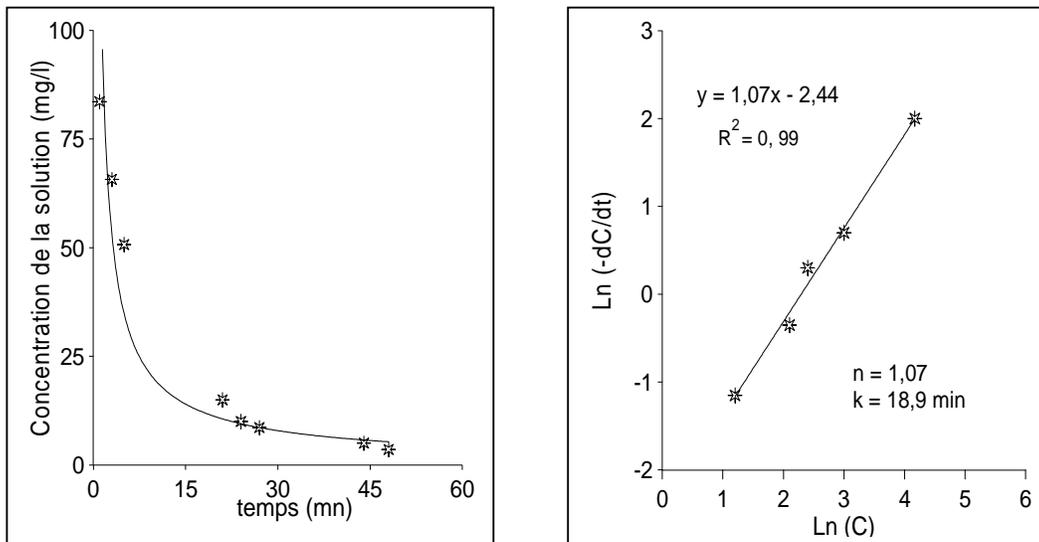


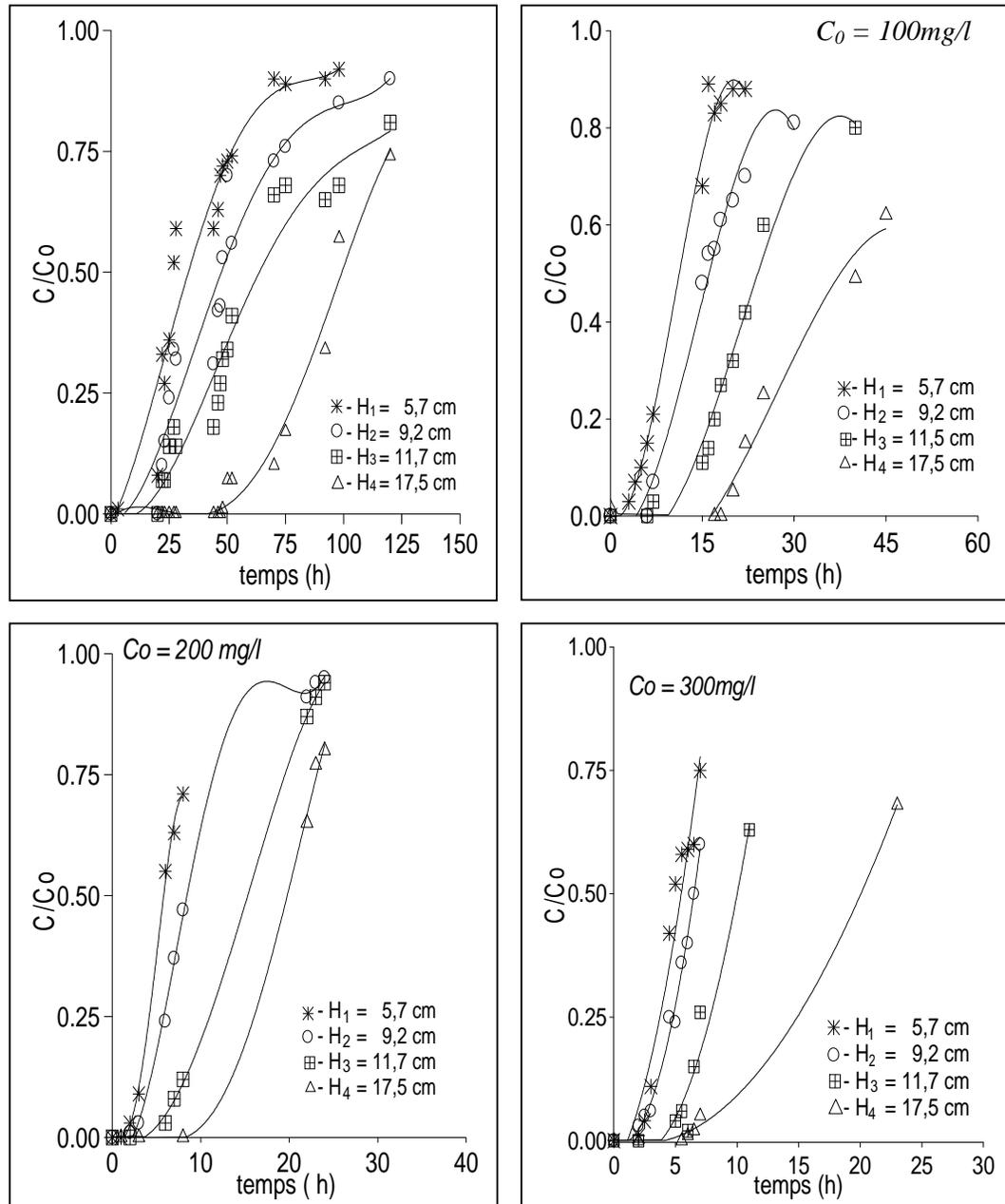
Fig. II-8 : Cinétique d'adsorption

Conclusions de l'étude en batch:

- L'isotherme trouvée est de type 1 : ce qui implique que les molécules adsorbées sont en présence d'un adsorbant possédant des pores de diamètre équivalent aux dimensions de la molécule du phénol et donc l'adsorption privilégie la monocouche en premier lieu.
- Les données expérimentales vérifient correctement les deux modèles d'adsorption. Les constantes de Freundlich, $n = 0,67$ et $K = 2,88$ indiquent qu'on a un système adsorbant – adsorbé correct, en sachant que plus ces coefficients sont petits et plus grande est l'affinité en accord avec les travaux de *M.W Jung et Coll (2001)* [60].
- L'application du modèle de Langmuir nous permet aussi de confirmer que le système est bien adapté, la quantité adsorbée pour former la monocouche est relativement importante approximativement égale à 30mg de phénol par gramme de charbon (la constante de dissociation $K_d = 10$ relativement élevée indique une désorption assez prononcée aux grandes concentrations (23 mg/g et $K_d = 7,1$ pour Wolborska (1999) [53].
- La cinétique d'adsorption dépendant de la variation logarithmique de la concentration est assimilée à une cinétique de premier ordre simple, la constante de vitesse représentant le temps mis pour l'obtention de l'équilibre est $K = 18,9 \text{ mn}^{-1}$, indiquant par la même une adsorption rapide en accord avec la littérature [61-63].

II-5-2- Etude en dynamique

Le suivi de la concentration de sortie en fonction du temps pour différentes conditions opératoires, nous permet d'obtenir les courbes de percée représentées graphiquement :



Figs. II-9: Evolution de la concentration de sortie en fonction du temps pour différentes hauteurs et concentrations.

Comme on le constate, à priori le fait d'augmenter la concentration entraîne une diminution du temps d'expérimentation ou encore du temps de percée, à l'inverse de la hauteur du lit qui accroît ce dernier. Les volumes épurés étant directement liés aux temps ($V = Q \cdot t$).

Des courbes de percée, et après avoir vérifié les hypothèses adéquates relatives à la technique de calcul de la *ZTM* à savoir : Un lit uniforme, un débit volumique, une concentration uniforme pour la phase liquide, pas de changement de phase, une énergie d'adsorption négligeable et pas d'interaction entre les molécules adsorbées, nous permettent de calculer deux sortes de paramètres opératoires :

1. Les paramètres propres à la *ZTM* et qui sont la capacité fractionnaire du lit (F), la hauteur de la *ZTM* (H_z) et finalement, sa vitesse de déplacement (U_z)
2. Et tous les autres paramètres déductibles des courbes de percée tels que : les temps de percée et de saturation (ou épuisement) auxquels correspondent les volumes, les quantités éliminées respectives telles que la quantité de produit éliminée au point de percée par gramme d'adsorbant (X_p/m). Nous avons fait de même pour la quantité de produit éliminée par la Zone de transfert de matière (X_z) et (X_z/m) et la quantité totale de produit éliminée (X_T) et (X_T/m).

Les trois paramètres, propres à la zone de transfert de matière, vont nous permettre de comprendre comment évolue le filtre avec les conditions opératoires. Ils nous renseignent sur les évolutions des caractéristiques physico-chimiques du système adsorbant- adsorbât, et permettent d'évaluer les performances d'élimination du filtre.

Les différents résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau II- 1
Les différents paramètres ont été calculés à partir des équations développées dans le cadre de la technique de calcul de la Zone de Transfert de Matière et les différents résultats ont été regroupés dans le tableau II-2.

De même les différents résultats ont été représentés graphiquement.

Par la suite, nous avons fait varier le débit de l'alimentation en maintenant la concentration constante, afin de déterminer l'influence de ce dernier sur les paramètres de fonctionnement. Les différents résultats et calculs se trouvent *en Annexe - II -*

Tableau. II-1 : Récapitulatif des volumes traités estimés à partir des courbes de percée
pour un débit d'alimentation $A = 0.30 \text{ l/h}$

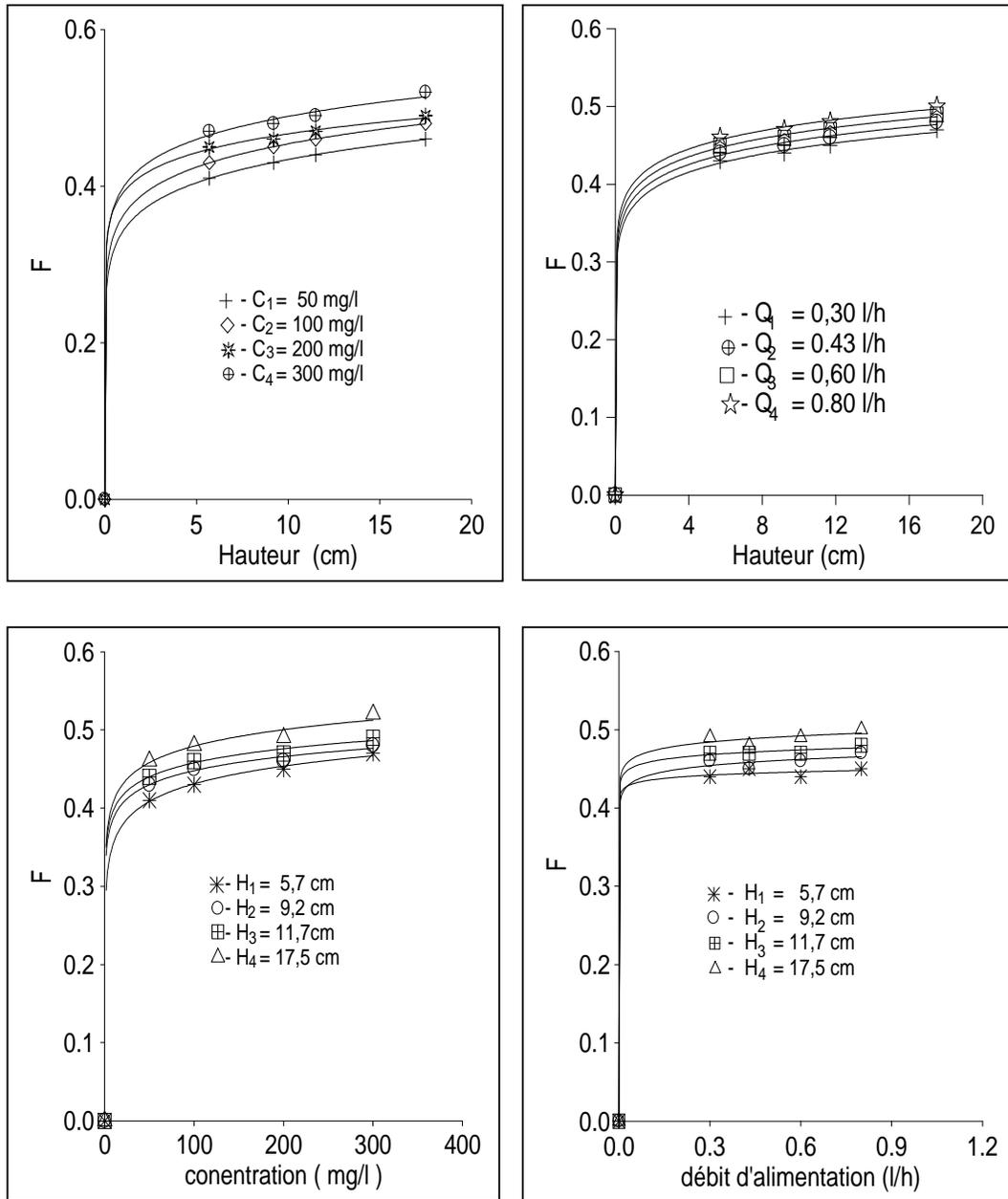
C_0/C	C_p/C_0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	
Volume (l) ($C_1 = 50 \text{ mg/l}$)	H_1	5,3	5,7	6,4	7,4	8,3	9,7	11,8	14,8	17,8	21,0
	H_2	9,2	10,3	10,6	11,8	13,1	14,9	16,7	19,5	21,8	26,2
	H_3	11,7	12,5	13,5	14,6	16,2	18,1	19,6	22,9	26,5	30,0
	H_4	18,4	20,1	21,6	23,2	25,1	26,5	27,9	30,4	32,9	37,5
Volume (l) ($C_2 = 100 \text{ mg/l}$)	H_1	0,8	1,5	2,0	2,6	3,1	3,7	4,4	5,0	6,0	8,9
	H_2	2,3	3,2	4,0	4,5	5,0	5,6	6,1	6,8	8,1	11,1
	H_3	3,5	4,6	5,5	6,2	6,7	7,2	7,8	8,6	10,2	12,9
	H_4	9,5	8,0	9,0	9,5	10,4	10,9	11,8	12,5	13,9	16,5
Volume (l) ($C_3 = 200 \text{ mg/l}$)	H_1	0,5	0,7	0,9	1,2	1,4	1,9	2,2	2,8	3,5	4,7
	H_2	0,9	1,2	1,5	1,8	2,2	2,6	3,0	3,5	4,2	5,4
	H_3	1,5	2,1	2,4	2,9	3,1	3,6	4,2	4,6	5,2	6,5
	H_4	2,4	3,2	3,8	4,4	4,9	5,4	6,0	6,8	7,7	9,0
Volume (l) ($C_4 = 300 \text{ mg/l}$)	H_1	0,4	0,7	1,0	1,1	1,3	1,5	1,7	2,0	2,3	3,3
	H_2	0,6	1,0	1,2	1,5	1,6	1,9	2,1	2,4	2,9	3,8
	H_3	1,2	1,7	2,0	2,2	2,5	2,7	3,1	3,4	4,0	5,3
	H_4	2,1	2,7	3,2	3,7	4,1	4,8	5,2	5,7	6,3	6,9

$H_1 = 5,7 \text{ cm} \rightarrow M_1 = 5 \text{ g}$, $H_2 = 9,2 \text{ cm} \rightarrow M_2 = 7,5 \text{ g}$, $H_3 = 11,7 \text{ cm} \rightarrow M_3 = 10 \text{ g}$, $H_4 = 17,5 \text{ cm} \rightarrow M_4 = 15 \text{ g}$

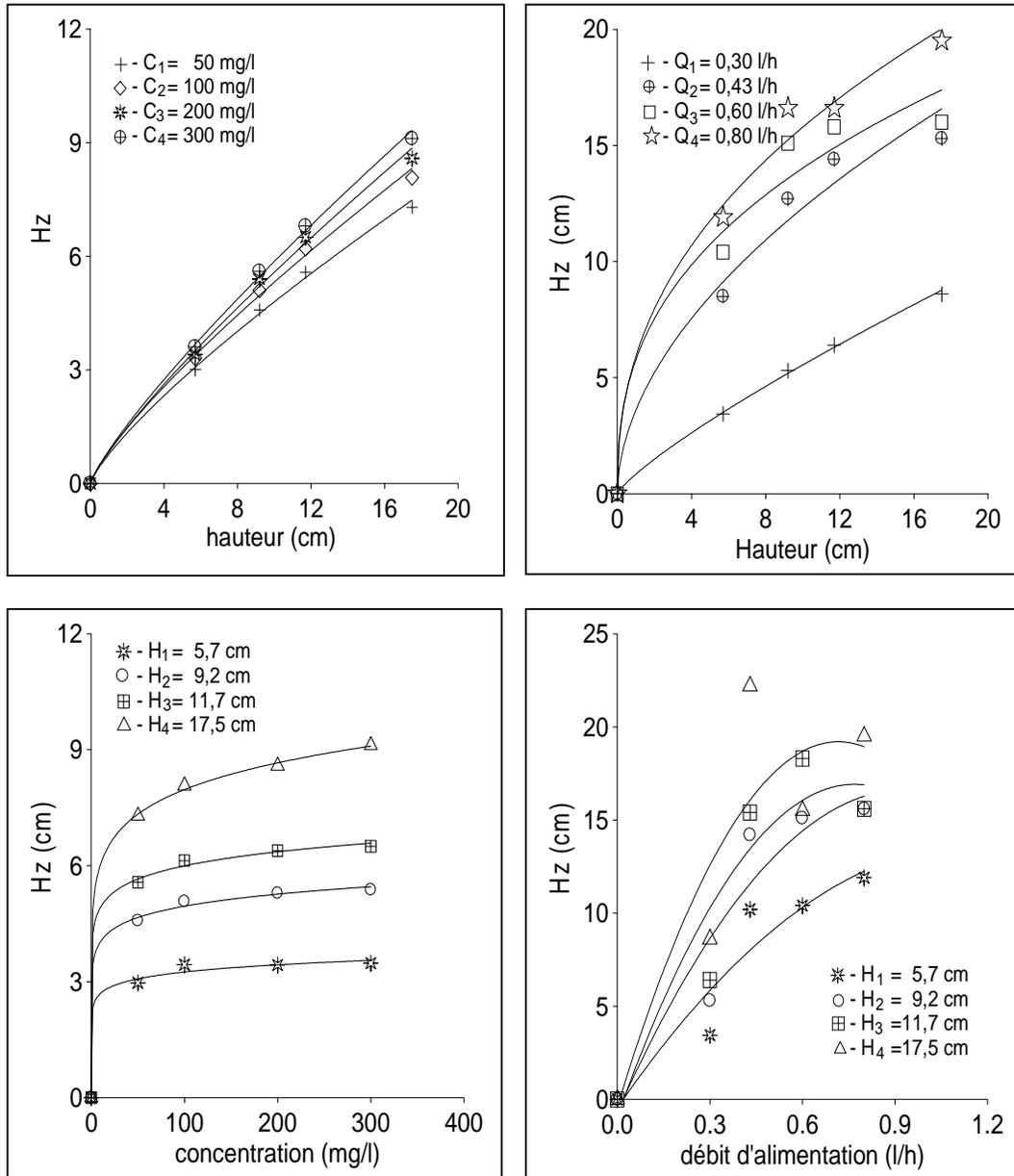
Tableau. II-2 : Récapitulatif des calculs relatifs aux différentes courbes de percée
pour un débit d'alimentation $A = 0,30$ l/h

PARAMETRES	$C_1 = 50$ mg/l				$C_2 = 100$ mg/l				$C_3 = 200$ mg/l				$C_4 = 300$ mg/l			
	H_1	H_2	H_3	H_4	H_1	H_2	H_3	H_4	H_1	H_2	H_3	H_4	H_1	H_2	H_3	H_4
X_Z (mg)	320	360	400	440	350	400	430	495	375	410	470	580	405	460	600	755
X_{TZ} (mg)	785	850	915	955	810	880	940	1030	840	900	1000	1180	870	960	1250	1450
F	0,41	0,43	0,44	0,46	0,43	0,45	0,46	0,48	0,45	0,46	0,47	0,49	0,47	0,48	0,49	0,52
H_Z (cm)	2,97	4,58	5,57	7,29	3,44	5,08	6,13	8,07	3,43	5,29	6,39	8,58	3,48	5,38	6,50	9,11
N_Z	1,92	2,01	2,10	2,40	1,66	1,81	1,91	2,17	1,66	1,74	1,83	2,04	1,64	1,71	1,80	1,92
U_Z (cm)	0,21	0,27	0,30	0,29	0,14	0,18	0,20	0,24	0,23	0,36	0,37	0,44	0,35	0,52	0,45	0,57
X_P (mg)	265	460	585	920	80	230	350	650	100	180	300	620	120	180	360	630
X_T (mg)	585	820	985	1360	430	630	780	1145	475	590	770	1200	625	640	960	1385
$X_{P/m}$ (mg/g)	53	61	59	61	16	31	35	43	20	24	30	24	24	24	36	42
$X_{Z/m}$ (mg/g)	64	48	40	29	70	53	43	33	75	55	47	39	81	61	60	50
$X_{T/m}$ (mg/g)	117	109	99	90	86	84	78	76	95	79	77	63	105	85	96	92

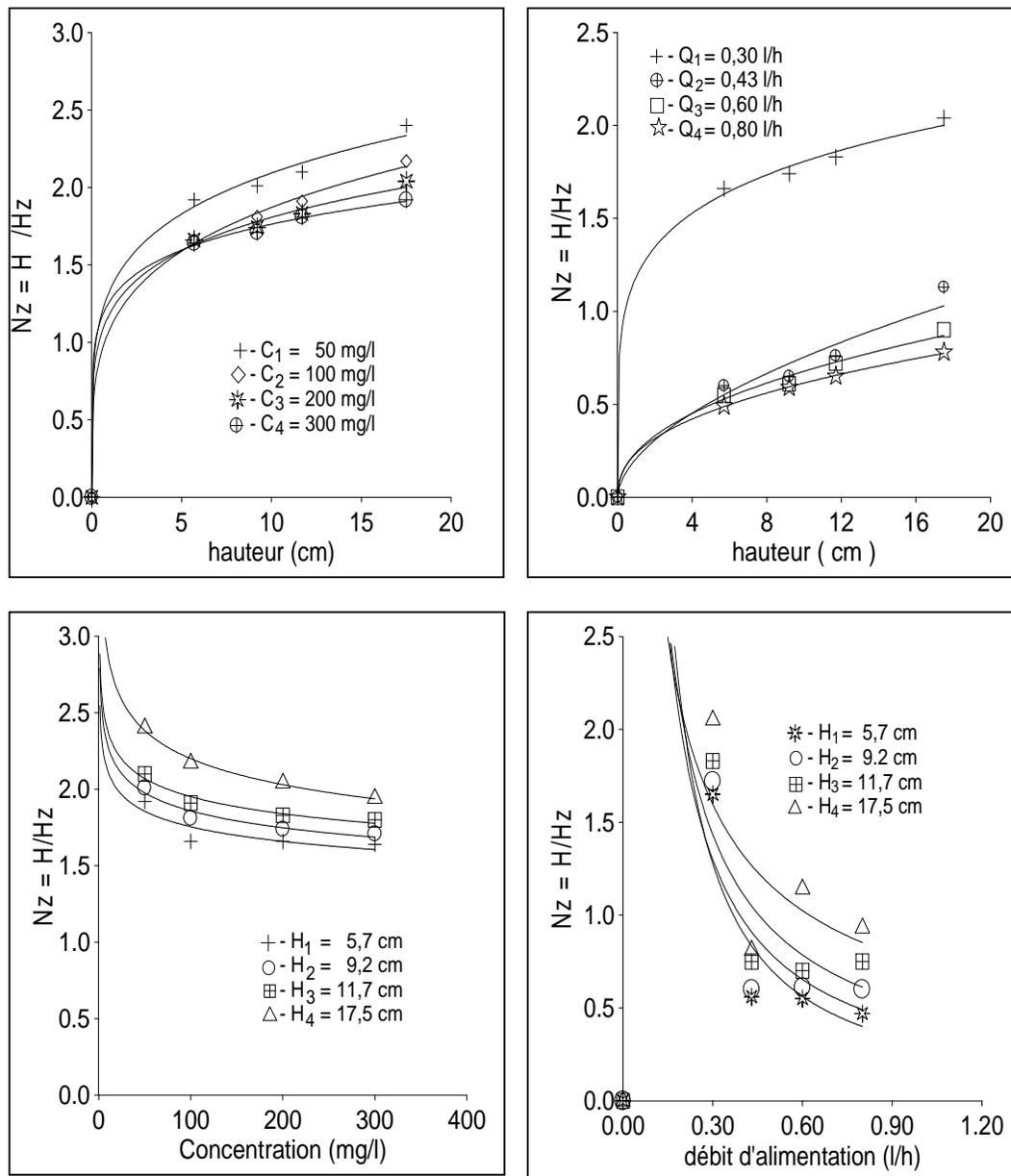
* X_{TZ} = Quantité maximale de produit susceptible d'être éliminée par la ZTM



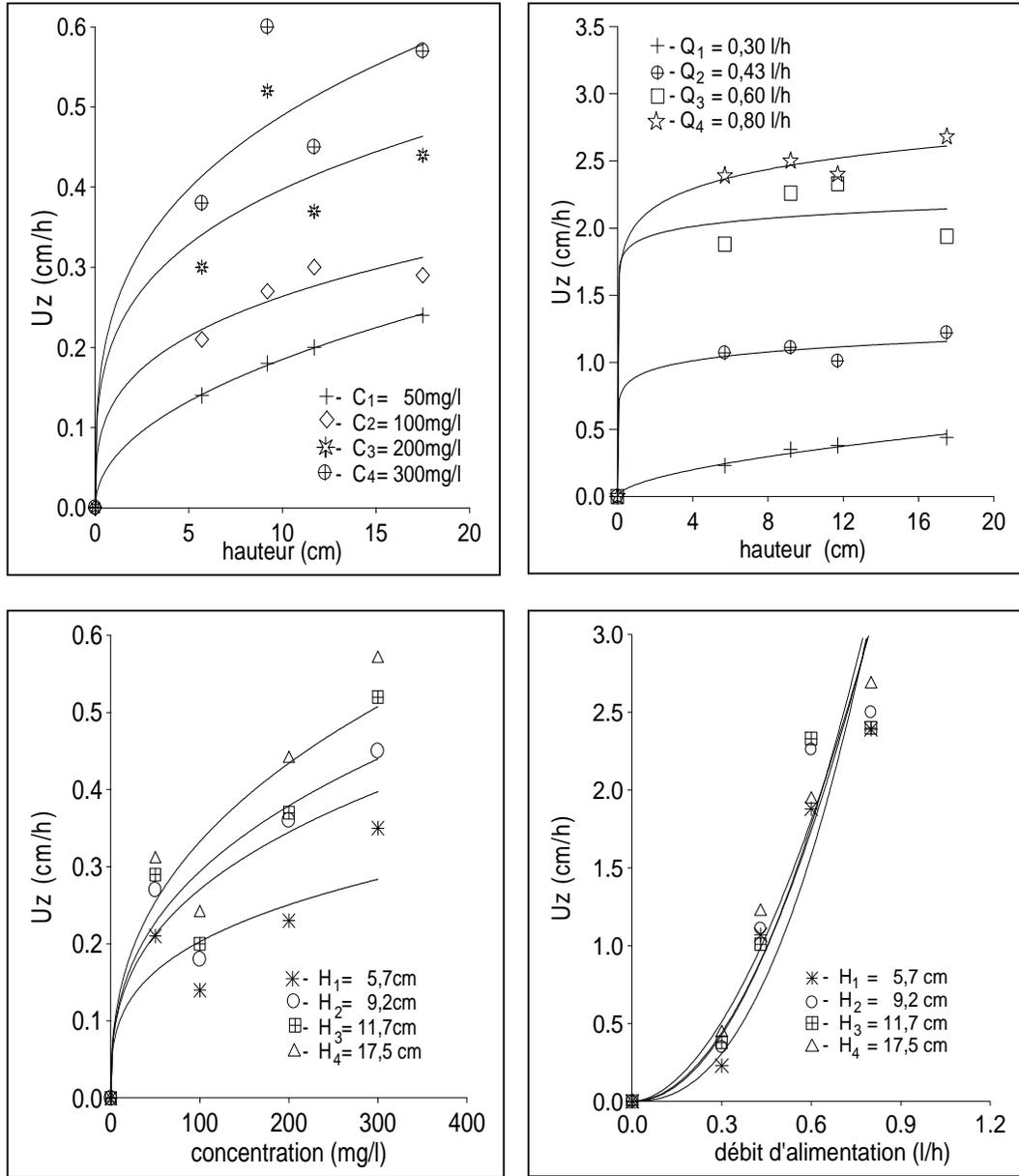
Figs. II-10: Evolution de la capacité fractionnaire en fonction des différents paramètres opératoires



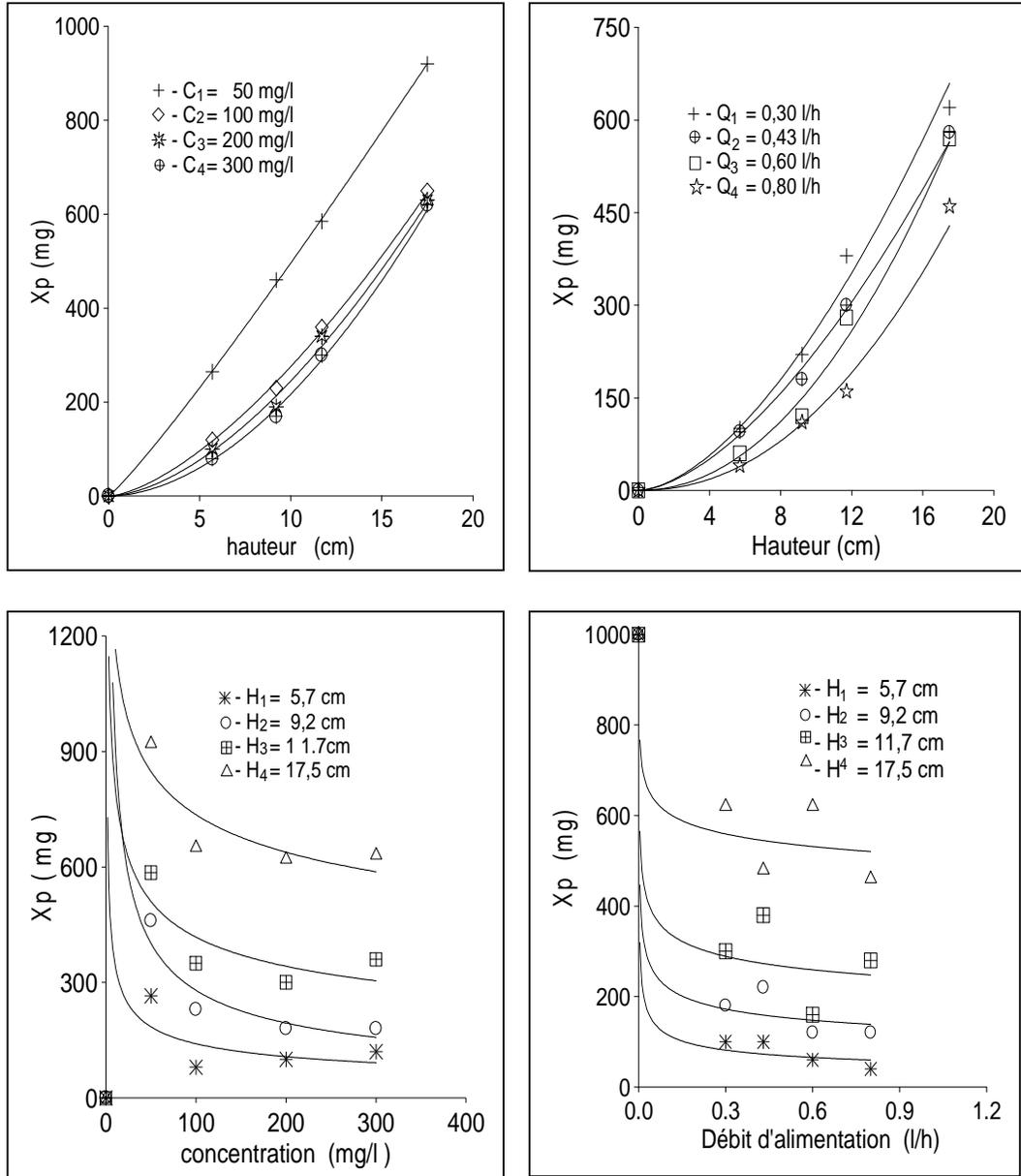
Figs. II-11 : Evolution de la hauteur de la ZTM en fonction des différents paramètres opératoires



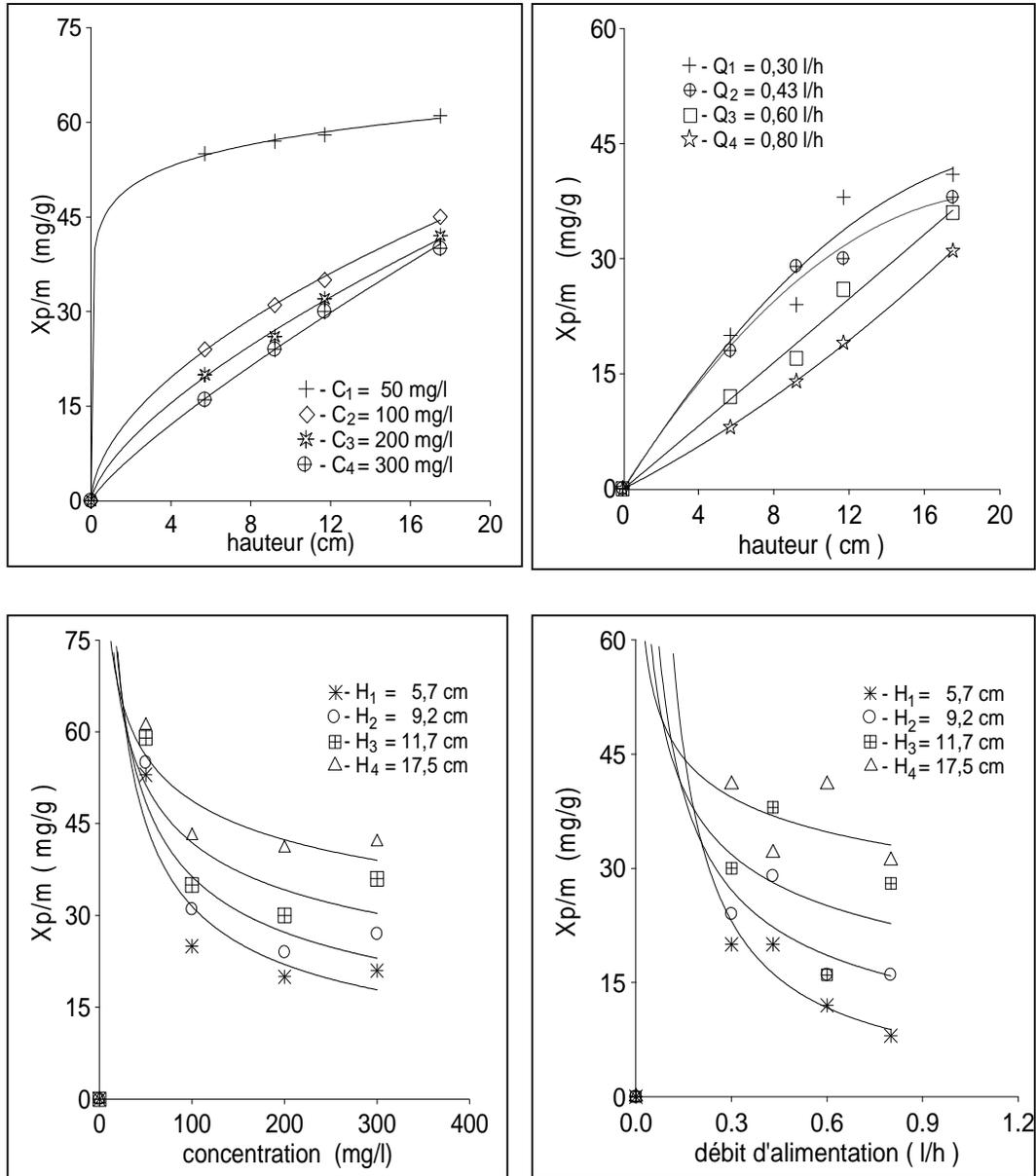
Figs. II-12 : Evolution du Nombre d'Unités de Transfert (Nz) en fonction des différents paramètres opératoires.



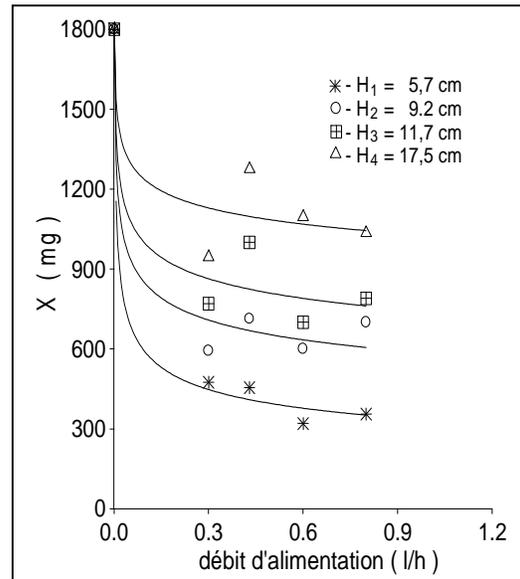
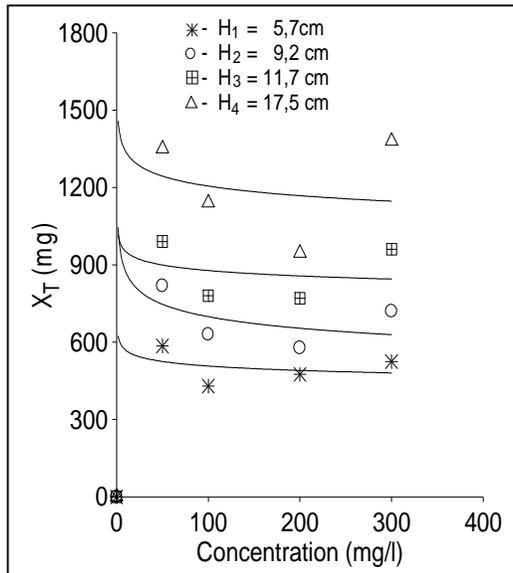
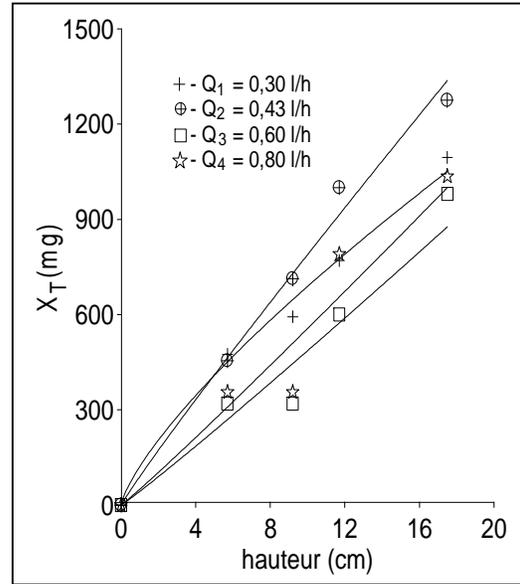
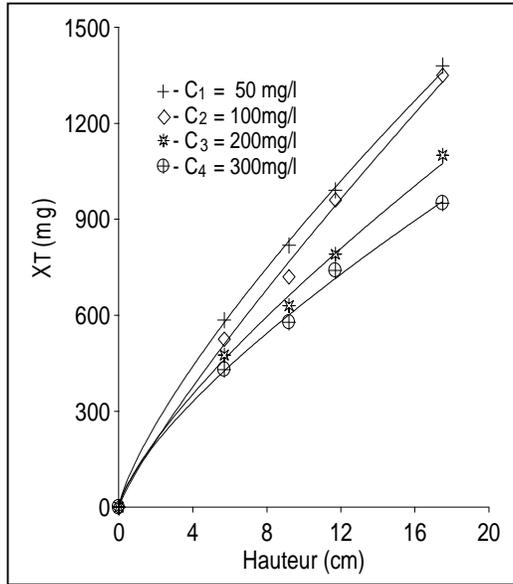
Figs. II-13 : Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction des différents paramètres opératoires



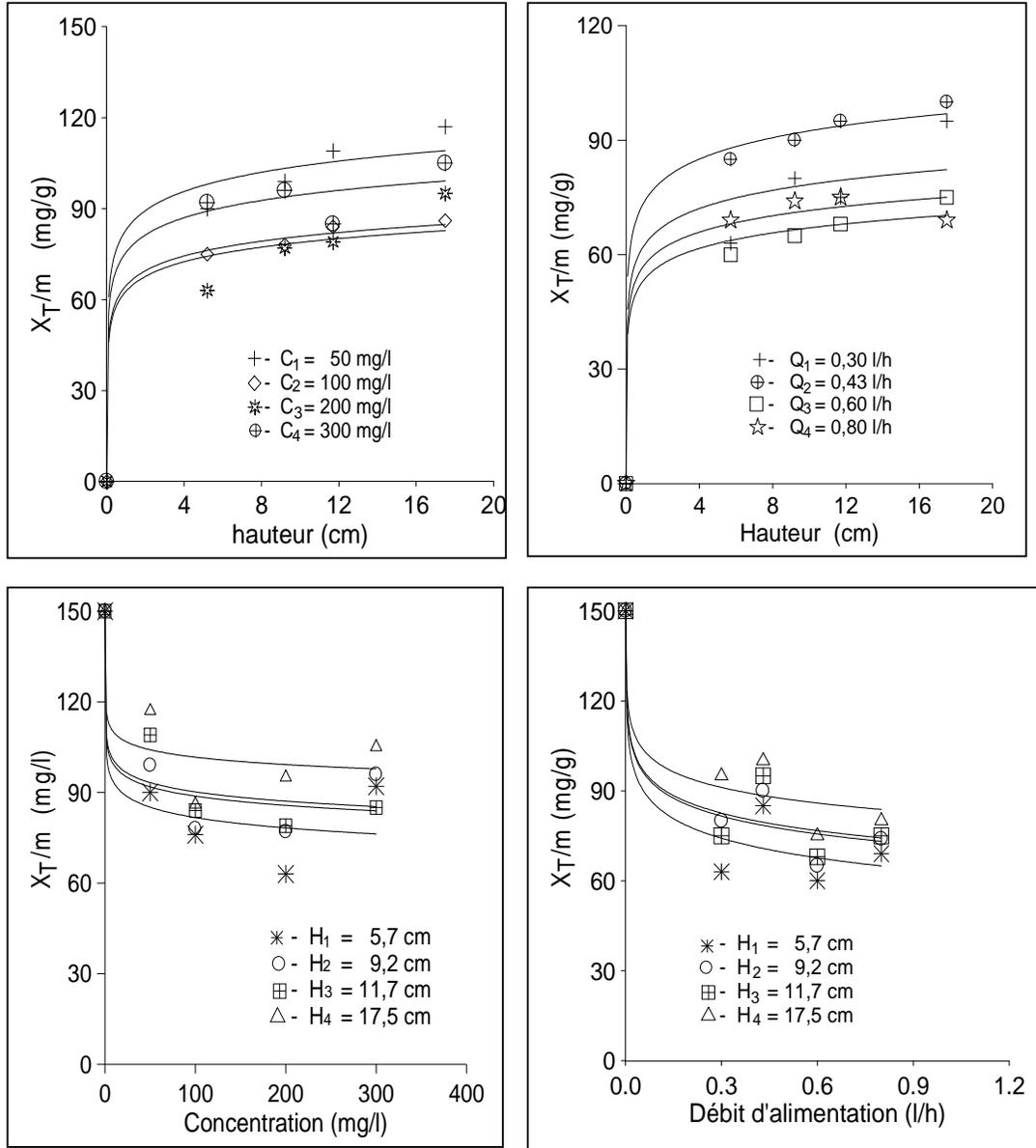
Figs. II- 14 : Evolution de la quantité de produit éliminée par le lit au point de percée en fonction des différents paramètres opératoires



Figs. II- 15: Evolution de la quantité de produit éliminée par l'adsorbant au point de percée en fonction des différents paramètres opératoires



Figs. II- 16: Evolution de la quantité totale de produit éliminée par le lit en fonction des différents paramètres opératoires



Figs. II- 17 : Evolution de la quantité totale de produit éliminée par l'adsorbant en fonction des différents paramètres opératoires

Afin d'expliquer les comportements de divers paramètres intervenant dans le processus d'adsorption en colonne, un tableau récapitulatif nous aidera grandement dans la compréhension des phénomènes qui en découlent.

Résumons l'influence des paramètres en fonction des conditions opératoires qui sont la hauteur, le débit et la concentration de l'alimentation.

Tableau. II-3 : Evolution des différents paramètres d'évaluation en fonction des conditions opératoires

	<i>Hauteur</i>	<i>Débit</i>	<i>Concentration</i>
<i>F</i>	±	≡	±
<i>H_Z</i>	+	±	±
<i>N_Z</i>	+	-	-
<i>U_Z</i>	±	+	+
<i>X_p</i>	+	≡	≡
<i>X_p/m</i>	+	≡	≡
<i>X_i</i>	+	≡	≡
<i>X_i/m</i>	±	≡	≡

(±) *augmente légèrement*; (+) *augmente fortement*;

(≡) *diminue légèrement*; (-) *diminue fortement*; (=) *pas d'influence*

Les évolutions des différents paramètres étudiés sont en accord avec ceux de la littérature [10, 64-67].

-II-5-3- Interprétations et discussions.

- ***F*** - la capacité fractionnaire *F*, n'augmente que très légèrement avec la hauteur et la concentration et est pratiquement constante avec le débit.

Augmenter la hauteur du lit entraîne un nombre de sites plus important, de même que le fait d'augmenter la concentration entraîne un plus grand nombre de molécules pour un même site d'adsorption. Dans les deux cas la capacité d'adsorption est améliorée. Par contre, augmenter le débit entraîne une diminution du temps de contact et une perte d'efficacité en résulte. Mais cette évolution est négligeable comparativement à la variation des conditions opératoires. A la limite on peut dire que *F* est une caractéristique du système étudié.

- ***H_Z*** – La hauteur de la *ZTM* est un des paramètres importants dans l'adsorption en colonne, puisque c'est elle qui détermine l'efficacité d'élimination de notre adsorbant (plus petite est la hauteur de la zone de transfert et plus rapide est la vitesse d'échange entre les phases, plus grand est le nombre d'unités de transfert qui lui est associé).

En augmentant la hauteur du lit, on fournit plus de sites d'adsorption, on améliore le transfert, mais comme elle dépend directement de la hauteur du lit, elle augmente avec cette dernière, mais moins rapidement ; ceci entraîne une augmentation du NUT.

De même, en augmentant le débit ou la concentration, on peut augmenter, ou/et diminuer le temps de séjour des molécules dans la colonne due essentiellement à un encombrement stérique dans le cas de la concentration, ou à une vitesse superficielle élevée de l'influent dans le cas de l'alimentation, et dans les deux cas, la vitesse d'échange diminue d'où une augmentation de la hauteur de la *ZTM*, et une diminution du NUT.

- U_Z – la vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière est une caractéristique importante des filtres d'adsorption, puisque c'est elle, qui détermine le temps d'exploitation. Elle dépend aussi bien des caractéristiques propres au procédé d'adsorption (F et H_Z) que des variables opératoires.

En augmentant la hauteur du lit, bien que les conditions hydrodynamiques dans la colonne restent inchangées, on augmente la hauteur de la *ZTM*, c'est à dire qu'on diminue la vitesse d'échange soluté- solide. L'accroissement de la hauteur de la *ZTM* entraîne donc une distance à parcourir plus petite d'où une vitesse de saturation légèrement plus grande.

En augmentant le débit et la concentration de l'alimentation, la hauteur de la zone de transfert diminue, la vitesse d'échange augmente, la vitesse de saturation du lit augmente.

- X_p : C'est la quantité de produit éliminée au point de percée, qui correspond au volume d'eau épurée de concentration instantanée inférieure ou égale à la concentration choisie comme celle de rejet (qui dans notre cas est de l'ordre de 2mg/l). Evidemment cette quantité augmente avec la hauteur du lit, mais diminue avec la concentration et le débit de l'alimentation puisque on a une chute de l'efficacité avec ces deux paramètres.

- X_T : La quantité totale de produit éliminée évolue de la même manière que X_p

- X_p/m : Comme on le constate, la quantité de produit éliminée par l'adsorbant augmente légèrement avec la hauteur du lit, par conséquent l'augmentation de la hauteur du lit améliore les capacités de rétention de notre adsorbant tant que la zone de transfert de matière est dans le lit. Comme on l'a déjà constaté, le fait d'augmenter le débit et la concentration de l'alimentation entraîne une perte d'efficacité à priori de notre adsorbant.

- X_T/m : C'est la quantité totale de produit éliminée par le lit jusqu'à sa saturation. Elle correspond à un volume d'eau épurée dont la concentration moyenne est donnée par $C_{moy} = \sum C_i V_i / \sum V_i$.

Comme on le constate cette quantité de même que X_p/m n'est pratiquement pas affectée par les conditions opératoires. On peut dire que concernant le fonctionnement d'un filtre, on peut optimiser les conditions opératoires, mais que celles-ci n'affectent que peu les capacités intrinsèques d'élimination de l'adsorbant.

• **II-5-4- Modélisation des paramètres opératoires.**

Après avoir vu comment se comportaient nos différents paramètres d'évaluation, nous tenterons dans ce qui suit de trouver une ou des relations permettant de relier nos conditions opératoires aux paramètres d'évaluation. Pour cela, déterminons mathématiquement à partir des évolutions graphiques, la ou les relations entre le paramètre choisi et les conditions opératoires. La technique est applicable à toute étude expérimentale mais la validité des relations trouvées est restreinte.

Un des paramètres importants est le volume d'eau épurée par unité de masse d'adsorbant, ayant une concentration de sortie inférieure ou égale à 2mg/l, autrement dit la quantité de produit éliminé au point de percée.

Les quantités d'adsorbât éliminées par gramme d'adsorbant au point de percée (X_p/m) pour un débit de $Q = 0,3l/h$ pour nos conditions opératoires de hauteur de lit (5,7 - 11,5cm) et de concentration d'alimentation (50-300mg/l) sont représentées graphiquement ci dessous :

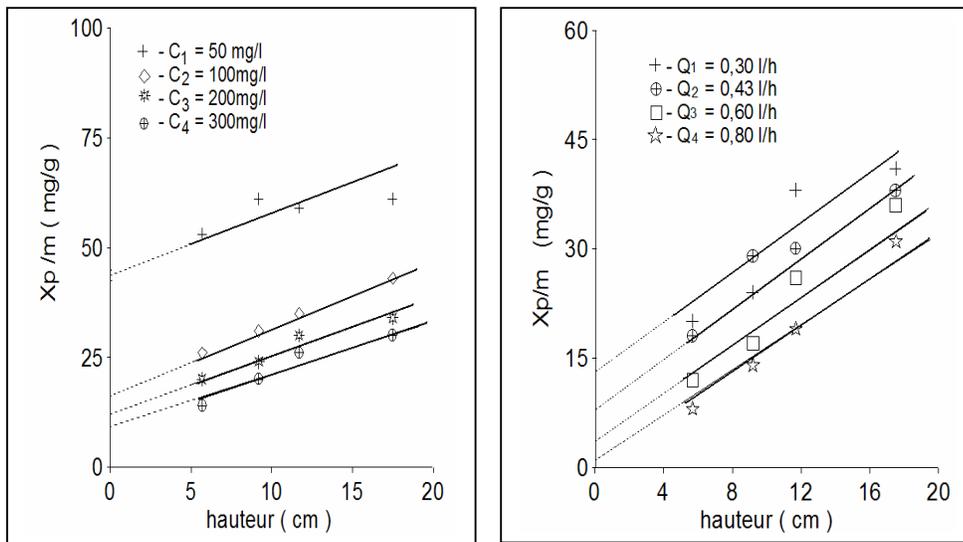


Fig. II-18 : Variation de X_p/m en fct de la hauteur pour différentes concentrations de l'alimentation et hauteurs de lit.

Comme on le constate, on peut considérer que les quantités éliminées évoluent linéairement avec la hauteur. Donc on peut représenter la variation de (X_p/m) en fonction de la hauteur par des relations affines et pour différentes concentrations.

Pour nos représentations graphiques et le calcul des différents coefficients, nous avons utilisé le logiciel *grapher 1.9 sous Windows XP* qui nous donne directement les équations des droites et les coefficients :

$$\begin{aligned}(X_p/m)_{50} &= 1,49H + 41,6 \\(X_p/m)_{100} &= 1,49H + 16,4 \\(X_p/m)_{200} &= 1,50H + 12,8 \\(X_p/m)_{300} &= 1,50H + 10\end{aligned}$$

A partir des ces équations, on détermine l'évolution de la quantité éliminée en fonction de la concentration. Ceci est représenté par l'écart entre les droites opératoires considérées, ou encore la variation de l'ordonnée à l'origine. Par conséquent, pour déterminer $(X_p/m) = f(c)$ il suffit de tracer l'ordonnée à l'origine en fonction de la concentration.

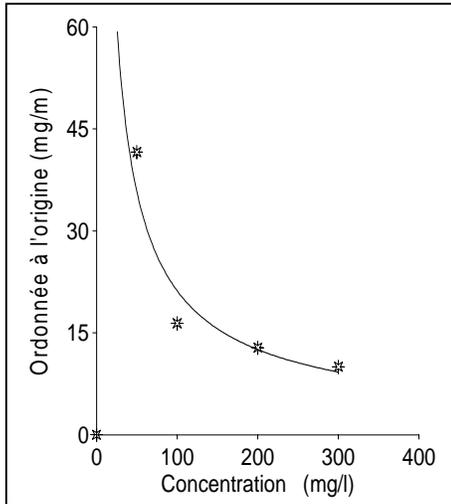


Fig.II-19: Evolution de l'ordonnée l'origine en fonction de la concentration
 $Q = 0,30 \text{ l/h}$

Il suffit de trouver la fonction, pour cela nous en proposons une de la forme :

$$y = \alpha / (\beta + C) \quad (II-26)$$

Il suffit de déterminer les coefficients α , β et de vérifier par la suite que l'équation trouvée est en accord avec les points expérimentaux. Tout calcul fait, nous proposons une équation qui vérifie plus de 80% des points expérimentaux avec une précision inférieure à 10%.

$$X_p/m = 1,50H + 2500/(C + 10) \quad (II-27)$$

On applique la même technique de calcul pour les essais concernant la variation de (X_p/m) en fonction du débit

Comme les points expérimentaux sont quelque peu éparés, nous avons pris des points sur des courbes moyennes. Ceci nous permet de trouver les équations :

$$\begin{aligned}
(X_p/m)_{0,30} &= 1,50H + 11,8 \\
(X_p/m)_{0,43} &= 1,49H + 7,3 \\
(X_p/m)_{0,60} &= 1,50H + 4,2 \\
(X_p/m)_{0,80} &= 1,50H + 1,4
\end{aligned}$$

Le tracé de l'ordonnée à l'origine en fonction du débit à la même allure que celui en fonction de la concentration. Nous proposons donc la même forme d'équation concernant la variation de la quantité éliminée en fonction du débit. Et finalement on trouve :

$$X_p/m = 1,50H + 2,6/(Q - 0,1) \quad (II-28)$$

Il s'agit maintenant de trouver une relation permettant de relier notre paramètre aux trois variables opératoires qui sont la hauteur, le débit et la concentration.

Par analogie nous proposons une solution générale de la forme :

$$X_p/m = \alpha H + \beta/(\gamma C + \lambda Q) \quad (II-29)$$

En gardant le même $\alpha=1,5$; On obtient :

$$X_p/m = 1,5 H + 5,75/(0,001 C + Q) \quad (II-30)$$

Equation qui vérifie plus de 70% des points expérimentaux, avec une précision plus qu'acceptable (moins de 10% d'écart).

II-5-5-- Simulation des courbes de percée.

Toujours dans le même ordre d'idée et puisque nos paramètres d'évaluation résultent des courbes de percée, pour en diminuer le nombre, avoir une plus grande liberté de manœuvre avec les conditions opératoires et vérifier que nos résultats sont conformes aux modèles élaborés par d'autres auteurs, plusieurs ont été appliqués pour simuler les courbes de percée. Bien que ce genre de modèles soit largement répandu dans la conception de systèmes d'adsorption, les modèles avec une base théorique ont l'avantage d'avoir une grande maniabilité vis à vis des conditions de fonctionnement et du grand nombre de variables qui peuvent être considérées [68-69].

Trouver comment évolue la concentration de la phase liquide (ou de la phase solide) dans une colonne d'adsorption comme fonction du temps et de l'espace est en soi difficile, les phases mises en présence n'étant pas en équilibre, les équations fondamentales de transfert résultantes exigent des méthodes de résolution numériques assez complexes et souvent la solution trouvée est inadaptée aux résultats expérimentaux.

La conception de système dynamique d'adsorption exige comme point de départ la connaissance du couple adsorbât / adsorbant, (isotherme et cinétique d'adsorption). Plusieurs modèles ont été élaborés pour décrire les systèmes d'adsorption, l'un des plus simples est celui de Yoon et Nelson(1984) [70] qui est basé sur le temps de demi-saturation et de la cinétique d'adsorption, indépendamment des caractéristiques du système.

Le modèle de diffusion de pore a été employé par Liapis et Rippin (1978) [71] pour décrire des données de littérature de l'adsorption des alcools sur le charbon actif et par Garcia et Coll.(1999)[72] pour l'adsorption des mélanges phénoliques sur un adsorbant polymère.

Pour décrire le mécanisme d'adsorption dans une colonne, Wolborska et Prausnitz (1996) [73], supposèrent que la concentration (indépendamment du mécanisme) de la phase liquide évoluait comme une onde qui se propage dans un support solide, en le saturant au fur et à mesure de son déplacement. Le modèle qui a probablement suscité le plus d'attention est le modèle de diffusion de la surface homogène (homogeneous solid diffusion model : HSDM), Ce modèle est basé sur la supposition que la concentration dans la phase liquide interne est négligeable devant la diffusion de surface qui domine le mécanisme d'adsorption [74-78].

Aux équations issues des bilans de matière, différentes résolutions mathématiques sont proposées. La solution permettra évidemment de donner l'évolution de la concentration selon le modèle et le mode de résolution proposés.

II-5-5-1-Modèle de Bohart-Adams

C'est l'un des premiers modèles de prédiction des courbes de percée. Estimant que la cinétique d'adsorption est assimilable à une cinétique réactionnelle, on peut donc l'exprimer par :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_L.C.(q_{\max} - q) \quad (II-31)$$

En faisant intervenir le gradient des forces motrices et en supposant une faible désorption, la concentration normalisée de la phase liquide selon le modèle de Bohart-Adams, admet une solution analytique qui est donnée par :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(\tau)}{\exp(\tau) + \exp(\xi) - 1} \quad (II-32)$$

Avec τ et ξ sont des paramètres adimensionnels définis comme suit :

$$\tau = k.C_0 \left(t - \frac{H_l}{v} \right); \quad \xi = k.q_0 \cdot \frac{H_l}{v} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)$$

II-5-5-2-Modèle de Garg-Ruthven

Ce modèle beaucoup plus élaboré que le précédent, prend en considération des paramètres tels que la nature de l'adsorbant (la résistance au transfert est due uniquement aux micropores), le type d'adsorption (non linéaire de type Langmuir) et les conditions hydrodynamiques (écoulement piston sans dispersion axiale).

Dans ce cas un bilan de matière donnera :

- Dans la phase liquide

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(vC) + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (II-33)$$

En négligeant la dispersion axiale :

$$\frac{\partial}{\partial z}(vC) + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (II-34)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial q}{\partial r} \right) = D \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (II-35)$$

Avec les conditions initiales et aux limites :

Si l'équilibre à l'interface liquide solide est donné par l'équation de Langmuir

$$\frac{\partial q}{\partial r}(0, t - H_1/v) = 0 \quad q(r, 0) = 0 \quad (II-36)$$

La concentration moyenne dans la particule est toujours donnée par :

$$\bar{q} = \frac{3}{r_p^3} \int_0^{r_c} q(r, t) r^2 dr \quad (II-37)$$

Introduisons les variables adimensionnelles suivantes :

$$C^* = C/C_0 \quad \text{Concentration réduite de la phase liquide}$$

$$q^*(r, t - H_1/v) = q(r, t)/q_{max} \quad \text{Concentration réduite de la phase solide}$$

$$T = 4D(t - H_1/v)/d_p^2 \quad \text{Temps de contact réduit}$$

$$\bar{q}^*(r, t) = \bar{q}(r, t)/q_{max} \quad \text{Concentration moyenne réduite de la phase solide}$$

$$R = 2r/d_p \quad \text{Distance radiale réduite}$$

$$X = (1-\varepsilon)(Dbzq_{max})/v r_p^2 \varepsilon \quad \text{Distance axiale réduite}$$

L'équation de diffusion devient :

$$\frac{\partial q^*(R, T)}{\partial T} = \frac{1}{R_p^2} \frac{\partial q}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial q^*(R, T)}{\partial R} \right) \quad (II-38)$$

Avec les nouvelles conditions initiales et aux limites :

$$q^*(1, T) = bC^*/(1/C_0 + bC^*)$$

$$\frac{\partial q^*(0, T)}{\partial T} = 0 ; \quad q^*(R, 0) = 0 \quad (II-39)$$

La concentration moyenne dans la particule s'écrira alors :

$$\bar{q}^*(R, T) = 3 \int_0^1 q^*(R, T) \times R^2 \times dR \quad (II-40)$$

L'équation d'adsorption devient :

$$bC_0 q_{max} \frac{D(1-\varepsilon)}{r_p^2} \frac{\partial C^*}{\varepsilon} \frac{\partial C^*}{\partial X} + C_0 \frac{\partial C^*}{\partial T} + q_{max} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}^*}{\partial T} = 0 \quad (II-41)$$

$$\text{Avec } dz = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \cdot \frac{vr_p^2 dX}{Dbq_{max}}$$

Les conditions de continuité étant respectées, le transfert de matière dans la couche laminaire entourant la particule se fait par diffusion moléculaire. L'épaisseur de cette couche laminaire et par conséquent le coefficient de transfert de masse, est déterminée par les conditions hydrodynamiques. Il est commode dans ces conditions de traduire les cinétiques de transfert de matière en termes de coefficient de diffusion en faisant intervenir les coefficients de transfert et la force motrice qui régit le mécanisme :

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = K_L a (C - C_e) = \frac{3K_L}{r_p} (C - C_e) \quad (II-43)$$

Où « a » est la surface d'échange par unité de volume qui, dans le cas d'une particule sphérique, est égale à (3/r) et \bar{q} la concentration moyenne de la phase adsorbée.

En remplaçant dans l'équation précédente :

$$\frac{d\bar{q}^*}{dt} = \frac{6K_L C_0}{d_p q_{max}} (C^* - C_e^*) \quad (II-44)$$

On obtient finalement le bilan écrit autrement :

$$bq_{max} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial C^*}{\partial X} + \frac{\partial C^*}{\partial T} + \frac{(1-\varepsilon) 6K_L}{\varepsilon d_p} (C^* - C_e^*) = 0 \quad (II-45)$$

La Simulation de cette équation différentielle qui est maintenant du premier ordre sera exécutée par le Logiciel « Matlab 6.5 » en utilisant un programme de résolution propre au logiciel *la fonction PDEPE* (Partial Differential Equations Parabolic and Elliptic). C'est une fonction qui permet de trouver des solutions à des systèmes d'équations différentielles aux dérivées partielles avec une variable de temps et d'espace.

II-5-5-3- Modèle de diffusion de la surface homogène

Ce modèle comme le précédent permet de déterminer les courbes de percée en supposant que la cinétique d'adsorption est quasi instantanée, et pour pouvoir caractériser correctement notre colonne on la subdivise en (N) parties identiques dont la valeur propre (p) est déterminée par les caractéristiques du système :

$$p = P_e H_l / d_p = 2(N-1) \quad (II-46)$$

Le nombre de Peclet est donné par $P_e = v d_p / D$ (II-47)

qui nous permettra par la suite de déterminer (N).

Un bilan de matière par unité de surface sur la section i du lit donnera :

$$Q(C_{i-1} - C_i) = \frac{m}{N} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \varepsilon \frac{V_{lit}}{N} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (II-48)$$

$$\frac{\partial q_i(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_i(r,t)}{\partial r} \right) \quad (II-49)$$

L'équilibre à l'interface liquide- solide est donné par une relation type Langmuir :

$$q_{s,i}(t) / q_{max} = b C_{s,i}(t) / (1 + k C_{s,i}(t)) \quad (II-50)$$

Avec les conditions initiales et aux limites

$$q_i(r,0) = C_i(0) = C_{s,i}(0) = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial q_i(r,t)}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

D'après la première loi de Fick à l'interface solide liquide, le flux de diffusion est donné par :

$$D \left(\frac{\partial q_i(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_p} = k_L (C_i - C_{s,i}) \quad (II-51)$$

Comme pour le modèle de Garg-Ruthven, introduisons des variables adimensionnelles pour la suite du calcul :

$$C^* = C/C_0 \quad \text{Concentration réduite}$$

$$C_s^* = C_s/C_0 \quad \text{Concentration superficielle réduite}$$

$$q_i^*(r,t) = q_i(r,t)/q_{max} \quad \text{Concentration réduite de la phase adsorbée de la section i}$$

$$q_{s,i}^*(r,t) = q_{s,i}(r,t)/q_{max} \quad \text{Concentration réduite superficielle de la phase adsorbée de la section i}$$

$$\bar{q}_i^*(r,t) = \bar{q}_i(r,t)/q_{max} \quad \text{Concentration moyenne réduite de la phase adsorbée de la section i}$$

$$T = 4Dt/d_p^2 \quad \text{Temps réduit}$$

$$R = 2r/d_p \quad \text{Distance radiale réduite}$$

En remplaçant dans notre système d'équations les différentes variables par leurs correspondants réduits respectifs on obtient :

$$QC_0(C_{i-1}^* - C_i^*) = \frac{mq_{max}}{N} \cdot \frac{\partial \bar{q}_i^*}{\partial t} + \frac{\varepsilon \cdot C_0 \cdot V_{lit}}{N} \cdot \frac{\partial C_i^*}{\partial t} \quad (II-52)$$

$$\bar{q}_i^*(R,T) = 3 \int_0^1 q_i^*(R,T) R^2 dR \quad (II-53)$$

$$\frac{\partial q_i^*(R,T)}{\partial T} = \frac{1}{R_p^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial q_i^*(R,T)}{\partial R} \right) \quad (II-54)$$

$$q_{s,i}^*(t) = bC_{s,i}^*(t) / (1/C_0 + bC_{s,i}^*(t)) \quad (II-55)$$

$$q_i^*(R,0) = 0 ; \quad \partial q_i^*(0,T) / \partial R = 0$$

$$\partial q_i^*(1,T) / \partial R = B_i (C_i^* - C_{s,i}^*) \quad (II-56)$$

$$\text{Avec } B_i = \frac{k_L d_p C_0}{2Dq_{max}} : \text{ nombre de Biot}$$

Pour trouver l'évolution de la concentration de sortie en fonction du temps c'est à dire la courbe de percée, il faut trouver la solution de l'équation du bilan partiel de transfert de matière (II-52) [79-85]

La méthode de résolution choisie est celle proposée par Villadsen et Stewart (1967) [81], bien que développée dans les années 70, cette méthode d'intégration numérique dite « des collocations orthogonales » est toujours d'actualité.

Cette méthode de résolution permet, comme pour la précédente, de transformer un système d'équations aux dérivées partielles en un système d'équations différentielles ordinaires plus faciles à résoudre. Les techniques ultérieures de résolution feront appel aux méthodes d'intégration classiques.

Dans notre cas il s'agit de résoudre le problème de la diffusion du soluté dans notre adsorbant. Nous avons choisi d'utiliser une méthode de collocation à quatre (4) points pour suivre l'évolution de la concentration à l'intérieur du grain.

Les différents points choisis correspondent à différentes positions de la concentration dans le grain.

$$\text{A partir de l'équation : } \frac{\partial q_i(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_i(r,t)}{\partial r} \right)$$

On obtient le système d'équations décrivant l'évolution de la concentration dans le grain:

$$\frac{\partial q_{1,i}^*}{\partial t} = \frac{4D}{d_p^2} (B_{11} \cdot q_{1,i}^* + B_{12} \cdot q_{2,i}^* + B_{13} \cdot q_{3,i}^* + B_{14} \cdot q_{4,i}^*) \quad (II-57)$$

$$\frac{\partial q_{2,i}^*}{\partial t} = \frac{4D}{d_p^2} (B_{21} q_{1,i}^* + B_{22} q_{2,i}^* + B_{23} q_{3,i}^* + B_{24} q_{4,i}^*) \quad (II-58)$$

$$\frac{\partial q_{3,i}^*}{\partial t} = \frac{4D}{d_p^2} (B_{31} q_{1,i}^* + B_{32} q_{2,i}^* + B_{33} q_{3,i}^* + B_{34} q_{4,i}^*) \quad (II-59)$$

Nous n'avons pas besoin d'écrire l'équation au point de collocation orthogonale 4 correspondant à la surface du grain puisque l'équation (II-56) nous permet d'écrire :

$$A_{41} \cdot q_{1,i}^* + A_{42} \cdot q_{2,i}^* + A_{43} \cdot q_{3,i}^* + A_{44} \cdot q_{4,i}^* = B_i (C_i^* - C_{s,i}^*) \quad (II-60)$$

De plus à l'interface l'équilibre solide -liquide est régi par l'équation de Langmuir

$$q_{4,i}^*(t) = q_{s,i}^*(t) = \frac{b \cdot C_{s,i}^*(t)}{1/C_0 + b \cdot C_{s,i}^*(t)} \quad (II-61)$$

$$\frac{dq_i^*}{dt} = \frac{6k_L C_0}{d_p \cdot q_{max}} (C_i^* - C_{i,s}^*) \quad (II-62)$$

Il s'agit ne l'oublions pas de trouver comment évolue la concentration de sortie en fonction du temps, pour cela remplaçant dans l'équation (II-48), les différents termes par leurs expressions correspondantes, il vient après réarrangement :

$$\frac{dC_i^*}{dt} = \frac{NQ}{\varepsilon V_{lit}} (C_{i-1}^* - C_i^*) - \frac{12D\rho_{lit}q_{max}}{\varepsilon C_0 d_p^2} \cdot \sum_{j=1}^4 A_{4j} \times q_{j,i}^* \quad (II-63)$$

Evolution de la concentration de sortie dans la phase liquide avec :

$$\frac{dq_{4,i}^*}{dt} = \frac{1}{A_{4,4}} \left[B_i \frac{dC_i^*}{dt} - \sum_{j=1}^3 (A_{4j} \frac{dq_{j,i}^*}{dt}) \right] \quad (II-64)$$

Evolution de la concentration à l'interface liquide- solide. Les équations [II-57,58, 59] et [II-63,64] constituent pour chaque élément de volume considéré un système de cinq équations à cinq inconnues.

II-5-6 - Résultats de la simulation

Les différents systèmes d'équations établis, un programme a été réalisé sous MATLAB version 6.5 nous donnons l'évolution de la concentration de la phase liquide à la sortie de la colonne pour les trois modèles étudiés, pour les trois paramètres de fonctionnement, c'est-à-dire, la hauteur du lit, la concentration et le débit de l'alimentation.

- Le modèle de Bohart –Adam admet une solution analytique et les courbes de percée sont directement obtenues. Le coefficient de diffusion du phénol a été tiré de la littérature [53]: $D = 6,14.10^{-12} \text{ m}^2 / \text{s}$.

La constante cinétique d'adsorption k est calculée à partir de la relation de Adams – Bohart- Thomas, en utilisant les cinétiques d'adsorption en batch :

$$\frac{dq}{dt} = kC(q_{max} - q) - k'q \quad (II-65)$$

Au temps $t = 0$, la quantité adsorbée est nulle ($q = 0$) et la concentration de la phase aqueuse est égale à celle de la solution à traiter ($C = C_0$) l'équation précédente donne le

coefficient initial d'adsorption : $k = \frac{V}{C_0 m q_{max}} \left(\frac{dC}{dt} \right)_{t=0}$

- Concernant le modèle de Garg-Ruthven, la résolution du système d'équations s'est faite avec l'utilisation de la fonction propre au logiciel « Matlab » qui est la fonction PDEPE. Cela est possible en faisant intervenir la technique de résolution dite de séparation de variables avec introduction d'une base orthogonale. C'est une méthode très utilisée dans le domaine des phénomènes de transfert où interviennent des équations différentielles dans les différents bilans.

Considérons l'équation suivante : $\frac{\partial u}{\partial t} = f(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \dots)$

Avec : $x \in [x_0, x_1]$ domaine spatial et $t \in [0, t_f]$ domaine temporel

La solution de cette équation est approximée par la série suivante :

$$u(x, t) = \sum_{j=1}^N \alpha_j(x) \cdot u_j(t)$$

Les α_j sont des bases orthogonales telles que : $\alpha_j(x_i) = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$

Comme bases orthogonales, on considère le polynôme d'interpolation de Lagrange

défini comme suit : $\alpha_j(x) = \frac{P_{N+2}(x)}{(x-x_j) \cdot P'_{N+2}(x_j)}$

Les points x_i sont les points d'interpolation et les polynômes P_{N+2} et P'_{N+2} sont donnés

par : $P_{N+2}(x) = \prod_{i=0}^{N+1} (x-x_i)$ et $P'_{N+2}(x) = \frac{d}{dx}(P_{N+2}(x))$

Avec cette méthode, les dérivées partielles sont calculées comme suit :

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \sum_{j=0}^{N+1} \alpha_j(x) \cdot \frac{du_j(t)}{dt} ; \quad \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} = \sum_{j=0}^{N+1} \frac{d\alpha_j(x)}{dx} \cdot u_j \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = \sum_{j=0}^{N+1} \frac{d^2 \alpha_j(x)}{dx^2} \cdot u_j$$

Alors, aux points x_i , on peut écrire :

$$\left. \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \right|_{x=x_i} = \frac{\partial u_i(t)}{\partial t} ; \quad \left. \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right|_{x=x_i} = \sum_{j=0}^{N+1} A_{ij} \cdot u_j(t) \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} \right|_{x=x_i} = \sum_{j=0}^{N+1} B_{ij} \cdot u_j(t)$$

Avec : $A_{ij} = \left. \frac{d\alpha_j(x)}{dx} \right|_{x=x_i}$ et $B_{ij} = \left. \frac{d^2 \alpha_j(x)}{dx^2} \right|_{x=x_i}$

L'avantage de la méthode des collocations orthogonales sur les autres méthodes numériques de résolution est qu'elle ne nécessite que peu de points de discrétisation, permettant un calcul rapide contrairement aux autres méthodes.

- Pour le modèle de diffusion de surface homogène, on a le système d'équation suivant (1) et on a utilisé la méthode de Runge – Kutta pour sa résolution [86].

Un système d'ordre 4 est utilisé.

$i = 1 \dots N$, est le nombre d'équilibre ou encore le nombre d'unité de transfert équivalent (N) à la hauteur de la colonne pour les conditions opératoires considérés calculé à partir des relations (II-46,47).

h dans le système d'équations (1) est l'incrément de temps égal à 30minutes dans notre cas.

(1)

(2)

$$\left[\begin{array}{l} q_{1,i;j+1}^* = q_{1,i;j}^* + \frac{h}{6}(f_1 + 2f_2 + 2f_3 + f_4) \\ q_{2,i;j+1}^* = q_{2,i;j}^* + \frac{h}{6}(g_1 + 2g_2 + 2g_3 + g_4) \\ q_{3,i;j+1}^* = q_{3,i;j}^* + \frac{h}{6}(l_1 + 2l_2 + 2l_3 + l_4) \\ q_{4,i;j+1}^* = q_{4,i;j}^* + \frac{h}{6}(p_1 + 2p_2 + 2p_3 + p_4) \\ C_{1,i;j+1}^* = C_{1,i;j}^* + \frac{h}{6}(r_1 + 2r_2 + 2r_3 + r_4) \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{l} \frac{\partial q_{1,i}^*}{\partial t} = f(t, q_{1,i}^*, q_{2,i}^*, q_{3,i}^*, q_{4,i}^*, C_i^*) \\ \frac{\partial q_{2,i}^*}{\partial t} = g(t, q_{1,i}^*, q_{2,i}^*, q_{3,i}^*, q_{4,i}^*, C_i^*) \\ \frac{\partial q_{3,i}^*}{\partial t} = l(t, q_{1,i}^*, q_{2,i}^*, q_{3,i}^*, q_{4,i}^*, C_i^*) \\ \frac{\partial q_{4,i}^*}{\partial t} = p(t, q_{1,i}^*, q_{2,i}^*, q_{3,i}^*, q_{4,i}^*, C_i^*) \\ \frac{\partial C_{1,i}^*}{\partial t} = r(t, q_{1,i}^*, q_{2,i}^*, q_{3,i}^*, q_{4,i}^*, C_i^*) \end{array} \right]$$

Avec

$$f_1 = f(t_j, q_{1,i;j}^*, q_{2,i;j}^*, q_{3,i;j}^*, q_{4,i;j}^*, C_{ij}^*)$$

$$f_2 = f(t_j + \frac{h}{2}, q_{1,i;j}^* + \frac{h}{2}f_1, q_{2,i;j}^* + \frac{h}{2}g_1, q_{3,i;j}^* + \frac{h}{2}l_1, q_{4,i;j}^* + \frac{h}{2}p_1, C_{ij}^* + \frac{h}{2}r_1)$$

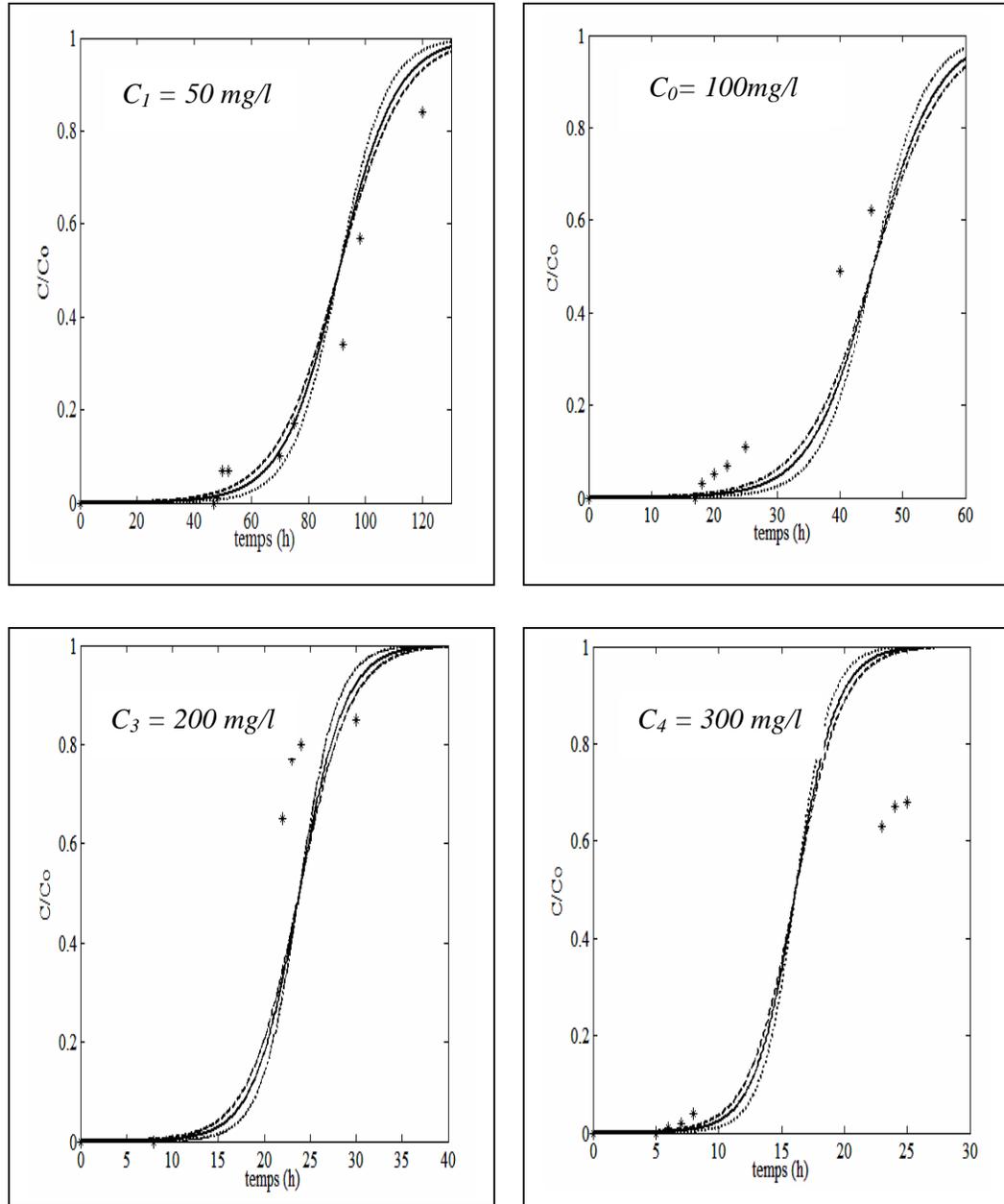
$$f_3 = f(t_j + \frac{h}{2}, q_{1,i;j}^* + \frac{h}{2}f_2, q_{2,i;j}^* + \frac{h}{2}g_2, q_{3,i;j}^* + \frac{h}{2}l_2, q_{4,i;j}^* + \frac{h}{2}p_2, C_{ij}^* + \frac{h}{2}r_2)$$

$$f_4 = f(t_j + h, q_{1,i;j}^* + hf_3, q_{2,i;j}^* + hg_3, q_{3,i;j}^* + hl_3, q_{4,i;j}^* + hp_3, C_{ij}^* + hr_3)$$

Les différents paramètres g_i , l_i , p_i , r_i , sont calculés de la même manière que les f_i .

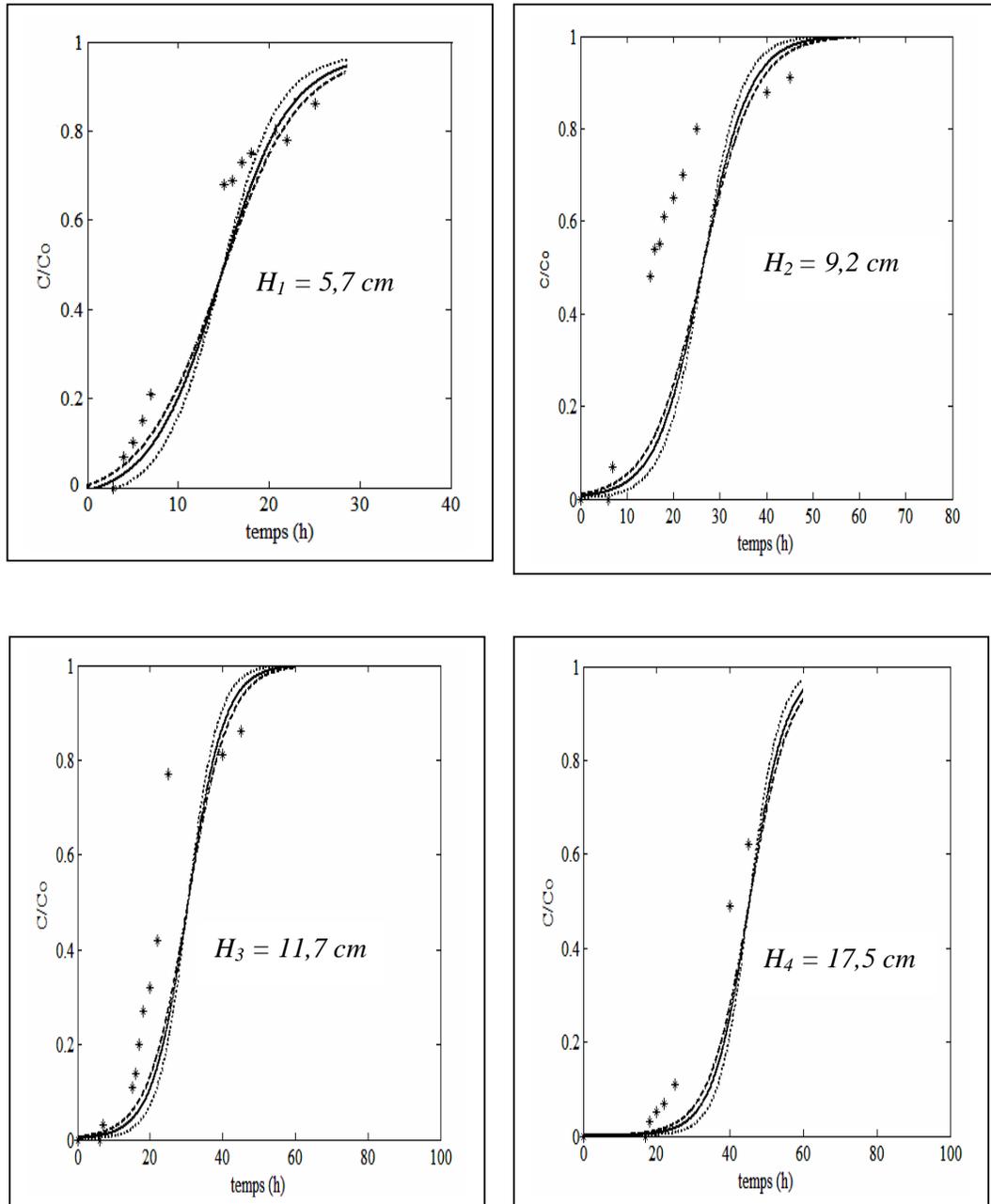
Les différents résultats sont représentés graphiquement.

- + Points expérimentaux ; --- Modèle de Boharts- Adams,
- Modèle de Garg – Ruthven ; Modèle de la surface homogène



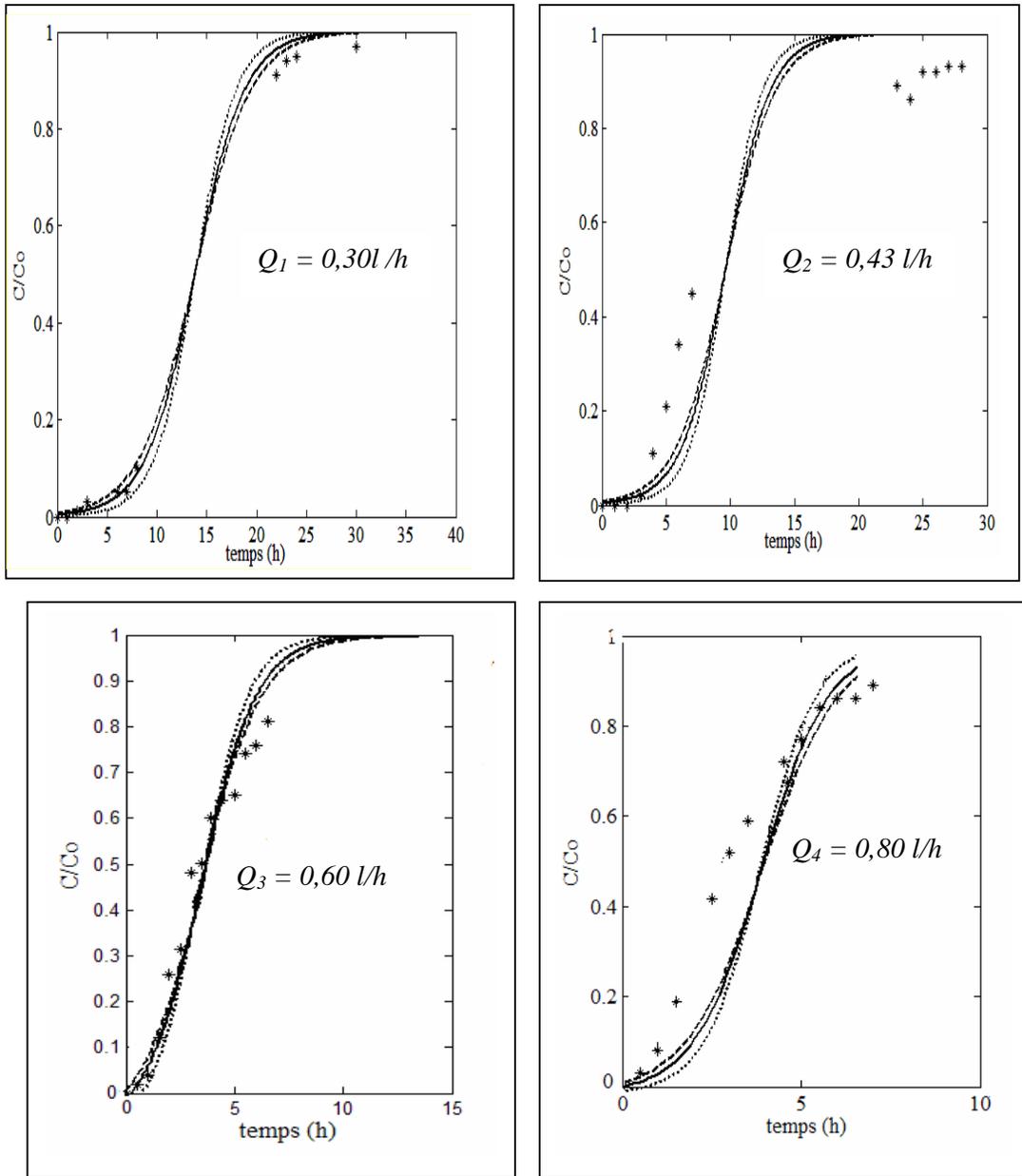
Figs. II- 20: Courbes de percée pour différentes concentrations initiales.

$Q = 0,3 \text{ l/h}$; $H = 17,5 \text{ cm}$; $m = 15 \text{ g}$.



Figs. II –21: Courbes de percée pour différents hauteurs de lit.

$C_0 = 200 \text{ mg/l}$; $Q = 0,30 \text{ l/h}$



Figs. II- 22: Courbes de percée pour différents débits d'alimentation.

$C_0 = 200 \text{ mg/l}$; $H = 9,2 \text{ cm}$

Comme on peut le constater, les trois modèles simulés ont pu prédire de façon satisfaisante les résultats obtenus expérimentalement.

Le fait d'avoir négligé la dispersion axiale, somme toute logique au vu du diamètre, et considéré que le coefficient de diffusivité est constant durant tout le processus d'adsorption, a entraîné une réponse adéquate aux sollicitations imposées.

La saturation du lit n'étant pas totale au passage de la zone de transfert de matière (on a une variation de la porosité du lit), ceci entraîne une variabilité dans le coefficient de transfert de matière, il diminue.

A cela s'ajoute aussi la contribution des phénomènes de colmatage et d'encombrement stérique qui eux entraînent une variation (une diminution) de la porosité du lit, tout ceci se traduit par un temps de saturation simulé plus faible dans la majorité des cas.

De plus on ne note pas d'écart significatif entre les trois modèles, les écarts constatés sont minimes (lors du choix des modèles de simulation, on était loin de s'attendre à des résultats aussi proches).

Notre adsorbant possédant une surface homogène, très peu de micropores, on peut donc dire que la cinétique d'adsorption est la même pour les trois modèles qui réagissent identiquement aux stimuli exercés. Les minimes écarts constatés sont dus pour :

- *le modèle de Bohart –Adams :*

Aux faibles concentrations, ne tenant compte que du temps de formation de la ZTM, c'est à dire du temps d'adaptation du système adsorbât- adsorbant, et négligeant initialement les résistances au transfert (qui sont d'ailleurs faibles), c'est le modèle qui est le plus proche des points expérimentaux. Tenant compte de la saturation du lit, la porosité diminuant, de même que les coefficients de transfert de matière le modèle donne toujours les meilleurs résultats.

- *le modèle de la surface homogène :* le flux d'échange de transfert de matière entre les deux phases fait intervenir la concentration surfacique qui est instantanément atteinte, d'où une réponse rapide aux faibles concentrations. Par la suite, la porosité diminuant (on peut considérer que c'est le diamètre des grains qui augmente) entraîne une diminution de la quantité de soluté échangée, d'où une diminution de la cinétique d'adsorption. Ceci conduit à un retrait de la courbe de percée par rapport au modèle précédent.

- *Modèle de Garg-Ruthven, :* il est moins sensible que le modèle précédent, parce que tout simplement il fait intervenir la concentration à l'équilibre, donc le coefficient

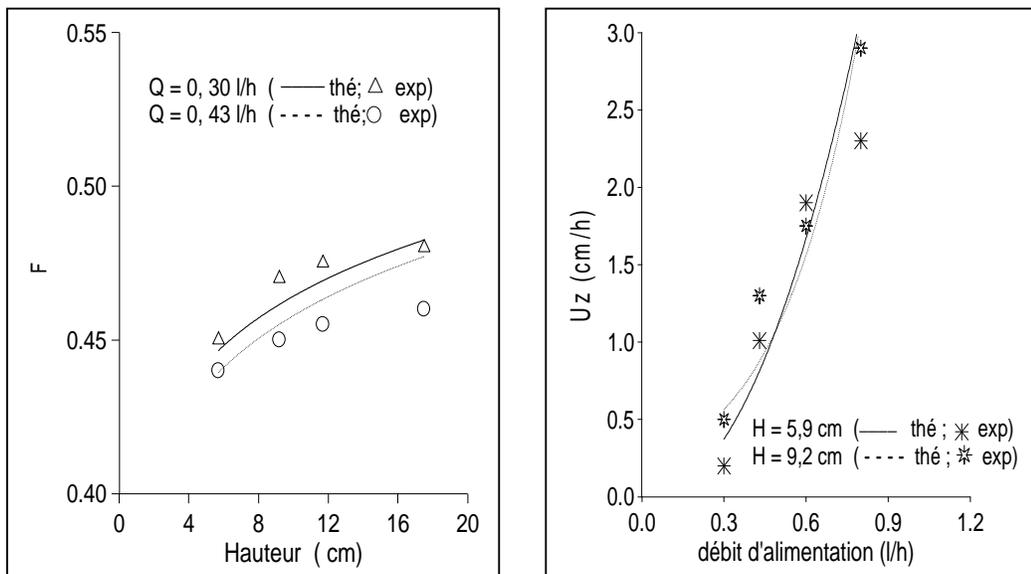
global d'échange entre les deux phases est plus petit que dans le modèle précédent qui lui fait intervenir le coefficient partiel de transfert coté liquide.

Comme nous pouvons le voir, et en faisant abstraction de calculs et de graphes fastidieux, a priori nous pouvons conclure qu'à partir des courbes de percée expérimentales et théoriques, que les différents paramètres d'évaluation des performances de filtres sont de même ordre de grandeurs. Les courbes de percée théoriques éviteront à coup sur, les erreurs dues à la manipulation. Mais il est primordial dans le cas de dimensionnement d'un filtre, de faire appel à des expériences permettant de vérifier la justesse des modèles proposés et de les corriger le cas échéant [87-89].

Une étude comparative a été faite pour vérifier quelques paramètres d'évaluation des caractéristiques du filtre et de sa capacité d'élimination [90].

Afin de vérifier la validité des modèles théoriques avec nos résultats expérimentaux, nous avons à partir des courbes de percée théoriques (modèle de Garg-Ruthven), calculé les paramètres propres (F , H_z , U_z) de la zone de transfert de matière développée par le modèle choisi, et comparé avec ceux de nos résultats expérimentaux.

Nous avons pour cela représenté graphiquement les évolutions de deux ces paramètres en fonction de nos conditions opératoires.



Figs. II- 23 : Evolutions de la capacité et de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction de la hauteur et du débit d'alimentation pour $C_0 = 100$ mg/l

Comme on le constate, on a concordance entre les valeurs issues de l'expérimentation et celles déterminées théoriquement.

CHAPITRE- III -

Biodégradation du phénol en réacteur fermé (Batch)

III-1-INTRODUCTION

Comme nous l'avons déjà fait remarquer le phénol et les composés phénoliques sont intensivement utilisés dans différentes industries comme celles de production de résine, de pétrochimie, de raffinage,... la suite est que ces produits dont la toxicité n'est plus à démontrer se retrouvent dans les rejets industriels, contaminant par la même le sol, les eaux de surface et souterraines et affectant sérieusement les organismes vivants [91]. Comme cité précédemment, plusieurs traitements physico-chimiques ont été mis au point avec plus ou moins de succès dans l'élimination ou la réduction de cette pollution. Pour palier aux inconvénients liés aux différentes techniques, d'autres méthodes alternatives ont été mises au point : *Des méthodes biologiques* permettant d'une part une dégradation des polluants contrairement aux autres techniques qui elles les transfèrent ou les transforment et d'autre part une réduction des coûts de traitements [92].

La biodégradation correspond à l'action de dégrader partiellement ou totalement un composé organique par des agents biologiques, généralement microbiens, avec comme rejets soit des produits intermédiaires (métabolites), soit des produits simples comme H₂O, CO₂, CH₄, H₂, et dans ce cas on parlera de minéralisation [93].

En général, les bactéries utilisées dans ce genre de mécanisme sont des aérobies possédant une croissance rapide et une efficacité accrue comparativement aux bactéries anaérobies. On peut en citer : *Pseudomonas sp* [94, 95] ; *Acinetobacter* [96], *Rhodococcus* [97], *Phanerochaete* [98] et *Cryptococcus* [99].

La dégradation du phénol par des cultures pures et mixtes a fait l'objet d'une étude particulière [100-103]. Un certain nombre de ces micro-organismes, notamment les *Pseudomonas (aeruginosa et putida)* sont capables de croître en utilisant le phénol comme seule source de carbone et d'énergie [104-105].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination du phénol par une méthode alternative à l'adsorption à savoir sa biodégradation par des bactéries. La finalité du travail est d'aboutir à la mise au point d'un bioréacteur combinaison de l'adsorption et de la biodégradation. Le support bactérien, ici le charbon actif en grains, s'autorégénère tout en éliminant le polluant. Pour cela la méthodologie appliquée est la suivante : En premier lieu une étude en batch (bioréacteur fermé) nous permettra de déterminer le milieu de culture adéquat pour une croissance bactérienne optimale. Par la suite, la concentration en substrat maximale biodégradable en faisant varier quelques paramètres opératoires tels que la température et l'oxygénation.

L'étape suivante est l'immobilisation de la souche bactérienne pure sur un support, pour une bioadsorption (adsorption- dégradation) en colonne en faisant varier ici aussi quelques paramètres opératoires tels que la hauteur du lit, la concentration et le débit de

l'effluent. Une exploitation et une interprétation des différents résultats seront faites. Des modèles seront proposés afin de valider les résultats expérimentaux.

III-2- LES MECANISMES DE LA BIODEGRADATION

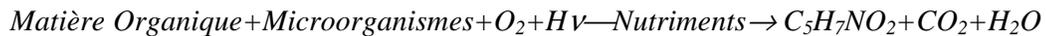
La dégradation de substances organiques se fait par la sécrétion par la bactérie d'enzymes qui sont en fait des catalyseurs organiques se transformant et se régénérant au cours du processus mis en œuvre.

On distingue *les enzymes extracellulaires* qui provoquent la destruction des structures moléculaires complexes et *les enzymes intracellulaires*, qui eux en assurent l'assimilation. Ce processus peut être aérobie, anaérobie ou les deux à la fois. Du fait du caractère beaucoup plus exothermique du métabolisme aérobie, le processus étant plus rapide et plus complet, avec en plus, une production de masse cellulaire beaucoup plus importante, c'est le premier qui est universellement utilisé à cause de sa supériorité avérée, tout au moins pour des effluents à traiter en faibles concentrations [106].

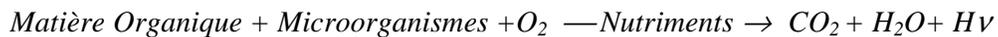
III-2-1- En Aérobiose

Le schéma suivant représente les différentes réactions se déroulant lors d'un processus de biodégradation de la matière organique :

- Réaction d'anabolisme (III-1)



- Réaction de catabolisme (III-2)



- Oxydation de la biomasse (respiration endogène) (III-3)



($\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$: représentation chimique de la matière vivante).

La première phase *Anabolisme* conduit à un accroissement de la biomasse, la seconde *le Catabolisme*, concerne les différentes étapes de dégradation. Durant le processus, on a libération d'énergie, une partie est dissipée sous forme de chaleur, et le reste récupéré sert à synthétiser des composés riches en énergie (ATP).

De façon générale, les hydrocarbures mono et polycycliques sont accessibles aux attaques bactériennes. L'attaque (propre à chaque souche) est initiée soit par des mono-

oxygénases (hydroxylases) qui agissent sur les substituants alkyles ou sur le cycle lui-même, soit par des dioxygénases qui agissent directement sur le cycle.

Un mode d'attaque souvent utilisé, par une dioxygénase sur le noyau aromatique est illustré par la figure N°III-1 [107]. Pour un même composé le mécanisme réactionnel dépend aussi de la souche bactérienne ; pour le toluène, cinq souches ont été étudiées et le mode de dégradation est illustré par la figure N° III-2 [108].

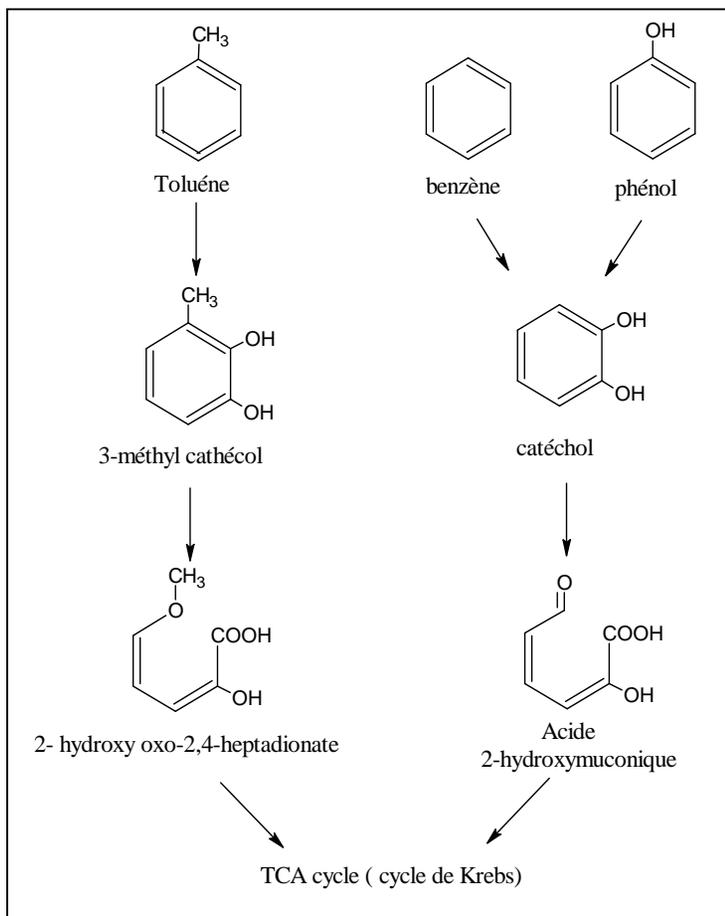


Fig. III-1 : Mécanisme réactionnel du catabolisme du phénol, toluène et benzène par *Pseudomonas putida F1*

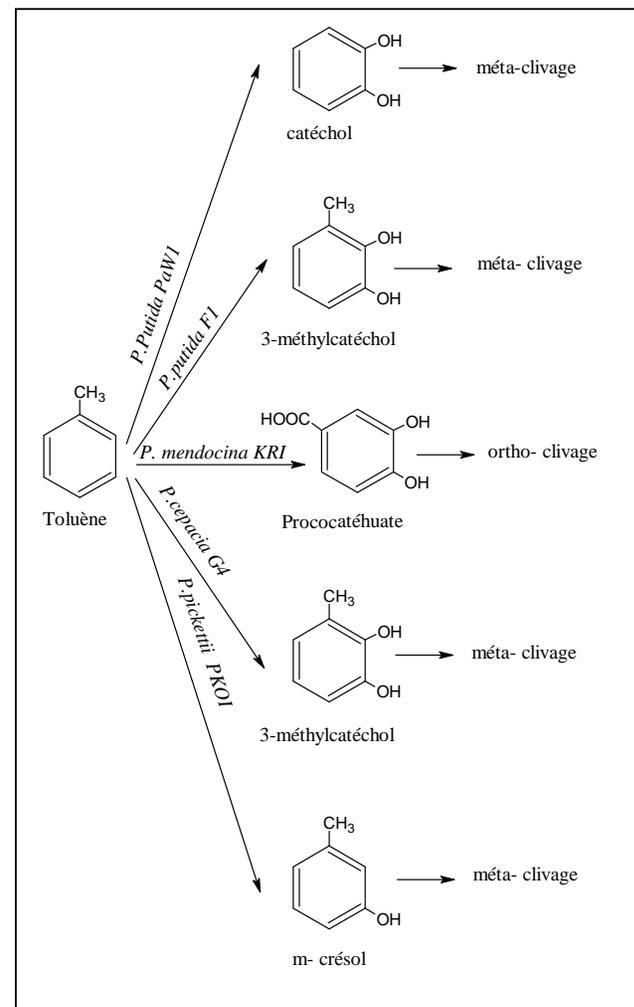
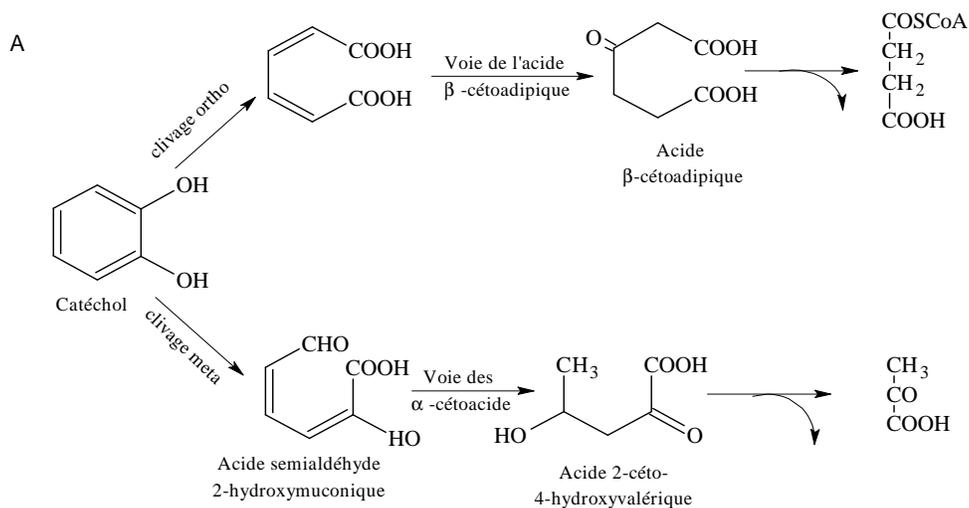


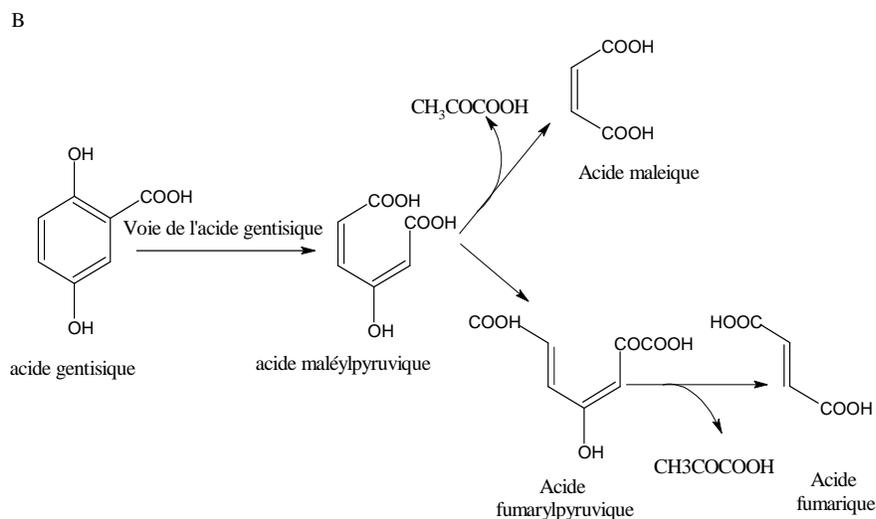
Fig. III-2 : Les différents mécanismes de la biodégradation du toluène

Concernant le phénol, une voie métabolique typique est celle de l'hydroxylation du cycle aromatique permettant d'obtenir un dérivé du catéchol, puis le cycle est ouvert par une ortho ou une méta oxydation, comme illustrée par la figure N°III-3 [109]

A : voies de l'acide β -cétoadipique et des α -cétoacides.



B : voie de l'acide gentisique.



Figs. III- 3 : Schéma général de l'ouverture du cycle benzénique.

III-2-2 - En anaérobiose :

La dénitrification apparaît comme le système le plus efficace dans le cas de bactéries sulfato-réductrices (réduction de SO_4^{2-} en H_2S), elles peuvent minéraliser le toluène :



D'autres bactéries utilisent le Fe^{3+} comme accepteur d'électrons. A noter que dans des conditions de méthanogenèse, certaines bactéries peuvent également minéraliser le toluène en produisant du CO_2 et du CH_4 [110]. Pour le phénol, une croissance est observée pour diverses bactéries. Dans tous les cas étudiés, le phénol semble être carboxylé en 4-hydroxybenzoate de plus, la croissance bactérienne dépend de la présence de CO_2 [111].

III-3- MODELISATION DE LA CROISSANCE BACTERIENNE

III-3-1- généralités sur les bactéries

Concernant la biodégradation du phénol, plusieurs bactéries et champignons l'utilisent comme source unique de carbone et d'énergie et parmi une collection de plus de 700 bactéries, les *Pseudomonas* (48 souches sélectionnées) s'avèrent être le groupe le plus abondant et le plus performant. On peut en citer les espèces : putida, fluorescens, cepacia, testosteroni, vesicularis, maltoph... [112,113]

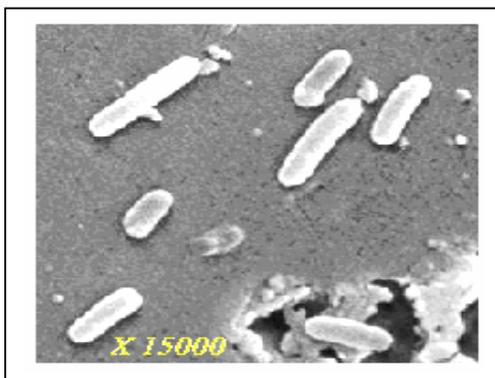


Fig.III-4 : profil d'une bactérie du genre *Pseudomonas* [114]

Parmi ces souches, *Pseudomonas aeruginosa* plus communément appelé bacille pyocyanique vit à l'état saprophyte dans l'eau (eau douce ou de mer), le sol humide et sur les végétaux. Elle peut vivre en commensale dans le tube digestif de l'homme. C'est un agent pathogène opportuniste. Ses besoins nutritifs de croissance comprennent des besoins élémentaires tels le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, et l'azote, des besoins

énergétiques apportés pour la plupart des cas par des sucres comme le glucose, et enfin des besoins spécifiques.

Ses caractéristiques bactériologiques sont : Bacille Gram négatif, très mobile grâce à des flagelles polaires (déplacement en ligne droite), aérobic strict, au métabolisme respiratoire. Il se caractérise par la production d'un pigment pyocyanique (bleu vert) favorisée par la présence d'ions inorganiques. *P. aeruginosa* est capable de produire de nombreux métabolites : l'entérotoxine A, l'exotoxine A, l'exoenzyme S, la phospholipase (enzyme hydrolysant la lécithine), les protéases (collagénase, élastases)

III-3-2- Modélisation

Dans un milieu liquide non renouvelé contenant les besoins nutritifs adéquats, la plupart des bactéries ont une croissance bactérienne homogène. On peut de façon simple suivre cette évolution en mesurant la concentration cellulaire générée par le milieu. Cette croissance peut être schématisée par la courbe de croissance :

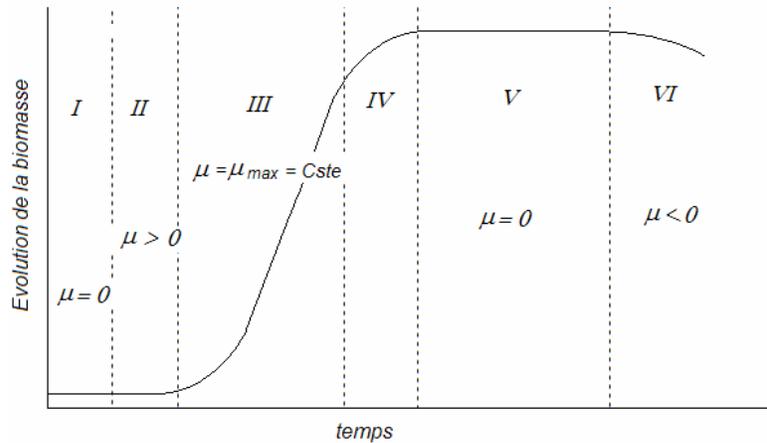


Fig.III-5 : Courbe de croissance en milieu non renouvelé.

I = Phase de latence ; II = phase d'accélération ;
 III = phase logarithmique ou exponentielle ; IV = phase de
 ralentissement ; Phase stationnaire ; VI = phase de déclin.

- Phase de latence : période d'adaptabilité des bactéries au milieu, la nature et le volume de l'inoculum, le manque d'un nutriment ou sa synthèse lente peut prolonger cette période.
- Phase d'accélération : La croissance bactérienne se fait selon

$$B_n = B_0 2^n ; n = \mu(t_n - t_0) ; T = \frac{1}{\mu} \quad (III-5)$$

$$B_n = B_0 2^n \Rightarrow B_n = B_0 2^{\mu(t_n - t_0)}$$

- *Phase exponentielle* : durant cette phase le taux de croissance est constant et est maximal :

$$\begin{aligned} \ln B_n &= \mu_{max}(t_n - t_0) \ln 2 \cdot \ln B_0 \\ \Rightarrow \mu_{max} &= (\ln B_n - \ln B_0) / (t_n - t_0) \cdot \ln 2 \end{aligned} \quad (III-6)$$

En milieu non renouvelé cette phase ne se maintient pas, la consommation des nutriments et surtout la libération de métabolites toxiques bloque la croissance.

- *Phase stationnaire* : des divisions cellulaires existent toujours mais de nombreuses cellules meurent. Elle correspond à la sporulation et à la libération de métabolites secondaires. Par le nombre et le type de réactions mises en jeu au cours du mécanisme de la croissance microbienne, son déroulement et sa dépendance vis-à-vis des facteurs (externes et/ou internes) susceptibles d'interactions font que le phénomène est très complexe. De plus la croissance microbienne se déroulant en plusieurs étapes, la description mathématique globale est impossible. Si la phase exponentielle a pu être modélisée ce n'est pas le cas pour les autres parties. Il reste à trouver des modèles mathématiques pour les phases de ralentissement dont l'importance n'est plus à démontrer (libération de métabolites intéressants : antibiotiques peptidiques ou protoxines des insectes), et l'épuisement (auto stérilisation des cultures) [115].

- *la phase exponentielle* : L'hypothèse la plus utilisée consiste à admettre qu'il existe un rapport constant dans le temps entre la biomasse édifée et le substrat utilisé. La recherche de cette fonction est le point de départ de certains modèles. Bien que cette supposition ne soit pas rigoureuse, le substrat sert non seulement à fournir l'énergie et les éléments nécessaires à l'édification de nouvelles cellules mais, également à satisfaire leurs besoins énergétiques pour les maintenir en vie.

Parmi les modèles proposés :

- **III-3-2-1 Modèle de Monod :**

Il proposa d'exprimer le taux de croissance μ en fonction de la concentration du substrat limitant S par la relation empirique suivante, déduite, par analogie, de l'équation établie par Michaelis pour les enzymes.

Il relie le μ d'une population de micro-organismes au substrat S :

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} \quad (III-7)$$

A forte concentration, certaines substances susceptibles d'être métabolisées deviennent des inhibiteurs de croissance. La détermination de cette concentration inhibitrice est impérative dans le dimensionnement d'unités de traitement biologique des eaux polluées. Plusieurs modèles mathématiques ont été développés afin de quantifier l'effet inhibiteur des substrats toxiques sur les cinétiques de croissance microbienne. L'un des plus utilisé est :

- **III-3-2-2-Modèle de Haldane.**

$$\mu = \frac{\mu_{max}S}{K_S + S + (S^2/K_i)} \quad (III-8)$$

Cette inhibition de croissance est en partie attribuée à différents mécanismes intervenant dans le processus global de croissance microbienne (et le reste à l'accumulation de métabolites issus de la biodégradation [116-120]).

III-3-3- Détermination de K_S , μ_{max} et K_i

La représentation graphique de l'inverse de la vitesse d'élimination du substrat en fonction de l'inverse de la concentration $1/\mu = f(1/S)$ permet la détermination du μ_{max} et K_S dans l'équation de Monod. Concernant la constante d'inhibition K_i de l'équation de Haldane,

$$\text{Monod : } \mu = \frac{\mu_{max}S}{K_S + S} \Rightarrow \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{max}} + \frac{1}{S} \frac{K_S}{\mu_{max}} \quad (III-9)$$

$$\text{Haldane : } \mu = \frac{\mu_{max}S}{K_S + S + (S^2/K_i)} \Rightarrow \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{max}} + \frac{1}{S} \frac{K_S}{\mu_{max}} + \frac{S}{K_i \cdot \mu_{max}} \quad (III-10)$$

La représentation de $1/\mu$ en fonction de S , permet la détermination de la constante d'inhibition K_i (sachant que $K_S/(\mu_{max} \cdot S)$ tend vers 0 quand $S \gg K_S$).

Quelques valeurs de constantes concernant la biodégradation du phénol par différentes cultures bactériennes sont regroupées dans le tableau suivant [121].

Tableau III-1 : Constantes de la cinétique de biodégradation du phénol

Microorganismes	Modèle de Monod		Modèle de Haldane	
	$\mu_{max} (h^{-1})$	$K_S (mg.l^{-1})$	$\mu_{max} (h^{-1})$	$K_i (mg.l^{-1})$
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	0,47	31,0	0,59	460
<i>Pseudomonas fluorescens</i> 2218	0,62	18,7	0,82	475
Culture mixte	0,46	11,1	0,75	410

III- 3- 4- la cinétique de biodégradation du phénol

Après avoir étudié la cinétique de croissance bactérienne intéressons-nous maintenant à la cinétique de biodégradation du phénol. Dans le réacteur on a simultanément des deux mécanismes qui sont interdépendants et la croissance bactérienne ne peut avoir lieu sans consommation du substrat incriminé (ou tout autre).

Les cinétiques de consommation du substrat peuvent être décrites par diverses expressions mathématiques de complexité croissante. Au fur et à mesure de l'intégration des nombreuses variables intervenant dans le mécanisme de disparition de la matière organique, une grande variété d'expressions mathématiques en résulte. L'interaction entre la concentration en substrat S et la densité de biomasse B fait que la cinétique de biodégradation peut être décrite par différents modèles.

La relation entre la croissance bactérienne et la consommation du substrat pour une culture pure de microorganismes en suspension dans une solution selon Monod :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_{max}}{Y} B \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \quad \text{Et} \quad \frac{dB}{dt} = \mu_{max} B \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \quad (III-11,12)$$

Le coefficient de conversion Y correspond à l'augmentation de la biomasse par rapport à la consommation du substrat, et il est donné par [122]:

$$Y_{B/S} = \frac{B_f - B_0}{S_0 - S_f} \quad (III-13)$$

Dans la formulation de Monod, la vitesse de transformation augmente avec la concentration en substrat et à la limite (pour des concentrations élevées), la vitesse asymptotiquement s'approche de sa valeur maximale qui dans ce cas est donnée par $(\mu_{max}/Y)B$. La vitesse maximale dépend simultanément de la concentration de la biomasse, et du coefficient de conversion, mais l'approche asymptotique quant à elle dépend de la concentration de la biomasse et de la concentration seuil.

Remplaçons $(\mu_{max}/Y)B = v_{max}$, vitesse d'utilisation du substrat, l'équation précédente

$$\text{devient :} \quad \frac{dS}{dt} = -v_{max} \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \quad (III-14)$$

$$\bullet \quad \text{Si } S \ll K_S \quad \Rightarrow \quad \frac{dS}{dt} = -\frac{v_{max}}{K_S} S = k S \quad (III-15)$$

La cinétique de Monod devient une cinétique de premier ordre

$$\bullet \quad \text{Si } S \gg K_S \quad \Rightarrow \quad \frac{dS}{dt} = -v_{max} \quad (III-16)$$

La cinétique de Monod devient une cinétique d'ordre 0. Dans les deux cas la représentation graphique de $\ln(S) = f(t)$ permet la détermination des constantes de dégradation. Le choix (trois essentiellement) de la cinétique de dégradation du substrat nous est imposé par le mécanisme de son élimination [123,124].

III-3-5- Les Conditions physico-chimiques de croissance.

- Les conditions physico-chimiques du milieu influent de façon significative sur la croissance et la multiplication des bactéries, indépendamment de leurs besoins nutritifs élémentaires
 - la température : elle détermine l'activité bactérienne et peut l'inhiber totalement. En fonction des plages de températures habituelles de croissance, on distingue les bactéries : psychrophiles (5-10°C), mésophiles (20-30°C), et thermophiles (50-60°C). Les températures indiquées peuvent, selon les espèces et les souches, subir des décalages. La raison pour laquelle les bactéries ont des températures de culture différentes paraît être due, au moins en partie, à la stabilité thermique spécifique de leurs enzymes. Les bactéries pathogènes de l'homme sont mésophiles, avec un optimum aux environs de 37°C.
 - Le pH : la plupart des bactéries vivent dans un milieu neutre ou légèrement alcalin.
 - L'aération : à cause de la très faible solubilité de l'oxygène, elle constitue souvent un obstacle au développement des microorganismes aérobies.
 - L'agitation : améliore le mécanisme de diffusion de l'oxygène, des nutriments, mais peut être à l'origine de désagréments tels que les phénomènes de cisaillement et autres [109].

III-4- MATERIELS ET METHODES

III-4-1- L'inoculum

La bactérie utilisée est une souche pure de *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, (American Type Culture Collection) fournie par l'institut Pasteur d'Alger (IPA) dans un tube de conservation. Durant tout la période de l'expérimentation, la souche après repiquage est conservée sur des milieux inclinés (King A, gélose nutritive) permettant une utilisation de plus de 06 mois.

III-4-2- Milieu de culture et croissance bactérienne

Le milieu de culture contient les substances nutritives indispensables à la croissance des microorganismes. La composition du milieu minéral choisi est (pour une litre de solution): KH_2PO_4 : 1,5g; K_2HPO_4 : 0,5g; NaCl : 0,5 g; $\text{MgSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$: 0,5 g; NH_4NO_3 : 3,0 g; $\text{FeSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$: 0,02g; $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$: 0, 02 g. la solution obtenue à laquelle on rajoute du phénol est ajustée à $\text{pH} = 7$. Les solutions de CaCl_2 , de FeSO_4 et du phénol sont ajoutées par filtration stérilisante afin de se prémunir de la précipitation des sels lors de la stérilisation à l'autoclave. L'ajout de phénol en faible concentration comme seule source de carbone permet une adaptation des microorganismes à une dégradation ultérieure de concentrations plus élevées [125].

Les différentes expérimentations se déroulent dans un réacteur (Virtis omni culture de 02 litres). L'aération se fait à travers un microfiltre de 0,2 μm .

Durant l'incubation, des échantillons de 10ml sont prélevés à des intervalles de temps réguliers afin de déterminer la croissance bactérienne d'une part et la quantité de phénol dégradée d'autre part.

III-4-3- Mesure de la biomasse microbienne

La mesure de l'opacité du milieu de culture est une technique appliquée pour mesurer la biomasse. Une courbe d'étalonnage établie par ALI [126], pour la même souche permet de déduire les valeurs de la biomasse exprimée en mg de matière sèche par litre de milieu de culture. La relation donnant la matière sèche en fonction de la densité optique est $B = 434,8 DO$ (mg/l) voir annexe-III-.

III-4-4- Détermination de la concentration résiduelle du phénol

Elle est déterminée par une méthode colorimétrique selon la norme NF (T90-204) [127], basée sur la réaction entre le phénol et le 4-amino-antipyrine en présence de ferrocyanure à $\text{pH}=10$. Le complexe obtenu de couleur rouge est analysé à la longueur de $\lambda = 510$ nm déterminée préalablement (spectrophotomètre UV Visible, Shimadzu

mini 1240). Sur le même principe une courbe d'étalonnage est établie en mesurant la densité optique de différentes solutions de concentrations connues.

En accord avec la loi de Beer-Lamber sur la linéarité, la relation donnant la concentration en fonction de la densité optique (courbe d'étalonnage) est : $C = 10,2 DO$ (mg/l) (valable dans une plage de concentration allant de 0 à 5mg/l)

III-4-5- expérimentation

Les différentes expériences ont été réalisées dans le bioréacteur :

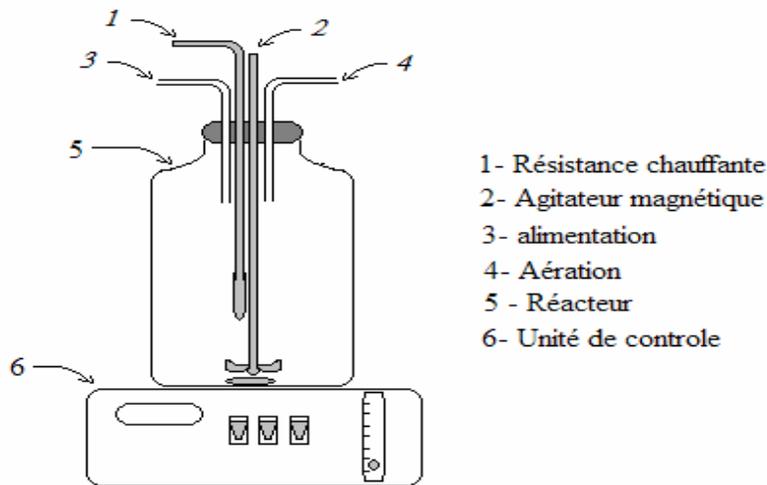


Fig. III-1 : Schéma du dispositif expérimental

Les techniques d'ensemencement, de quantification de la concentration résiduelle en phénol et de la croissance bactérienne étant mises au point et maîtrisées, on peut dès lors commencer les essais concernant la biodégradation du phénol en bioréacteur fermé et pour que le test puisse se dérouler dans des conditions optimales d'asepsie, le protocole opératoire suivant a été suivi :

- le bioréacteur contenant le milieu de culture est stérilisé à l'autoclave à 120°C pendant 20 min, les solutions de CaCl_2 , de FeSO_4 et de phénol sont alors rajoutés aseptiquement à travers un filtre stérilisant.
- dans une zone stérile, on ajoute au fermenteur la préculture à 1% en volume préparée 24 heures avant l'expérimentation par ensemencement de la bactérie sur le même milieu à 100 mg de phénol /l

III- 5- RESULTATS ET DISCUSSIONS

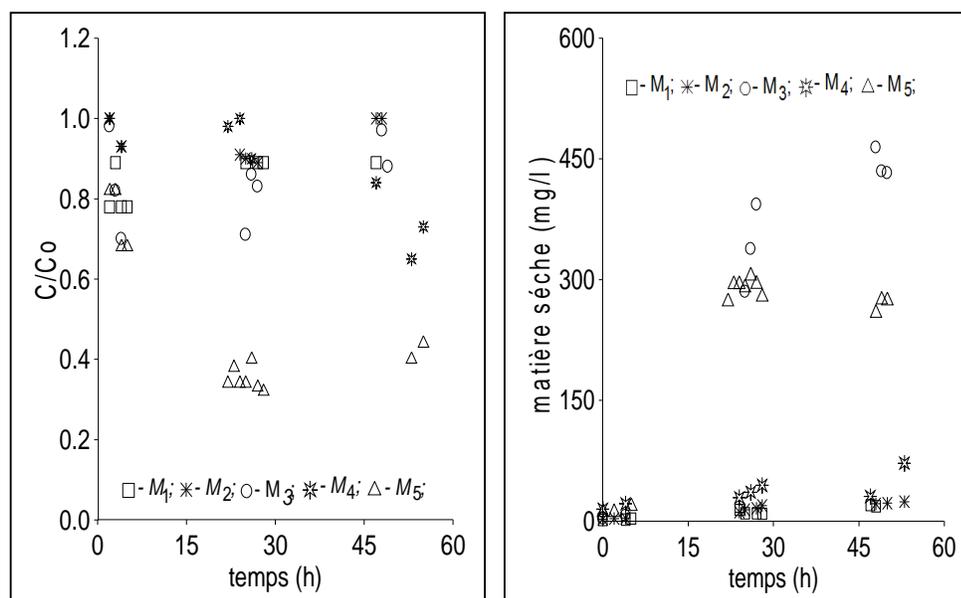
III-5-1- Influence de la composition du milieu

L'étude individuelle et combinée de différents composants (glucose, extrait de levure, et minéraux) intervenant dans le processus de dégradation du phénol a été réalisée.

Tableau. III-2 : la composition du milieu utilisé, $T = 30^{\circ}\text{C}$.

Milieu	composition
M_1	Eau distillée + 100mg de phénol
M_2	M_1 + glucose
M_3	M_1 + extrait de levure
M_4	M_1 + minéraux
M_5	M_1 + glucose + extrait de levure + minéraux

La croissance bactérienne (matière sèche) et de la concentration résiduelle en phénol pour ces différents milieux sont représentés graphiquement.



Figs. III-1 : Evolution de la concentration résiduelle en phénol et de la biomasse en fonction du temps pour différents milieux de culture. $T = 30^{\circ}\text{C}$; agitation nulle.

L'analyse sommaire des graphiques obtenus montre que la croissance microbienne est pratiquement nulle pour les milieux M_1 et M_2 . Elle s'améliore pour le milieu M_3 , alors que la dégradation maximale du phénol l'est pour le milieu M_5 . Mais une interprétation rigoureuse nécessitera la détermination des cinétiques de croissance microbienne et de dégradation du phénol.

Pour chaque milieu étudié, nous déterminerons le taux de croissance maximale (μ_{max}) correspondant à un temps de génération maximal, le coefficient de conversion ($Y_{B/S}$) correspondant à l'augmentation de la biomasse par rapport à la consommation du substrat et la constante cinétique de dégradation du phénol en fonction de l'ordre de la réaction. Le taux de croissance maximale correspond à la fraction de la courbe de croissance où la croissance est maximale et constante :

$$\mu_{max} = (LnB_n - LnB_0) / (t_n - t_0) \cdot Ln2 \quad (III-17)$$

Le μ_{max} représente la pente de la partie linéaire de la phase exponentielle.

Un rendement d'élimination ainsi qu'un facteur de conversion sont calculés pour tous les essais à des intervalles de temps constants et égaux à 48 heures.

$$R(\%) = [(S_0 - S_n) / S_0] \cdot 100 \quad (III-18)$$

Les différents résultats sont consignés dans le tableau N° III-4

Tableau. III-3 : Paramètres d'évaluation de la croissance bactérienne et de la dégradation du phénol

Milieux	Composition	$\mu_{max} (h^{-1})$	R (%)	$Y_{B/S}$
M_1	Eau distillée + 100 mg de phénol + 1% préculture	0,12	12	0,88
M_2	M_1 + glucose	0,14	11	1,54
M_3	M_1 + Extrait de levure	0,26	24	16,30
M_4	M_1 + milieu minéral	0,04	36	1,44
M_5	M_1 + glucose + Extrait de levure + milieu minéral	0,24	70	4,15

En se basant sur les différents paramètres calculés on constate que :

- La présence d'un composé organique seul (M_1) est insuffisante à la croissance bactérienne (milieu carencé : manque d'éléments nutritifs indispensables au métabolisme de la bactérie), l'ajout d'un sucre (M_2), élément facilement assimilable par les microorganismes, améliore sensiblement cette croissance mais reste faible.

D'après Wang et coll. [128], l'ajout de glucose favorise la biodégradation du phénol par la croissance bactérienne induite. Le facteur de conversion ($Y_{B/S}$) le confirme. La dégradation du phénol est dans les deux milieux pratiquement inexistante. Le rendement et la cinétique de croissance sont légèrement améliorés dans le milieu (M_2).

La prolongation de cet essai (10jours) nous a permis de montrer que la bactérie après consommation totale du glucose s'est mise à dégrader du phénol comme source secondaire de carbone. Ceci s'explique par le phénomène de diauxie observé sur la courbe de croissance ; au bout de 90 heures une seconde courbe de croissance est

enclenchée correspondant à une dégradation du phénol avec un rendement de l'ordre de 80% malgré la faible croissance bactérienne.

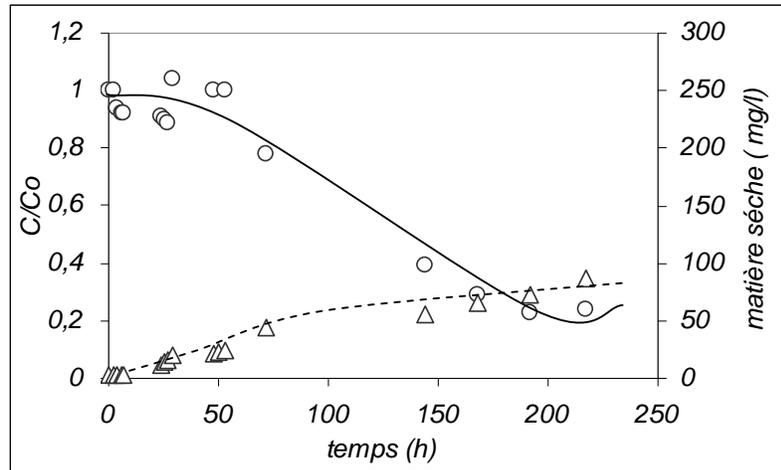


Fig. III-2 : cinétique bactérienne et biodégradation ; milieu M₂

L'ajout de l'extrait de levure (M₃), mélange riche en facteurs de croissance (acides aminés et vitamines), améliore la cinétique de la croissance bactérienne, le facteur de conversion ($Y_{B/S} = 16,30$) indique une conversion intéressante des composants de l'extrait de levure. La disponibilité d'une biomasse bactérienne conséquente, apportant des cofacteurs nécessaires aux enzymes de dégradation du phénol, entraîne l'amélioration de sa biodégradation.

La plupart des espèces de *Pseudomonas* sont prototrophes « c'est à dire capables de croître en milieu minéral défini contenant une source unique de carbone et d'énergie ». En rajoutant maintenant des minéraux et des oligo-éléments (M₄), les cofacteurs indispensables à la dégradation du phénol sont disponibles, l'absence d'une autre source de carbone, oblige la biomasse bactérienne (faible à cause de la carence de facteurs de croissance) à utiliser le phénol comme substrat difficilement assimilable. D'où une cinétique de croissance faible mais avec un rendement d'élimination amélioré. Ceci montre le rôle important des oligo-éléments, indispensables à l'activité catalytique des enzymes qui dégradent le phénol [92]. En prolongeant la durée de la fermentation jusqu'à 72 h nous avons remarqué que le rendement d'élimination du phénol par la bactérie augmente jusqu'à 96%, *Ojumu et Coll. (2005) [129]* dans des conditions opératoires comparables, ont réussi à faire dégrader totalement du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* en 60 h et par *Pseudomonas fluorescens* en 84 h.

- Pour un milieu complet (M₅), la présence simultanée de facteurs de croissance et de cofacteurs de dégradation entraîne une dégradation rapide du substrat (plus de

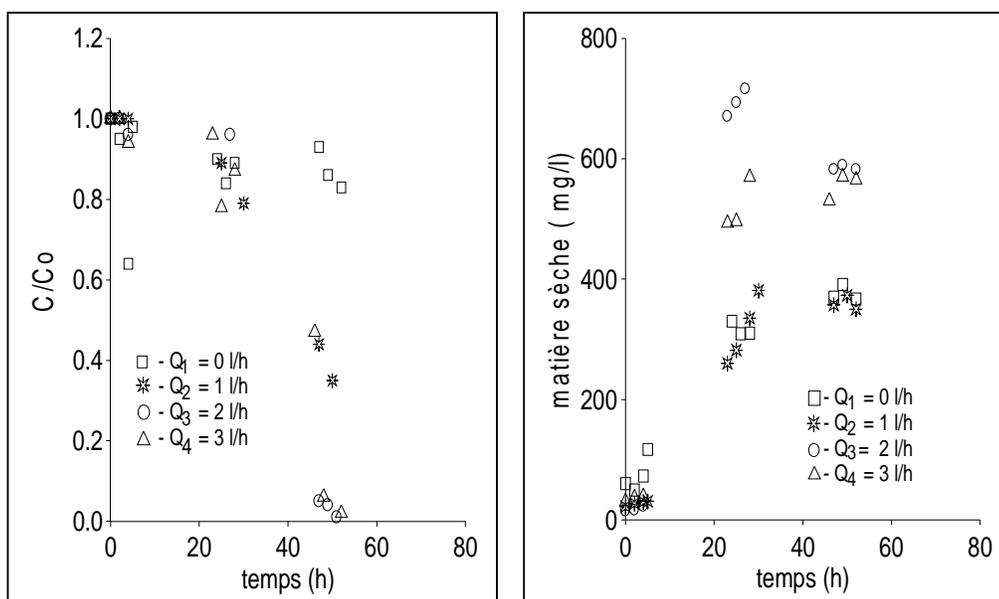
70%), avec une cinétique de croissance appréciable. De plus cette biodégradation se déroule en phase exponentielle, c'est à dire, là où l'activité microbienne est maximale.

Lors de nos expérimentations un changement de couleur de la solution a été observé (virage de la solution du jaune pale vers le vert-jaune) causée selon Wang et Coll.(1999) [130] par la présence de l'acide semi aldéhyde 2-hydroxyomuconique (2-ASHM) qui s'avère être le produit de l'ouverture du cycle du phénol dans le mécanisme de dégradation selon la voie méta clivage.

Après avoir étudié les effets des différents milieux sur les cinétiques de croissance microbienne et de dégradation du phénol, il s'avère que c'est le milieu M₅ qui donne le meilleur résultat puisqu'il présente un rendement d'élimination maximum, et des cinétiques acceptables.

III-5-2-Influence de l'aération

Les bactéries utilisées dans la dégradation du phénol étant des aérobies, l'apport de l'oxygène est primordial dans l'activité bactérienne, il intervient directement dans le métabolisme énergétique. Il peut être un facteur limitant lorsque sa concentration devient inférieure à une concentration critique seuil. Nous avons étudié l'influence de l'aération (la quantité d'oxygène) sur l'activité bactérienne et la cinétique de dégradation du phénol pour le milieu complet choisi. Une représentation graphique a été faite.



Figs. III-3 : Evolutions de la concentration résiduelle en phénol et de la biomasse bactérienne en fonction du temps pour différents débits d'aération, milieu de culture complet ; T = 30°C ; agitation : 70t/mn ; C₀ = 100mg/l.

Les différents résultats issus des courbes de croissance bactérienne et de la dégradation du phénol sont consignés dans le tableau N° III-5. Le taux de croissance, le rendement et le facteur de conversion ont été calculés pour une durée de l'essai de 48 heures et représentés graphiquement.

Tab. III- 4 : Paramètres d'évaluation de la croissance bactérienne et de la dégradation du phénol

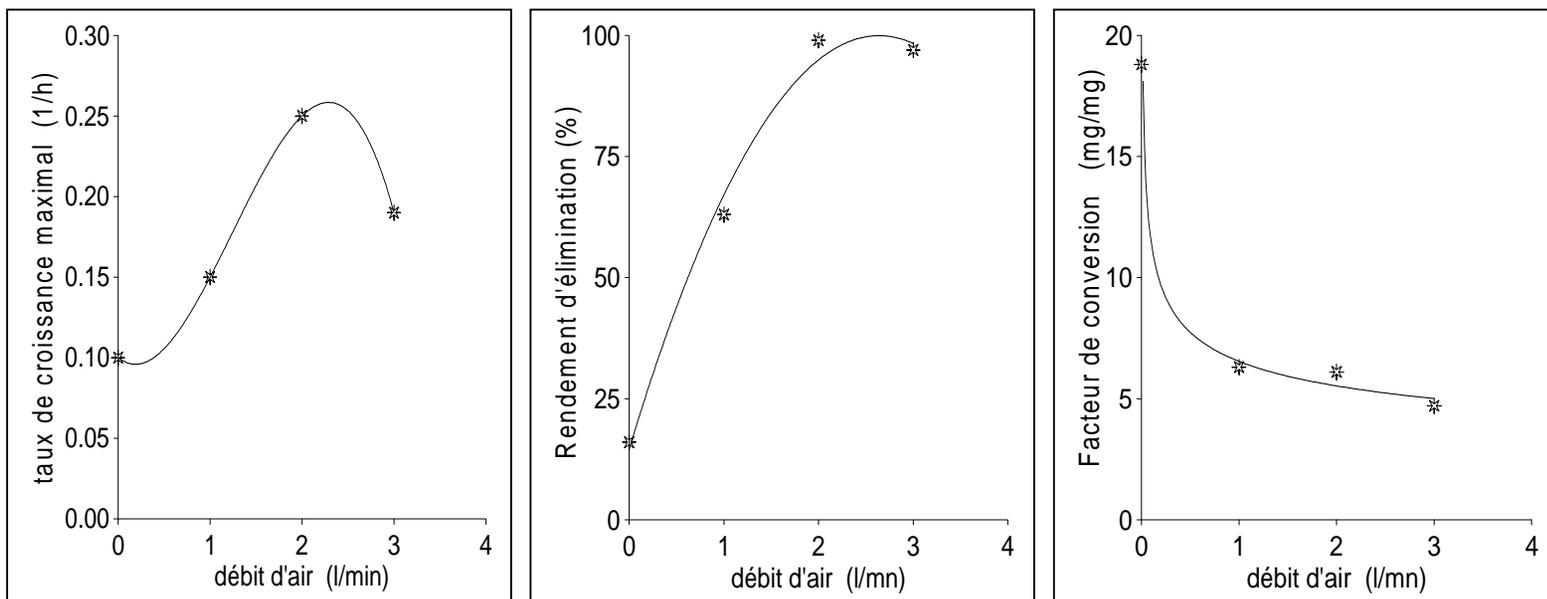
$Q_{air} (l/min)$	$\mu_{max} (h^{-1})$	$R (\%)$	$Y_{B/S}$
0	0,10	16	18,8
1	0,15	63	6,3
2	0,25	99	6,1
3	0,19	97	4,7

Comme on peut le constater l'aération joue un rôle essentiel, les bactéries étant des aérobies utilisent l'oxygène de l'air dans le mécanisme de dégradation du phénol selon les réactions d'anabolisme et de catabolisme décrites précédemment et dont l'apport d'oxygène améliore dans une certaine mesure, les constantes cinétiques :

- Pour l'essai 1, et en absence d'aération, on constate que la dégradation faible du phénol (rendement = 16%), se fait durant la phase exponentielle les bactéries utilisent surtout les nutriments existants dans le milieu pour générer de l'énergie (facteur de conversion élevé $Y_{B/S} = 18,8$), croître et dégrader une fraction du phénol. Par la suite, faute de nutriments et d'oxygène, la dégradation s'annule.

- Concernant les essais 3,4 et 5, on constate que l'apport d'oxygène améliore de façon significative la dégradation du phénol. L'élimination du phénol est totale (la concentration résiduelle est pratiquement nulle). Les bactéries utilisent le substrat pour croître et se multiplier (la dégradation se fait en phase exponentielle). Le rapport de conversion par contre diminue avec l'augmentation de l'aération, ceci s'explique par le fait qu'en augmentant l'aération on augmente la turbulence du système et on perturbe les phénomènes de transfert (nutriments, substrat, oxygène) vers les bactéries dont on perturbe la croissance. Néanmoins le nombre suffisant, permet de dégrader la quantité de phénol introduite.

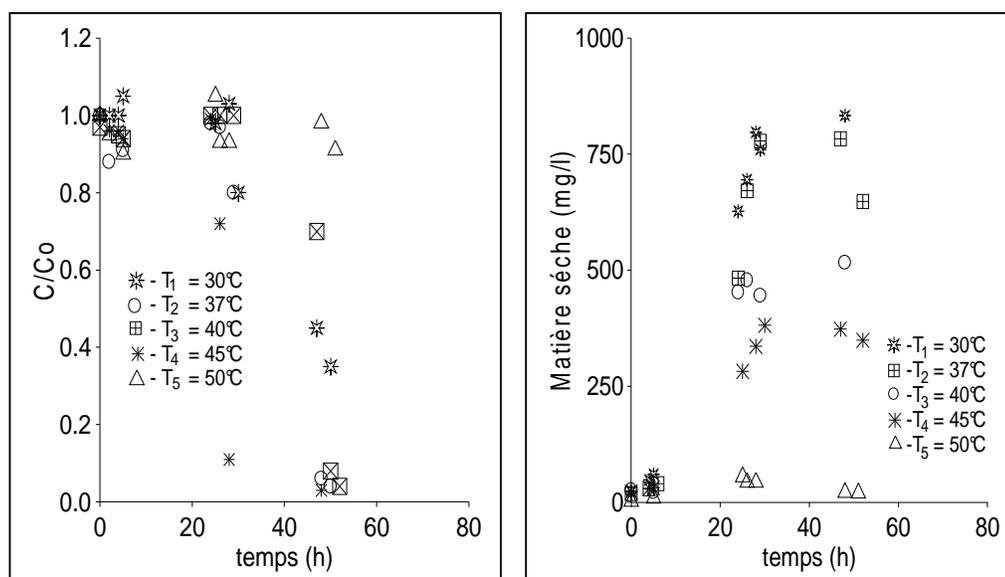
En conclusion, l'aération de notre milieu avec un débit de $Q = 2l/mn$ permet d'optimiser le processus.



Figs.III-4 : Evolution du taux de croissance maximal, du rendement d'élimination et du facteur de conversion en fonction de l'aération ; $T=30^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 100\text{mg/l}$, milieu complet, agitation = 70T/min .

III-5-3-Influence de la température

La température a une influence déterminante sur l'ensemble de l'activité cellulaire microbienne. Aux basses températures elle peut être bloquée, et propriété commune à toutes les réactions chimiques, elle est accélérée par une augmentation de la température. Toutefois à partir d'une certaine valeur, certains constituants (enzymes, acides nucléiques) ou structures cellulaires (enveloppes) peuvent subir une altération ou dénaturation. Au cours de cet essai, nous avons étudié l'influence de la température sur les processus de croissance bactérienne et de dégradation du phénol. Pour cela nous l'avons fait varier de 30 à 50°C, avec un débit d'aération de $A = 2l/mn$ correspondant dans notre cas au débit optimal.



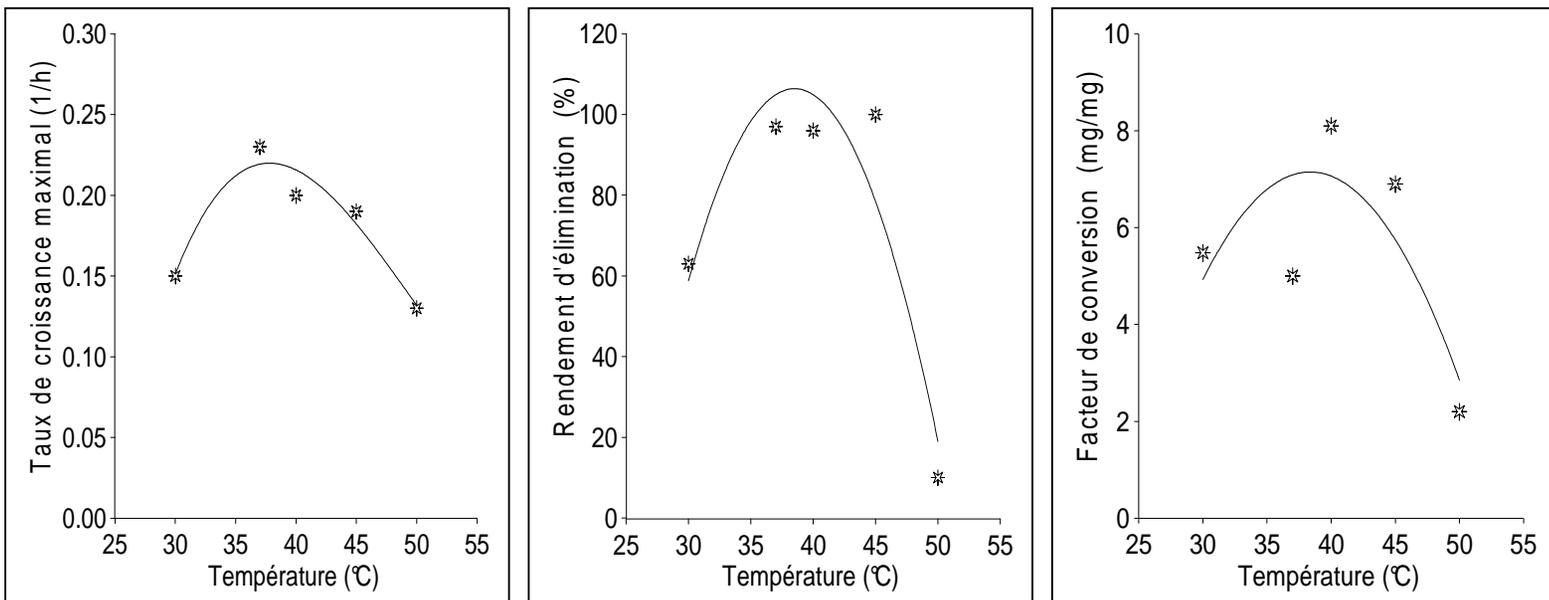
Figs. III-5 : Evolutions de la concentration résiduelle en phénol et de la biomasse bactérienne en fonction du temps pour différentes températures, milieu de culture complet. ; Agitation : 70t/mn ; $Q = 2l/min$; $C_0 = 100mg/l$.

Tab. III-5 : Paramètres d'évaluation de la croissance bactérienne et de la dégradation du phénol

$T (^{\circ}C)$	$\mu_{max} (h^{-1})$	$R (\%)$	$Y_{B/S}$
30	0,15	63	5,48
37	0,23	97	5
40	0,20	96	8,1
45	0,19	100	6,9
50	0,13	10	2,2

Au vu des évolutions obtenues pour les différents paramètres, on constate que la température optimale du processus est de l'ordre de 40°C ($\mu_{max.}=0,20$; $R (\%) = 96$ et $Y_{B/S} = 8,1$). Comme pour l'aération, c'est durant la phase exponentielle de croissance que le phénol est dégradé, donc utilisé comme source de

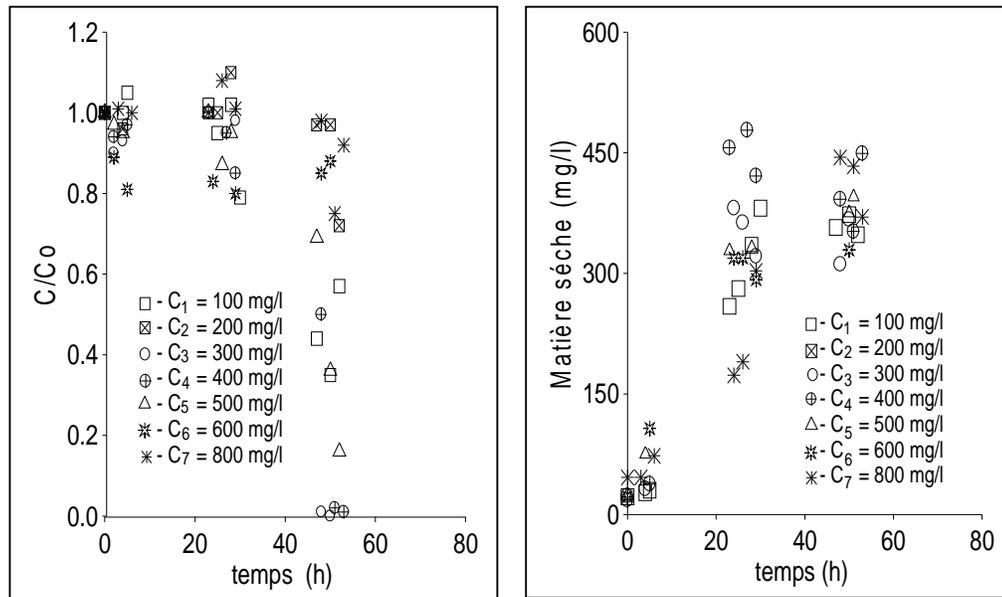
carbone dans le métabolisme de multiplication. A la température de 40°C, l'activité bactérienne, le rendement d'élimination et la conversion substrat/ biomasse sont maximales. Nous avons donc affaire à des bactéries mésophiles qui ont une prédilection pour les températures voisines de 37°C. Ce résultat était escompté sachant le milieu d'évolution des *Pseudomonas aeruginosa* (humain) et est en accord avec les travaux de *Vrionis et Coll. (2002) [131]* et de *Freitkenhauer et Coll. (2001) [132]*. Au delà, les performances d'assimilation des nutriments et du substrat diminuent. On a une chute de la croissance bactérienne, entraînant une perte significative d'élimination du substrat.



Figs. III-6 : Evolution du taux de croissance maximal, du rendement d'élimination et du facteur de conversion en fonction de la température. Milieu complet ; aération = 2l/mn ; $C_0 = 100\text{mg/l}$, agitation = 70T/mn.

III-5-4-Influence de la concentration initiale du phénol.

On fait varier cette fois la concentration initiale du phénol en gardant les autres paramètres constants.



Figs. III-7 : Evolutions de la concentration résiduelle en phénol et de la biomasse bactérienne en fonction du temps pour différentes concentrations, milieu de culture complet. $T = 30^{\circ}\text{C}$.

Les différents résultats issus de la représentation graphique sont consignés dans le tableau suivant :

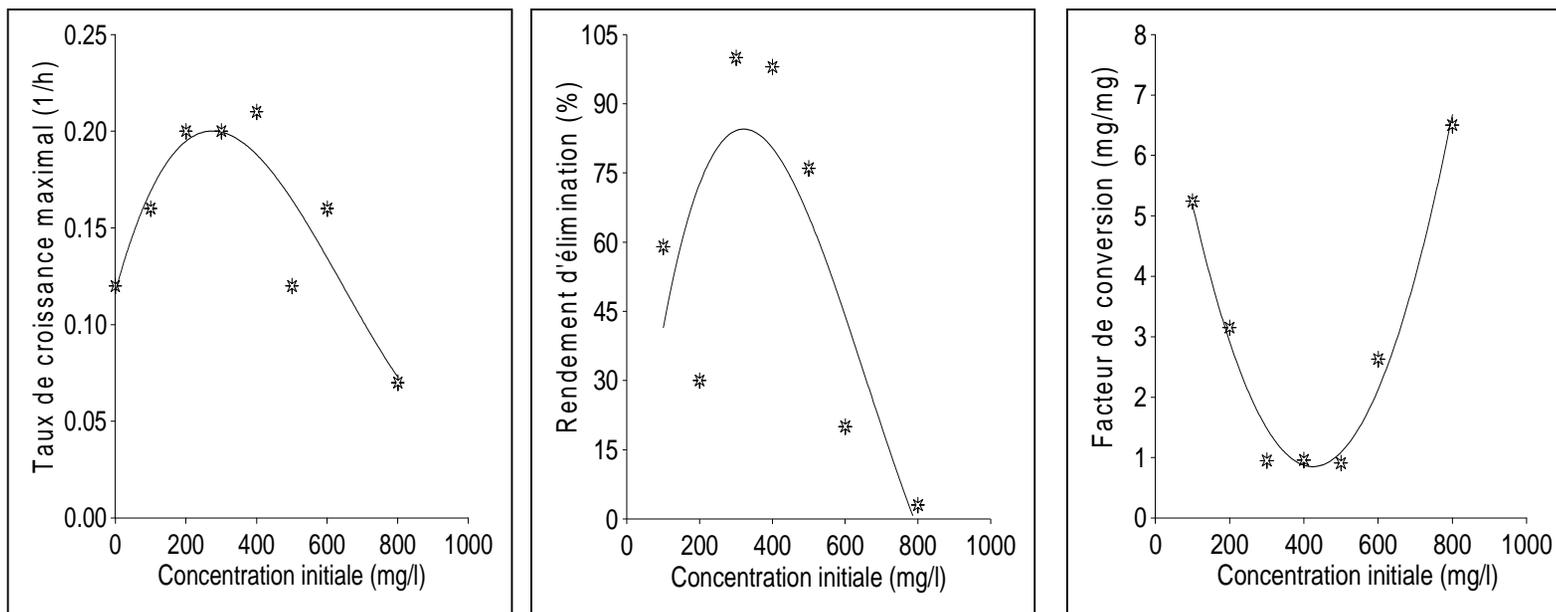
Tab. III-6 : Paramètres d'évaluation de la croissance bactérienne et de la dégradation du phénol

C_0 (mg/l)	μ_{max} (h^{-1})	R (%)	$Y_{B/S}$
100	0,16	59	5,24
200	0,20	30	3,15
300	0,20	100	0,95
400	0,21	98	0,96
500	0,12	76	0,91
600	0,16	18	2,63
800	0,08	3	5,9

- L'étude de l'évolution des trois paramètres d'évaluation montre que le taux de croissance maximale et le rendement d'élimination évoluent de la même manière et passent par un maximum correspondant à une concentration initiale de 400mg/l.

- Pour des concentrations inférieures à 100mg/l, la non disponibilité du substrat, conduit les bactéries à utiliser le milieu de culture riche en acides

aminés, vitamines et minéraux, comme source de carbone et d'énergie, le rendement d'élimination diminue et la conversion substrat/ biomasse est tributaire de la composition du milieu.



Figs .III-8 : Evolution du taux de croissance maximal, du rendement d'élimination et du facteur de conversion en fonction de la concentration initiale. Milieu complet ; aération = 2l/mn ; T = 30°C, agitation = 70T/mn.

- Entre 100-400 mg/l, L'élimination du substrat est totale ($R \approx 100\%$), les cinétiques de croissance bactérienne sont pratiquement identiques ($\mu_{\max} \approx 0,20 \text{ h}^{-1}$).

Par contre, le coefficient de conversion tend vers une constante alors que la concentration en substrat de la solution augmente. Il apparaît que dans cette plage de concentration la bactérie utilise prioritairement le phénol (plus disponible) pour son métabolisme comme source de carbone, délaissant les autres nutriments (extrait de levure en compétitivité avec le substrat). D'où un facteur de conversion constant et faible (le phénol étant difficilement assimilable).

Hao et Coll.(2001) [103] trouvent $0,8 \leq Y_{B/S} \leq 2 \text{ mg/mg}$, pour des souches pures, alors que *Feitkenhauer et Coll.(2001) [132]* trouvent $1 \leq Y_{B/S} \leq 1,25 \text{ mg/mg}$ pour des bactéries thermophiles (*Bacillus thermovorans*) et $2 \leq Y_{B/S} \leq 2,5$ pour des souches mésophiles (*Pseudomonas putida*), cependant la valeur théorique d'après Monod et Andrews est de l'ordre de 1,06 mg/mg *Kenneth et Coll.(2000) [107]*.

Nos valeurs comparables dans l'intervalle de concentration 100- 600 mg/l.

- Au delà de 400mg/l, l'augmentation importante de la concentration provoque une forte pression osmotique du milieu, l'effet inhibiteur du phénol peut se manifester :
 - (i) par un encombrement stérique sur les sites actifs des enzymes responsables de la dégradation de la molécule, perturbent la croissance bactérienne en empoisonnant la bactérie.
 - (ii) aux différentes réactions parasites, *Edwards(1970) [120]*.
 - (iii) A l'accumulation de métabolites intermédiaires et leurs effets néfastes sur la cinétique de croissance, *Allsop et Coll.(1993) [100]*.

III-6- MODELISATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

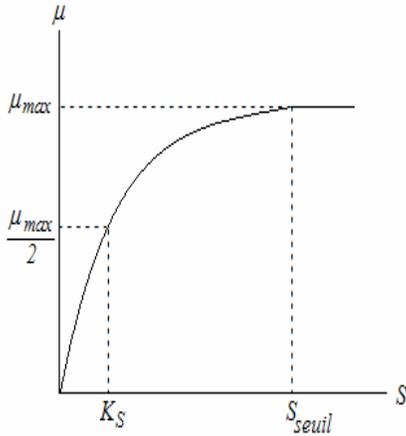


Fig.III-9 : Courbe de croissance

Dans le cas d'une croissance bactérienne, le taux de croissance demeure inférieur au taux de croissance maximal tant que la concentration du milieu n'est pas suffisante et augmente avec elle jusqu'à une concentration seuil. Pour toutes les concentrations supérieures, le taux de croissance est égal au taux de croissance maximal. Cela permet d'expliquer pourquoi ce dernier est constant lors de la phase exponentielle

Nous allons exprimer le taux de croissance en fonction du substrat selon la relation empirique de Monod :

$$\mu = \frac{\mu_{max} S}{K_S + S} \Rightarrow \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{max}} + \frac{1}{S} \frac{K_S}{\mu_{max}} \quad (III-19)$$

La représentation graphique de $1/\mu = f(1/S)$ permet de déterminer μ_{max} et K_S .

Comme le taux de croissance diminuait avec l'augmentation de la concentration, on a déduit que pour des concentrations supérieures à 400mg/l, on a des mécanismes d'inhibition qui intervenaient dans le processus de dégradation.

Ceci nous a emmené à utiliser l'équation de Haldane pour la détermination de la constante d'inhibition K_i :

$$\mu = \frac{\mu_{max} S}{K_S + S + (S^2/K_i)} \Rightarrow \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{max}} + \frac{1}{S} \frac{K_S}{\mu_{max}} + \frac{S}{K_i \cdot \mu_{max}} \quad (III-20)$$

La représentation de $1/\mu$ en fonction de S , permet sa détermination (sachant que $K_S / (\mu_{max} \cdot S)$ tend vers 0 quand $S \gg K_S$).

Le taux de croissance maximal ($\mu_{max} \approx 0,2 \cdot h^{-1}$) est atteint pour les concentrations 200-500mg/l, le rendement d'élimination est total et le taux de conversion substrat/ biomasse est optimal ($Y_{B/S} \approx 1$).

Le taux de croissance maximum déduit du graphe est de même ordre de grandeur que ceux correspondant à la plage de concentration 100-400mg/l.

$K_S = 41,7\text{mg/l}$ correspondant à la concentration minimale de substrat pour que le milieu soit juste équilibré en carbone.

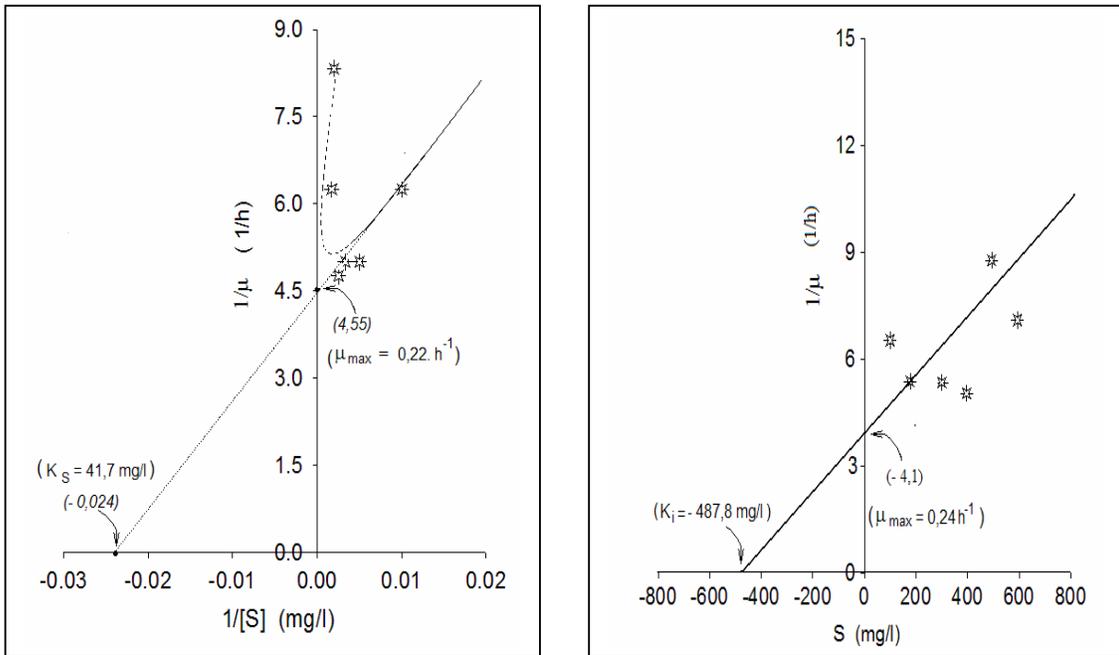
La constante d'inhibition est déterminée

La constante d'inhibition sera déterminée pour des concentrations supérieures à 400mg/l et inférieures à 800 mg/l où on a inhibition. La constante d'inhibition ($K_i = 487,8\text{mg/l}$) déterminée (pour des concentrations supérieures à 400mg/l) est en parfait accord avec les résultats expérimentaux. Elle est relativement élevée indiquant par là une bonne habilité de *Pseudomonas aeruginosa* à dégrader le phénol, puisque l'inhibition n'apparaît qu'aux fortes concentrations.

La constante de saturation ($K_S = 41,7\text{mg/l}$) relativement élevée indique que la dégradation ne débute que pour des concentrations en substrat suffisantes.

On obtient donc pour :

- **Le modèle de Monod :**
$$\mu = 0,22 \cdot \frac{S}{41,7 + S}$$
- **Le modèle de Haldane :**
$$\mu = 0,24 \cdot \frac{S}{41,7 + S + (S^2/487,8)}$$



Figs III-10: représentations graphiques de $1/\mu = f(1/S)$ et de $1/\mu = f(S)$

CHAPITRE - IV -

Biosorption du phénol en continu

IV-1- INTRODUCTION

Après avoir montré que le phénol peut s'adsorber sur le charbon actif en grains, et qu'il est d'autre part biodégradable, il s'agit maintenant de mettre en œuvre une combinaison associant les deux processus mais en mode continu. Séparément les deux techniques ont été traitées (en batch), on envisage dans ce contexte de traiter simultanément la phase aqueuse en éliminant le phénol par adsorption et dégradation par des bactéries (*Pseudomonas aeruginosa*) et la phase solide en dégradant par des bactéries préalablement fixées le phénol adsorbé.

Dans toute colonne de charbon actif en grains, quand le système a atteint sa saturation, la colonne est mise out pour une régénération de l'adsorbant, thermiquement ou chimiquement. Certains chercheurs ont suggéré une régénération biologique in situ.

Une activité microbienne permet effectivement de dégrader les espèces adsorbées, comme rapporté par plusieurs auteurs, ce phénomène de biorégénération semble rendre disponible des sites précédemment occupés [133].

Un premier mécanisme a été proposé à savoir, que les enzymes extracellulaires des bactéries se répandent dans la structure poreuse de l'adsorbant et dégradent l'adsorbât, libérant ainsi des emplacements actifs [134].

Ou encore, une autre alternative avancée par d'autres chercheurs est que les espèces adsorbées désorbent, à cause de la diminution de concentration de la phase liquide à l'extérieur de la particule, où elles sont dégradées par les microorganismes. Cette explication n'est plausible que dans le cas où les espèces désorbent aisément [135].

Ce processus, d'adsorption et de dégradation, permet à un filtre de fonctionner durablement, de diminuer le coût d'exploitation, mais surtout d'éliminer la pollution.

IV-2- DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DE LA BIOSORPTION ET DE L'ADSORPTION

De nombreux modèles numériques ont été développés ces trente dernières années, pour évaluer les performances de tels systèmes. Le modèle développé par *Ying et Weber*(1979) [136] consiste en une modification de la résistance transfert de matière dans le lit fixe, en introduisant des résistances additionnelles dues au biofilm et à la biorégénération du support. Le modèle mathématique proposé par *Kindzierski et Coll.* (1992)[137], consiste à supposer que le charbon actif biologique est la combinaison d'une adsorption et d'une biodégradation.

Le dimensionnement d'unité d'adsorption ou de biosorption en continu, nécessite la connaissance de la vitesse d'élimination du polluant.

Un des modèles le plus utilisés pour cela est celui de *Thomas (1944) [138]*, qui, à partir des courbes de percée (concentration/ temps) permet de déterminer la cinétique du processus ainsi que la capacité maximum adsorbée ou biodégradée :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp k_{Th} \left(\frac{X_0 m}{Q} - C_0 t \right)} \quad (IV-1)$$

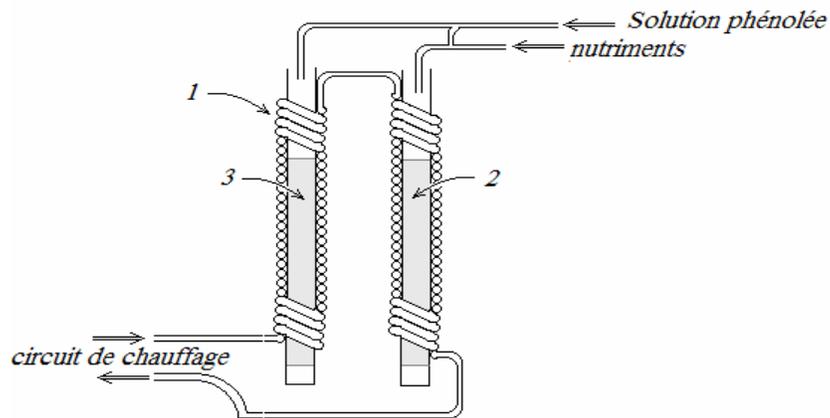
La linéarisation de cette équation : $\text{Ln} \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{k_{Th} X_0 m}{Q} - k_{Th} C_0 t$ (IV-2)

Permet de déterminer k_{Th} et q_0 en traçant $\text{Ln} [(C_0/C) - 1]$ en fonction de t .

IV- 3 - METHODOLOGIE

Il s'agit d'étudier le comportement d'un filtre de charbon actifensemencé par des bactéries alimenté en continu par une solution contenant le substrat à éliminer et les nutriments nécessaires à la croissance des bactéries fixées. Le principe de fonctionnement de ce filtre, consiste en une adsorption/dégradation appelée communément « Biosorption »

L'influence des variables opératoires, telles que la concentration initiale et la hauteur du lit de charbon actif a été étudiée. La procédure suivie consiste à suivre la concentration de sortie en fonction du temps. Nous avons pris comme référence de comparaison, l'évolution de la concentration de sortie d'une colonne similaire de charbon actif fonctionnant dans les mêmes conditions opératoires. L'appareillage utilisé est schématisé :



1- Serpentin; 2- Charbon actif biologique; 3- Charbon actif

Fig. IV-1 Dispositif expérimental [139]

Deux colonnes en verre pyrex de 4 cm de diamètre intérieur et de 50 cm de long sont remplies de charbon actif en grains aux hauteurs appropriées. L'une servant à l'adsorption et l'autre à la biosorption. Le débit de l'alimentation de la solution à traiter est réglé par une pompe péristaltique.

Nous avons fait varier la hauteur des lits de 3÷ 6 cm, la concentration de la solution de 300÷1000mg/l pour un débit d'alimentation constant égal à $Q = 5\text{ml/mn}$.

Auparavant sur la colonne (2) des bactéries ont été fixées en suivant le protocole expérimental suivant : la colonne remplie de charbon actif en grains à la hauteur désirée est alimentée en continu et en circuit fermé par une solution contenant un milieu de culture (de composition M_5) auquel on a rajouté la préculture.

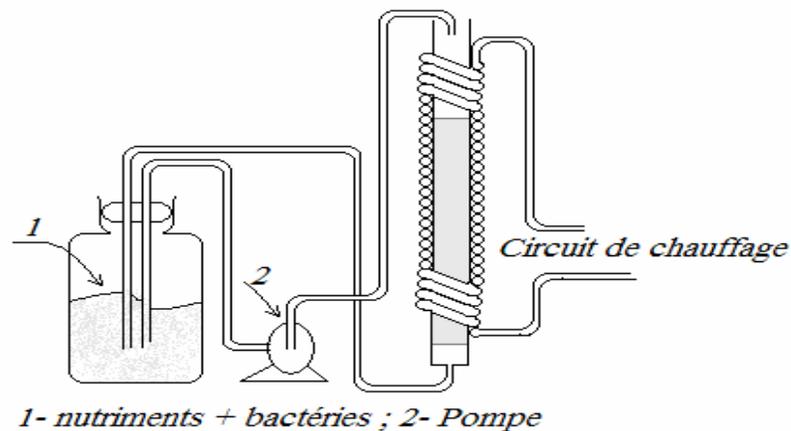


Fig. IV-2 : Dispositif utilisé pour la fixation des bactéries.

L'expérimentation a montré qu'au bout de 24 heures on avait suffisamment de bactéries fixées sur notre support. Le but de la manipulation n'étant pas de fixer le maximum de bactéries mais un nombre capable d'initier la réaction de biodégradation qui elle stimulera la croissance bactérienne. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers pour les deux colonnes. Concernant la biosorption, la détermination de la concentration résiduelle se fera selon la méthode de l'amino-4-antipyrine décrite précédemment, alors que pour l'adsorption, elle se fera en spectrophotométrie UV à la longueur d'absorption maximale $\lambda_{\text{max}}=270\text{nm}$.

IV-4- RESULTATS ET DISCUSSION

L'influence des variables opératoires telles que : la hauteur du lit et la concentration initiale du phénol ont été étudiées. Le suivi de l'évolution de la concentration de sortie au cours de la biosorption et de l'adsorption en fonction du temps ont été représentées graphiquement.

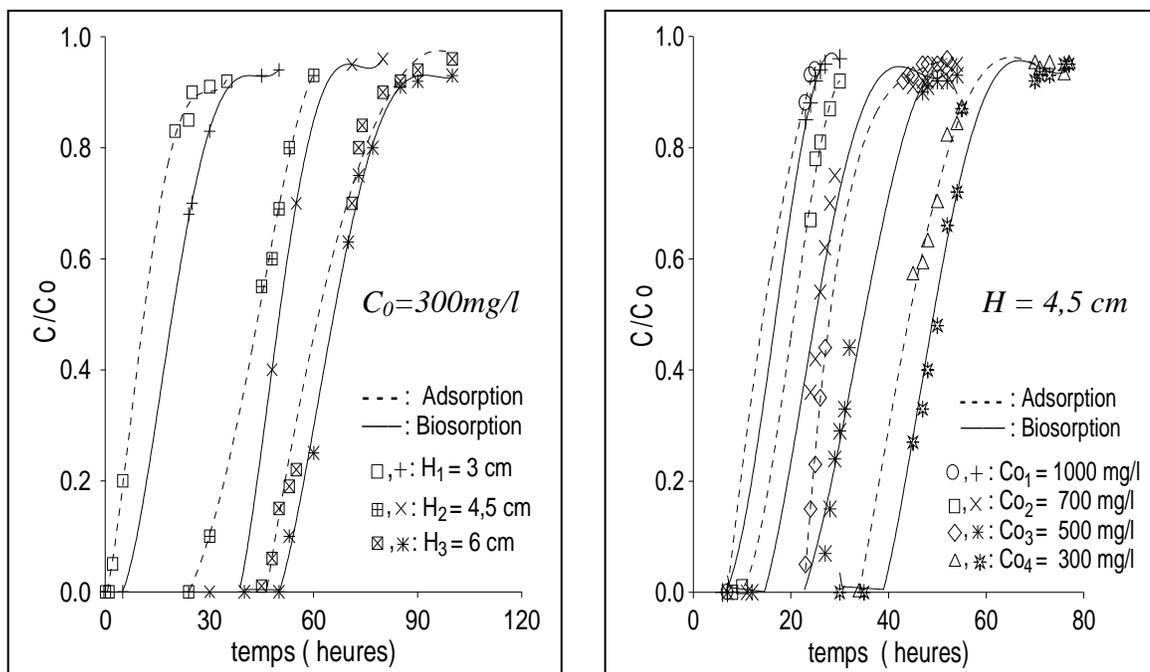


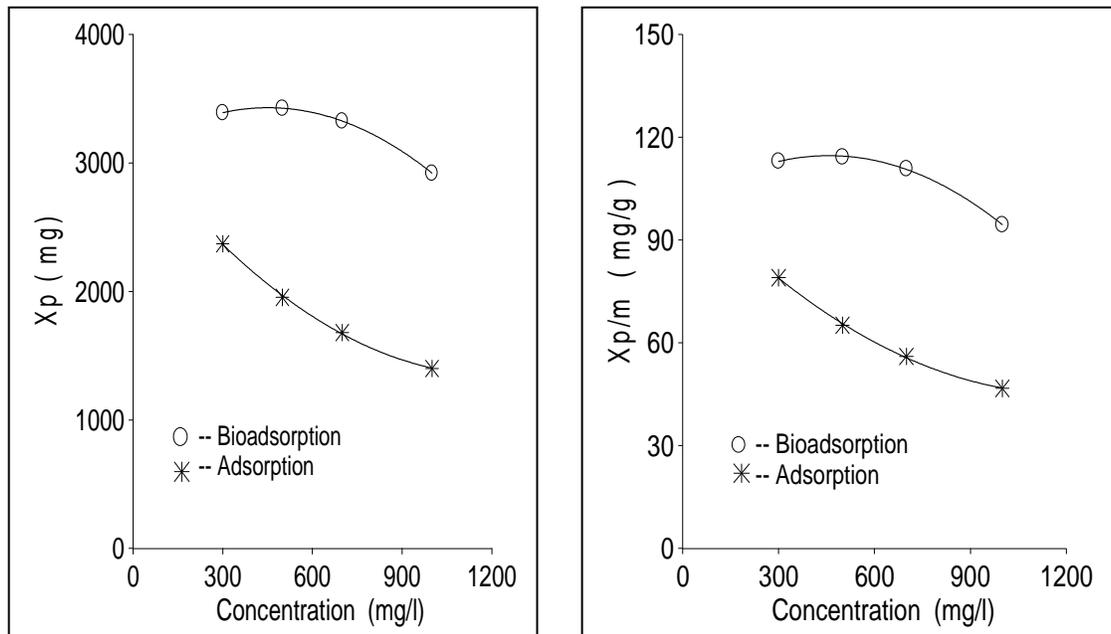
Fig. IV-3 : Courbes de percée ; $Q=5 \text{ ml/mn}$

Pour évaluer l'efficacité d'un process par rapport à l'autre, nous avons calculé les quantités éliminées aux points de percée et de l'épuisement du filtre Q_P , Q_P/m , Q_T , Q_T/m respectivement pour l'adsorption et la biosorption ; et nous avons étudié leurs variations en fonction des conditions opératoires utilisées. Les différents résultats obtenus sont consignés dans le tableau N° IV-1 et représentés graphiquement. De plus concernant l'adsorption les paramètres caractéristiques de la Zone de Transfert de Matière (ZTM) ont été déterminés afin d'évaluer son effet sur la cinétique et l'efficacité de la biosorption.

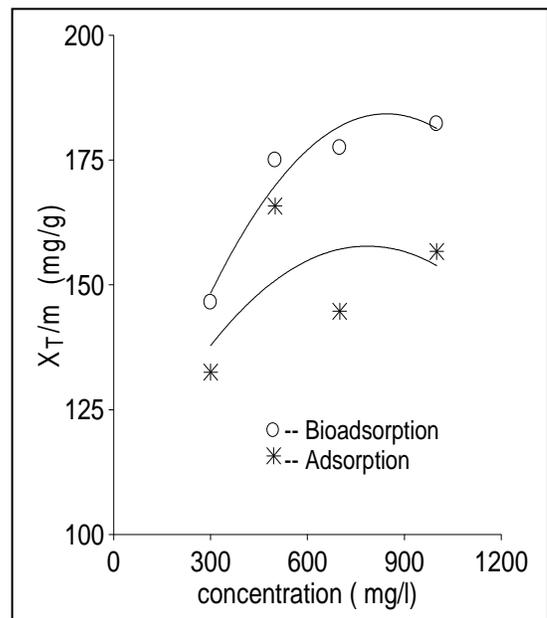
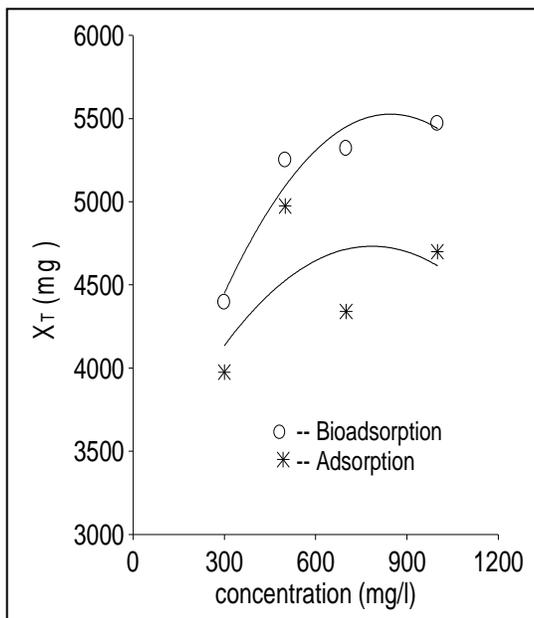
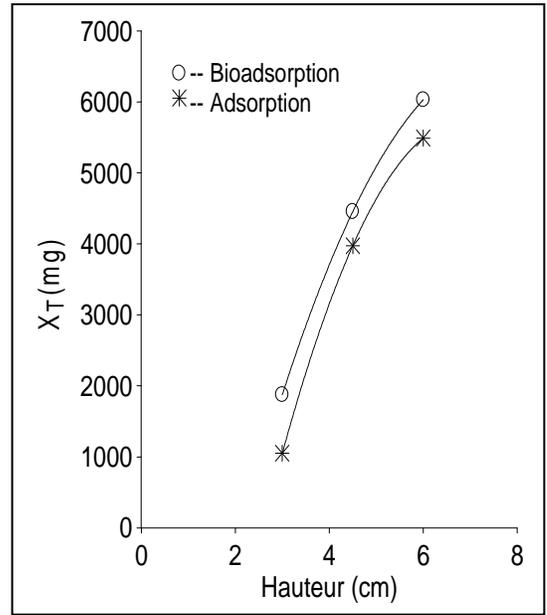
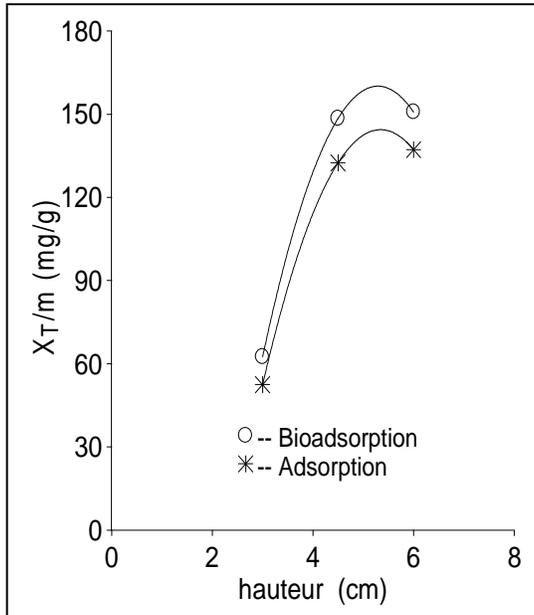
Tableau. IV-1 : Récapitulatif des différents calculs

Adsorption							
	$H_1=3c$	$H_2=4,5c$	$H_3=6cm$	$C_1=0,3g/$	$C_2=0,5g/$	$C_3=0,7g/$	$C_4=1g/l$
X_P (mg)	150	2370	3840	2370	1975	1418	1400
X_P/m	7,5	79	96	79	66	47	47
X_T (mg)	1150	3695	5234	3695	4498	3848	4252
X_T/m	58	123	131	123	150	128	142
F	0,3	0,46	0,45	0,46	0,47	0,52	0,50
H_Z (cm)	8,1	3,5	3,6	3,5	5,4	5,5	6,0
N_Z	0,4	1,3	1,7	1,30	0,84	0,82	0,75
U_Z	0,0060	0,0018	0,0017	0,0018	0,0025	0,0041	0,0053
Biosorption							
X_P (mg)	183	3090	4350	3090	3425	3325	2920
X_P/m	9	103	109	103	114	111	97
X_T (mg)	1640	4554	5982	4554	4877	5077	4971
X_T/m	82	152	150	152	163	169	166
$E_{B/A}$ (%)	22	30	13	30	73	135	109

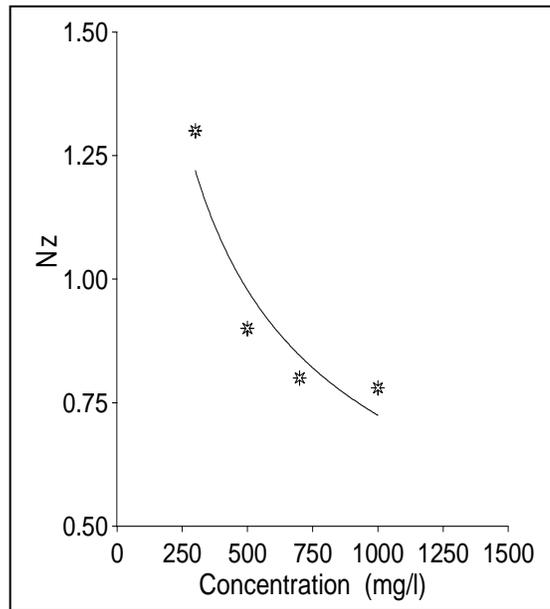
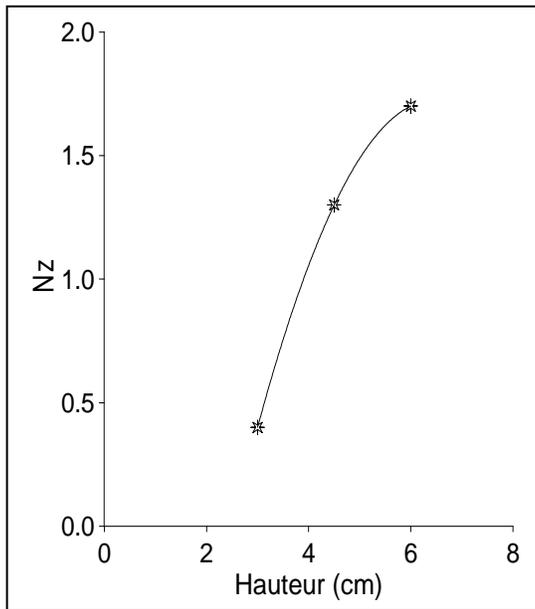
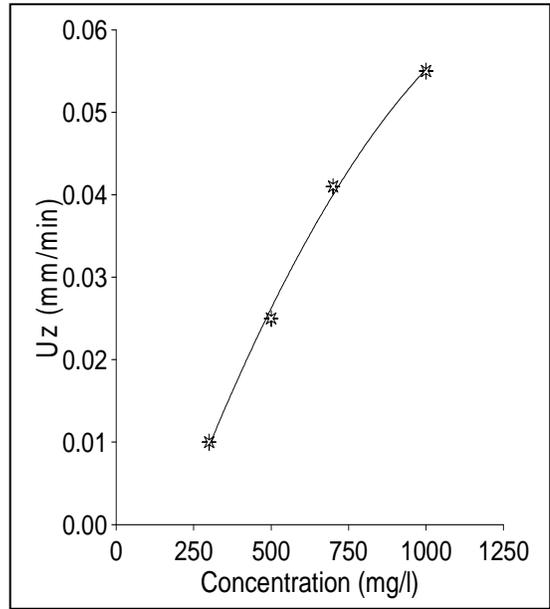
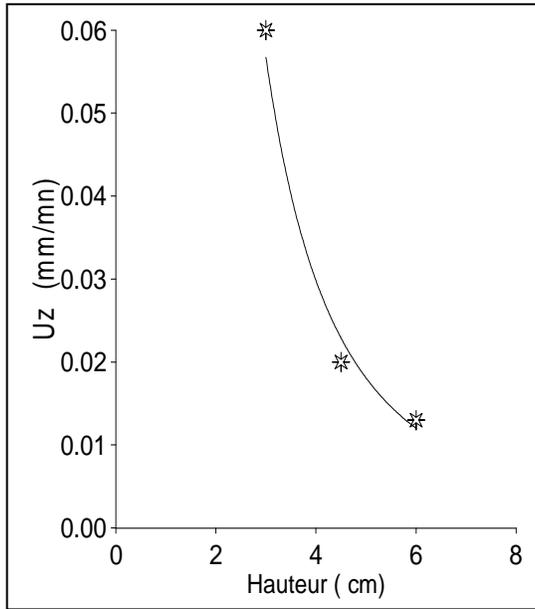
L'évolution des différents paramètres a été représentée graphiquement :



Figs. IV- 4 : Evolutions de la quantité éliminée au point de percée, par le lit (X_P) et par le charbon actif (X_P/m), en fonction de la concentration
 $H = 4,5 \text{ cm}$; $C_0 = 300 \text{ mg/l}$; $Q = 5 \text{ ml/mn}$.



Figs. IV- 5 : Evolutions de la quantité éliminée au point d'épuisement par le lit (X_P) et par le charbon actif (X_P/m), en fonction de la concentration.
 $H = 4,5 \text{ cm}$; $C_0 = 300 \text{ mg/l}$; $Q = 5 \text{ ml/mn}$.



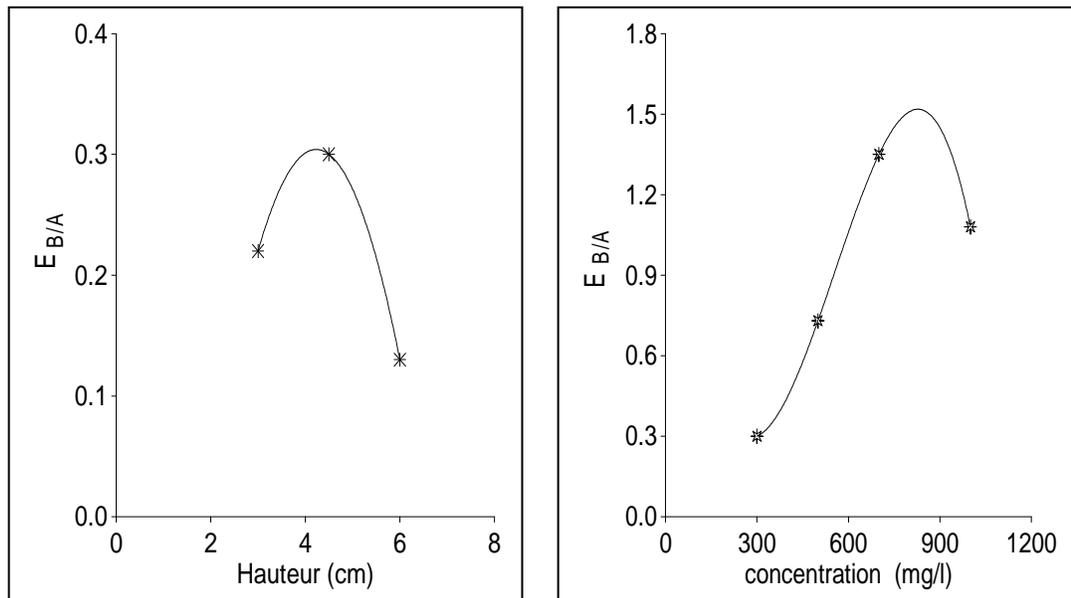
Figs. IV- 6: Evolutions de la Hauteur, du nombre d'unité de transfert et de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction de la concentration pour $H = 4,5$ cm et de la hauteurs du lit pour $C_0 = 300$ mg/l ; $Q = 5$ ml/min.

Pour évaluer l'efficacité d'un process par rapport à l'autre et quantifier l'écart entre les deux, on a défini un paramètre qui nous permet de déterminer la quantité (en pourcentage) éliminée en plus ou en moins, par la biosorption par rapport à l'adsorption. Nous l'appellerons facteur d'élimination Biosorption / Adsorption :

$$E_{B/A} (\%) = \frac{X_B - X_A}{X_A} \cdot 100, \quad X_B, X_A, (\text{mg/g}), \text{ sont respectivement les quantités}$$

éliminées par la biosorption et l'adsorption

Nous avons représenté graphiquement les évolutions des différents paramètres en fonction des variables opératoires pour les points de percée et d'épuisement respectivement.



Figs. IV- 7 : Evolution de $E_{B/A}$; $C_0 = 300\text{mg/l}$; $H = 4,5 \text{ cm}$; $Q = 5\text{ml/mn}$.

On a vu que les conditions opératoires n'affectaient en rien la valeur intrinsèque de l'adsorbant, celle-ci était pratiquement constante. Par contre, Ils avaient une influence considérable sur les potentialités du filtre. Et comme attendu, au vu de l'évolution des courbes de percée concernant la bioadsorption, les paramètres calculés sont tributaires de l'adsorption et évoluent pareillement.

Concernant la bioadsorption, on constate que l'intervention de la biodégradation par l'entremise de bactéries fixées, améliore le processus d'élimination. Les quantités éliminées sont plus importantes quelles que soient les conditions opératoires. Cette amélioration atteignant même la valeur de 135%. L'apport bactérien n'est pas négligeable dans l'efficacité du traitement.

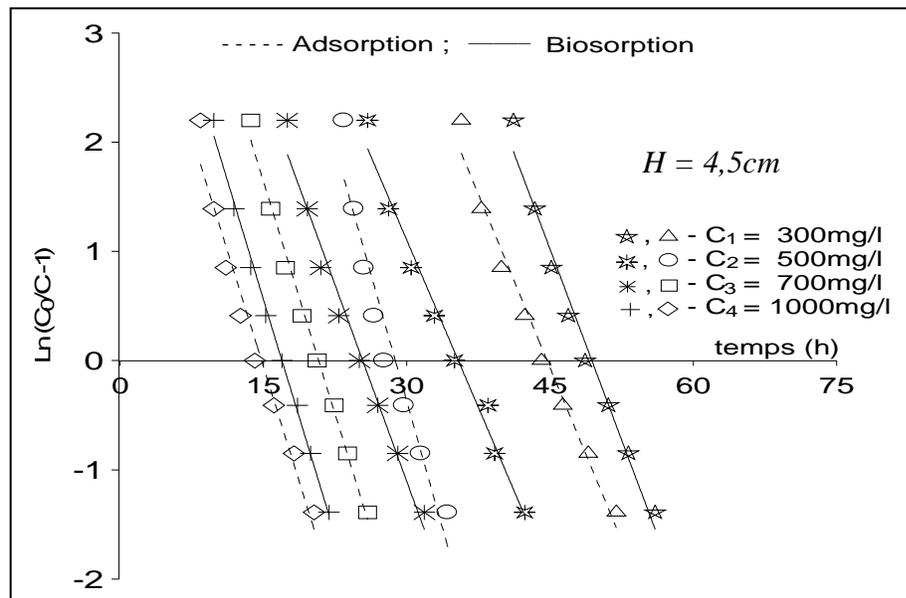
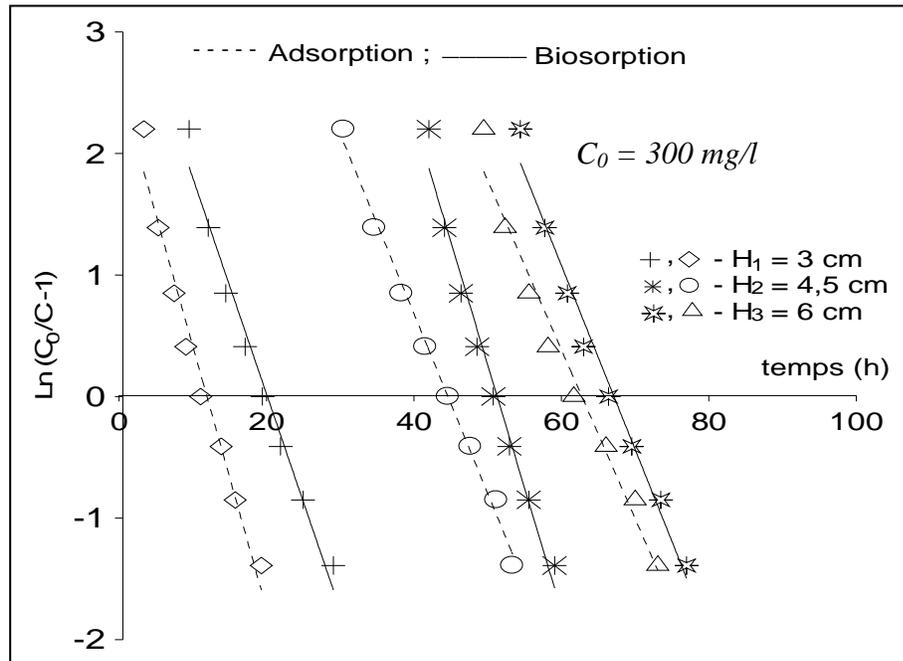
Mais ce plus, dépend des conditions opératoires, en principe en augmentant la hauteur du lit, on augmente le nombre de bactéries immobilisées, donc on accroît la capacité de la bioadsorption, en réalité nous avons un paramètre limitatif qui est l'apport d'oxygène (les *Pseudomonas* sont des bactéries aérobies). Par conséquent au delà d'une certaine hauteur, on a carence en oxygène et affaiblissement de la biodégradation. Le rendement est moindre et tend même vers celui d'une adsorption classique, $E_{B/A}$ tend vers 0.

De même en augmentant la concentration, on a une limitation diffusionnelle par excès de substrat et encombrement stérique. De plus les bactéries ne peuvent dégrader qu'une quantité finie de substrat, et à fortes doses le phénol est bactéricide.

Sachant que la bioadsorption est une combinaison de l'adsorption et de la biodégradation, les caractéristiques du lit (celles de la Zone de Transfert de Matière), ont une influence significative sur le rendement d'élimination. Comme on le constate graphiquement, l'établissement de la ZTM ($N_Z > 1$) que ce soit pour la concentration ou le débit, améliore de façon évidente le traitement des eaux. C'est un facteur dont il faut tenir compte dans le dimensionnement de filtre biologique.

IV- 5- EXPLOITATION MATHEMATIQUE ET MODELISATION

Nous allons déterminer les différents paramètres liés à la cinétique d'adsorption ou biosorption selon le modèle de Thomas. Pour cela représentons graphiquement $\ln [(C_0/C) - 1]$ en fonction de t , pour différentes hauteurs et concentrations



Figs. IV-8 Représentation linéaire du modèle de Thomas ; $Q = 5 \text{ ml/mn}$

Des différents graphiques on en déduit les constantes cinétiques de Thomas (k_{TH}) et les quantités maximales éliminées.

Tableau IV-2 : Evolution des constantes de Thomas en fonction des paramètres opératoires.

	Adsorption			Biosorption		
	$k_{Th} (ml.h^{-1} mg^{-1})$	$k_{Th} (h^{-1})$	$X_0 (mg.g^{-1})$	$k_{Th} (ml.h^{-1} mg^{-1})$	$k_{Th} (h^{-1})$	$X_0 (mg.g^{-1})$
H_1	0,73	0,22	52,8	0,60	0,18	89,3
H_2	0,50	0,15	131,8	0,66	0,20	157,3
H_3	0,47	0,14	139,3	0,50	0,15	152,3
C_1	0,70	0,21	134,9	0,77	0,23	149,6
C_2	0,62	0,31	144,2	0,42	0,21	172,2
C_3	0,40	0,28	147,5	0,34	0,24	179,2
C_4	0,28	0,28	148,7	0,28	0,28	174,3

La représentation graphique :

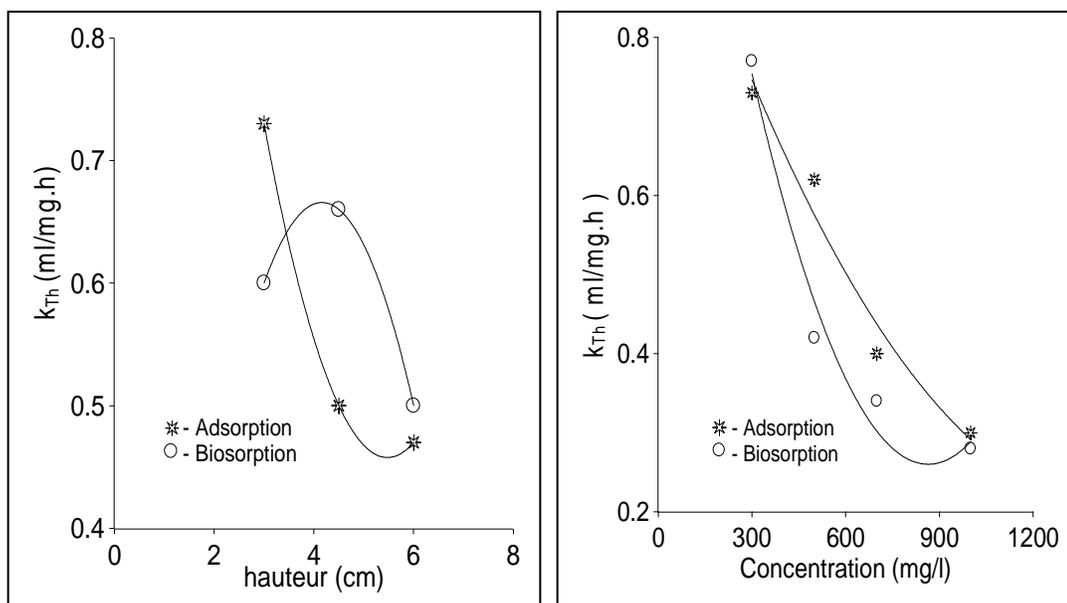
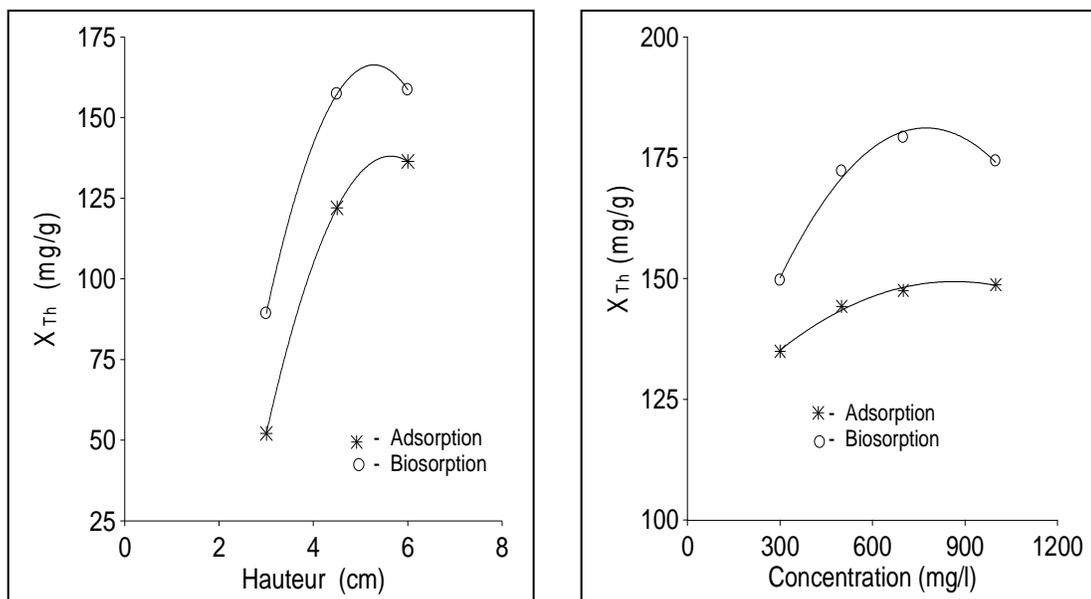


Fig. IV-9 Evolution de K_{TH} en fonction des paramètres opératoires.



Figs. IV-10: Evolution de X_{Th} en fonction des paramètres

La modélisation des résultats expérimentaux confirme concernant la quantité adsorbée et/ou éliminée, la supériorité de la biosorption sur l'adsorption.

Pour la biosorption, la cinétique est tributaire de l'oxygène dissout qui diminue en augmentant la hauteur. Elle tend vers celle de l'adsorption sans apport de ce dernier pour des hauteurs croissantes. De même pour la concentration, la cinétique des deux mécanismes diminue. L'encombrement stérique et l'effet bactéricide du phénol rendent ces mécanismes moins performants.

De même, ayant considéré la cinétique d'adsorption et de biosorption comme des cinétiques de premier ordre, les constantes sont de même ordre de grandeur, par conséquent on peut supposer que les deux mécanismes d'adsorption et de dégradation se déroulent simultanément. Supposition faite par *Spietel et Coll.(1990)* [137] lors de l'étude de la biodégradation de substitués de phénol sur du charbon actif en grains.

Aksu et Ferda (2004) [140] trouvent pour une biomasse immobilisée dans de la résine, des cinétiques de même ordre de grandeur, mais avec des concentrations de la phase solide beaucoup plus faibles, la résine dans ce cas sert de support.

La quantité adsorbée ou biodégradée varie très peu avec les conditions opératoires, dans les conditions optimales de fonctionnement du filtre, autrement dit quand la *Zone de Transfert de Matière* est établie.

A noter que les quantités éliminées calculées par la technique de la ZTM ou par le modèle de Thomas sont de même ordre de grandeur et évoluent de la même façon.

CONCLUSION

Au terme de cette étude, nous avons eu à étudier un nouveau procédé d'élimination du phénol de l'eau à savoir une adsorption-biodégradation.

Nous nous sommes intéressés, à l'adsorption en continu sur charbon actif en grains. Des filtres de charbon actif en grains ont été utilisés dans l'élimination du phénol en solution. Une caractérisation des colonnes d'adsorption a été faite en utilisant la technique de la Zone de Transfert de Matière. Il a été trouvé que la capacité fractionnaire du lit (F) ne dépendait pas des conditions opératoires, alors que la hauteur de la ZTM (H_Z) de même que sa vitesse de déplacement en étaient tributaires. De même que celles-ci affectaient peu les capacités intrinsèques d'élimination de l'adsorbant.

Par la suite une modélisation des paramètres de fonctionnement en fonction des conditions opératoires a été faite.

En prenant exemple, la quantité de phénol éliminée par l'adsorbant, la relation trouvée est :

$$X_p/m = 1,5H + 5,75 / (0,001C + Q)$$

Equation qui vérifie plus de 70% des points expérimentaux, avec une précision plus qu'acceptable (moins de 10% d'écart).

Toujours dans le même ordre d'idée et puisque nos paramètres d'évaluation résultent des courbes de percée, pour en diminuer leurs nombres et avoir une plus grande liberté de manœuvre avec les conditions opératoires, des simulations ont été faites, en utilisant divers modèles. Pour cela, un programme a été élaboré. Il en résulte que nos données expérimentales vérifient les trois modèles testés.

Le troisième chapitre a été consacré à l'étude de la biodégradation du phénol. Comme *Pseudomonas aeruginosa* a été très peu utilisé, nous avons dans un premier temps, étudié le comportement de cette bactérie dans différents milieux de cultures. Il s'avère que c'est le milieu complet (M_5) qui donne les résultats les plus probants.

En seconde étape, une étude de biodégradabilité du phénol dans différentes conditions opératoires (température, concentration, aération) a permis de:

- déterminer les conditions adéquates de biodégradation du phénol :
 - Un débit d'aération de l'ordre de deux litres d'air par minute, permet d'avoir une bonne oxygénation en limitant la formation de mousse.
 - Une température de biodégradation de l'ordre de 40°C
 - Une Constante de demi saturation $K_S = 41,7 \text{ mg/l}$
 - Une constante d'inhibition $K_i = 487,8 \text{ mg/l}$

- Vérifier les modèles de croissance bactérienne :

- de Monod :
$$\mu = 0,22 \cdot \frac{S}{41,7 + S} ;$$

- de Haldane :
$$\mu = 0,24 \cdot \frac{S}{41,7 + S + (S^2/487,8)}$$

- l'ordre de la réaction de biodégradation du phénol qui suit la loi de Monod.

Le quatrième chapitre a été consacré à la mise au point d'un bioréacteur travaillant en continu et éliminant le phénol de la phase mobile par adsorption dégradation.

Après avoir immobilisé les bactéries sur le charbon actif en grains, une épuration des eaux phénolées a été faite pour différentes hauteurs de lit et concentration d'alimentation.

Les différents essais ont montré concernant la quantité adsorbée et/ ou éliminée, la supériorité de la biosorption sur l'adsorption.

Les constantes cinétiques des deux processus, calculées selon le modèle de Thomas, sont de même ordre de grandeur. Ceci implique à priori la simultanéité des deux mécanismes.

Le travail réalisé jusqu'à maintenant ouvre des perspectives pour des projets beaucoup plus ambitieux. Il s'agit maintenant de passer à l'échelle « pilote », de travailler avec d'autres supports tel que l'alginate de sodium,

REFERENCES

1. A. Pichard, INERIS- Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : PHENOL (2000), www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=get File&id=167 -
2. C. Horn, Phénol, www2.gtz.de/uvp/publika/French/Vol363 (1989).htm.
3. G. Rippen, Phénol, www.gtz.de/uvp/publika/French/Vol363 (1989).htm.
4. US EPA. Federal Register. Washington, D.C, 52 (1987) 131, 25861– 25962
5. I. Rodriguez, M.P. Lompart, R. Cela, Solid-fase extraction of phenols. *J. Chrom.* 885 (2000) 291–304.
6. N.N Dutta, S. Brohakur, R. Baruah, A novel process for recovery of phenol from alkaline wastewater, laboratory study and predesign cost estimate. *Water Environ. Res.* 70 (1998) 4-9.
7. A. Pintar, J. Levec, catalytic liquid phase oxidation of refractory organics in waste water. *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 2395-2400.
8. D. Chen, A.K. Ray, Photodegradation kinetics of p-nitrophenol in TiO₂ suspensions. *Water Res.* 32 (1998) 3223-3234.
9. C.J. Tompkins, A.S. Mikaelis, S.W. Peretti, Removal of p-nitrophenol from aqueous solution by membrane supported solvent extraction. *J. Membrane Sci.* 75 (1992) 277-292.
10. M. Streat, J.W. Patrick, M.J. Camporro Perez, Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Res.* 29 (1995) 467-472.
11. A.R. Khan, T.A. Al-Bahri, A. Al-Haddad, Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions. *Water Res.* 31(1995) 2102-2112.
12. J.P. Arcangeli, E. Arvin, Biodegradation rates of aromatic contaminants in biological reactors. *Water Sci. Technol.* 31(1995) 117-128.
13. K.H. Wang, Y.H. Hsieh, L.J. Chen, The heterogeneous photocatalytic degradation intermediates and mineralization for the aqueous solution of cresols and nitrophenols. *J. Hazard. Mater.* 59 (1998) 251-260.
14. C.K. Lin, T.Y. Tsai, M.C. Chen, Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and BAC advanced treatment system. *Water Res.* 35(2001) 699-704.
15. J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part I. Non-dissociating organic compounds. *Water Res.* 17 (1983) 173-183.

16. J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II. Dissociating organic compounds. *Water Res.* 17 (1983) 185–194.
17. C.D. Adams, R.A. Cozzens, B.J. Kim, Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols. *Water Res.* 31(1997) 2655-2663.
18. S. Staehelin, J. Hoigné, Decomposition of ozone in water. Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 676–681.
19. W.H. Glaze, J.W. Kang, Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semi batch reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 1573–1580.
20. C.D. Adams, P.A. Scanlan, N.S. Secrist, Oxidation and biodegradability enhancement of 1, 4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone. *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1812–1820.
21. O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93 (1983) 671–698.
22. W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335–342.
23. G.R. Peyton, W.H. Glaze, Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 761–767.
24. A. Mokrini, D. Oussi, S. Esplugas, Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 95–102.
25. R.J. Bigda, Consider Fentons chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.* 91 (1995) 62–66.
26. C. Walling, A. Goosen, Mechanism of ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2987–2991.
27. S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E.P. Dahlen, L. Payawan Jr, M. Straub, M. Worner, A.M. Braun, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 5542–5550.
28. J. Gimenez, D. Curco, P. Marco, Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater. *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 207–213.
29. W.S. Guo, S. Vigneswaran, H.H. Ngo, H. Chapman, Experimental investigation of adsorption–flocculation–microfiltration hybrid system in wastewater reuse. *J. Membrane Sci.* 242 (2004) 27-35.

30. Y.H. Shen, Removal of phenol from water by adsorption – flocculation using organobentonite. *Water Res.* 36 (2002) 1107-1114.
31. F. Fontana, *mem. Mat. Fis. Soc. Ita.* (1777) 679.
32. T. De Saussure, *Annales philosophiques* 6 (1915) 241.
33. R. Von oestreko , german patent 136 (1901) 792.
34. N.V. Keltsev, *Principles of adsorption technology* 1980 WNT Warsaw.
35. H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*; Melhuen. London 1925
36. M. Borowko, Adsorption from multicomponent solutions on homogeneous solid surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 85 (1982) 540-548.
37. A. Eucken, M. Polanyi, *verh. Deutch. Phys. Ges* 16 (1914).
38. I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am.Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
39. S. Brunauer, P.H. Emmett, E .Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
40. M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal.” *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, U.S.S.R,* 55(1947) 331-333.
41. J.W. Gibbs, *Collected works.* Ed. Longmans. London 1928
42. D. M. Ruthven: *principles of adsorption and adsorption processes.* Ed. John Wiley & Sons, New York 1984.
43. R.S. Juang, F.C. Wu, R. L. Tsengz, Mechanism of Adsorption of Dyes and Phenols from Water Using Activated Carbons Prepared from Plum Kernels *J. Colloid Interf. Sci.* 227 (2000) 437–444.
44. M. Modell, R.P. Fillipi, V. Krulomis, A.D. Little, Regeneration of activated carbon with super critical CO₂, *Div. Environ. Chem.* (1978). ACS Miami.
45. J.W. Hassler, *Activated carbon*, Chemical Publication, New York, 1963.
46. S.E. Bailey, T.J.R. Olin, M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33 (1999) 2469–2479.
47. S.J.T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, R. Perry, Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: A review, *Sci. Total Environ.* 116 (1992) 31–52.
48. A. Yehaessel, *Activated carbon manufacture and regeneration* (1978), Tata Co. New York.
49. A. Ahmadpour, D.D Do, The preparation of active carbon from coal by chemical and physical activation, *Carbon* 34 (1996) 471-479.
50. G. Martin, P. laffort, *Odeur et désodorisation dans l’Environnement*, Ed. Lavoisier, Paris 1991 p 313.

51. A.L.M. Sun, F. Meunier. Adsorption. *Technique de l'ingénieur*, J2730, 3-6.
52. G.H. Xiu, P. Li, Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead (II) on activated carbon fibers in a fixed bed. *Carbon* 38 (2000) 975–981.
53. A. Wolborska, External film control of the fixed bed adsorption, *Chem. Eng. J.* 73 (1999) 85- 92.
54. W.T. Sai, C.Y. Chang, C.Y. Ho, L.Y. Chen, Adsorption properties and breakthrough model of 1, 1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons *J. Hazard. Mater.* B69 (1999) 53–66.
55. T.K. Sherwood, R.L. Pigford, C.R. Wilkes, *Mass Transfer*. Ed. McGraw– Hill, New York, 1975.
56. A.S. Michaels, Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange. *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1922-1930.
57. G.M. Lukchis, Adsorption system-Design by mass transfer concept. *Chem. Eng.* 80 (1973) 111-116.
58. V. K. Gupta, S.K. Srivastava, R. Tyagi, Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon column (obtained from fertilizer waste material). *Water Res.* 34 (2000) 1543-1550.
59. G. Galleja, J. Serna, J. Rodriguez, Kinetic of adsorption of phenolic compound from wastewater onto activated carbon. *Carbon.* 31 (1993) 691-697.
60. M.W. Jung, K.H. Ahn, Y. Lee, K.P. Kim, J.S. Rhee, J.T. Park, K.J. Paeng, Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbon (GAC), *Microchem. J.* 70 (2001) 123–131.
61. K. Gregova, V. Petrov, A. Minkova, A comparison of adsorption characteristics of various activated carbons ; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 56(1993) 78-82.
62. A. Dabrowski. : Adsorption – from theory to practice. *Ad. Colloid Interfac. Sci.* 93 (2001) 135-224.
63. A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedib, N. Belhaneche-Bensemra A. Hellal, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *J. Hazard. Mat. B*(119) (2005) 189-194.
64. A. Namane, Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique. Cas du phénol sur du charbon actif. magister .1991. Ecole Nationale Polytechnique.
65. R. Taib, Y. Chergui : Etude de l'adsorption du phénol sur du charbon actif en grain, (Isothermes et courbes de percée), *Projet de fin d'études*, USTHB (2002).
66. J.C. Crittenden, J.C. Reddy, H. Arora, J. Tryoski, D.W. Hand, D.L. Perrin, S. Summers, Predicting GAC performance with rapid small-scale columns tests. *J. Am. water Works. Ass.* 83 (1991) 77-87.

67. A.R. Khan, T.A. Al-Bahri, A. Al-Haddad, Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions. *Water Res.* 31 (1995) 2102-2112
68. V. Brauch, E.U. Schliunder, The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests—II: Theoretical and experimental determination of breakthrough curves in activated carbon columns, *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 539-548.
69. W.J. Weber, E.H. Smith, Simulation and design models for adsorption processes, *Environ. Sci. Technol* 21 (1987)1040-1050.
70. Y.H. Yoon, J.H. Nelson, Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service time. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45 (1984) 509–516.
71. A.I. Liapis, D.W.T. Rippin, The simulation of binary adsorption in activated carbon columns using estimates of diffusional resistance within the carbon particles derived from batch experiments, *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978) 593–600.
72. A. Garcia, L. Ferreira, A. Leitaó, A. Rodrigues, Binary adsorption of phenol and m-cresol mixtures onto a polymeric adsorbents, *Adsorption* 5 (1999) 359–368.
73. A. Wolborska and P. Pustelnik, A simplified method for determination of the breakthrough time of an adsorbent layer. *Water Res.* 30 (1996) 2643-2650.
74. J.C. Crittenden, W.J. Weber Jr., Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: parameter estimation and model development, *J. Environ. Eng. Div.* 104 (1978) 185- 197.
75. J.C. Crittenden, W.J. Weber Jr., Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: single-component model verification, *J. Environ. Eng. Div.* 104 (1978) 433–443.
76. B. Al-Duri, G. McKay, Prediction of binary system for kinetics of batch adsorption using basic dyes onto activated carbon, *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991) 193–204.
77. G. McKay, Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption* 4 (1998) 361–372.
78. D. Chatzopoulos, A. Varma, R.L. Irvine, Activated carbon adsorption and desorption of toluene in the aqueous phase, *AIChE J.* 39 (1993) 2027–2041
79. M.C.L. Iren, P.A. Alok, Computer simulation of activated carbon for multi-component systems. *Environ. Int.* 22 (1996) 239- 252.
80. U. K. Traegner, M. T. Suidan, Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption. *Water Res.* 23 (1989) 267-273.
81. J. V. Villadsen, W. E. Stewart, Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation. *Chem. Eng. Sci.* 22 (1967) 1483-1501.
82. B.A. Finlayson, *The method of Weighted Residuals, Variation Principles*, Academic Press, New York, 1972.

83. J.H. Mathews, Numerical Methods for Computer Science, Engineering and Mathematics, Ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1987.
84. N.K. Madsen, R.F. Sincovec, PDECOL, general collocation software for partial differential equations [D3], ACM Trans. Math. Software 5 (1979) 326–351.
85. C. Brasquet, P. Lecloirec, Adsorption onto activated carbon, application to water and air treatment. Carbon. 35 (1997) 1307-1313.
86. N. Piskounov, Calcul différentiel et intégral, 9^{ème} Ed, mir T2 (1980) 152-162.
87. R.S. Juang, S.H. Lin, K.H. Tsao, Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite J. Colloid. Interf. Sci. 269 (2004) 46–52
88. W.B. Neely, G.E. Blau, T. Alfrey Jr, Mathematical models predict concentration-time profiles resulting from chemical spill in a river. Environ. Sci. Technol. 10 (1976) 72-76.
89. N.O. Crossland, D. Bennet, C.J.M. Wolff, R.P.J. Swannell, Evaluation of models used to assess the fate of chemicals in aquatic systems. Pest. Sci. 17 (1986) 297-304.
90. B. Djernine, simulation des courbes de percée- Cas de l'adsorption du phénol sur du charbon actif en grains. Projet de Fin d'Etudes (2004) Ecole Nationale Polytechnique.
91. C.S.A. SA, R.A.R. Bonaventura, Biodegradation of phenol by Pseudomonas putida DSM 548 in a trickling bed reactor, Biochem. Eng. J. 9 (2001) 211.
92. J.H. Kim, K. Oh, S.T. Lee, S.W. Kim, S.I. Hong, Biodegradation of phenol and chlorophenols with defined mixed culture in shake-flasks and packed bed reactor, Process. Biochem. 37 (2002) 1367-1373.
93. R.D. Yang, A.E. Humphrey, Dynamic and steady studies of phenol biodegradation in pure and mixed culture, Biotechnology Bioeng. 17 (1975) 1211-1235.
94. C. Hinterreger, R. Leitner, M. Loidl, A. Freschi, F. Streichsbier F, Degradation of phenol and phenolic compound by EK11. Appl. Microbiol. Biot. 37(1992) 252-259.
95. S. Chitra S; G. Sekaran, S. Padmavahi, G. Chandrakasan, Removal of phenolic compounds from wastewater using mutant strain of pseudomonas pictorum. J. Gen. Appl. Microbiol. 41 (1995) 229-237.
96. U. Beshay, A. Desouky, H. Moawad, S. Zaki, 2002. Phenol biodegradation by free and immobilized *Acinetobacter*. Biotechnol. Let 24 (2002) 1295–1297.
97. J.H.A. Appajalahti, M.S. Salkinoja –Salomen, Degradation of polychlorinated phenols by *Rhododoccus Chlorophenicus*. Appl. Microbiol. Biot. 25 (1986) 62-67.
98. R.R. Perrez, G.G. Benito, M.P. Miranda, chlorophenol degradation by *Phanerochaere chrysosporium*. Bioresource Technol. 60 (1997) 207-213.
99. A. Morsen, H.J. Rehm, Degradation of phenol by mixed culture of *Pseudomonas putida* and *Cryptococcus elinovil* adsorbed on activated carbon. Appl. Microbiol. Biot. 26 (1987) 283-288.

100. P.J. Alsop, Y. Chisti, M.M. Young, G.R. Sullivan, Dynamics of phenol degradation by *Pseudomonas putida*, *Biotechnol. Bioeng.* 41 (1993) 575-580.
101. G. Buiteron, A. Gonzales, A. Lopez, L.M. Marin, Biodegradation of phenolic compounds by an acclimated activated sludge and isolated bacteria. *Water Sci. Tech.* 37 (1998) 371-378.
102. E. Murialdo, R. Fenoglio, P.M. Haure, J.F. González, Degradation of phenol and chlorophenols by mixed and pure cultures, *Water S.A.* 29(2003) 457-463.
103. O.J. Hao, M.H. Kim, E.A. Seagren, H. Kim, Kinetics of phenol and chlorophenol utilization by *Acinetobacter* species, *Chemosphere*, 4 (2002) 797-807.
104. A.S. Whitely, S. Wiles, A.K. Lilley, J. Philip, Ecological and physiological analyses of *Pseudomonas* species within a phenol remediation system, *J. Microbiol. Meth.* 44 (2001) 79-88.
105. A.S. Whiteley, M. J. Bailey, Bacterial community structure and physiological state within an industrial phenol bioremediation system, *Appl. Environ. Microb.* 66 (2000) 2400-2107.
106. J.C. Boeglin, *Traitements biologiques des eaux résiduaires*, *Techniques de l'Ingénieur*, J 3 942 (1999).
107. F. Kenneth, D. Reardon, C. Mosteller, D. Julia, B. Rogers, Biodegradation Kinetics of Benzene, Toluene, and Phenol as Single and Mixed Substrates for *Pseudomonas putida* F1, *Biotechnol. Bioeng.* 69 (2000) 1-20.
108. M.A. Guihua, the kinetics, biochemical patterns, and microbial ecology in multiredox (anoxic, microaerobic, aerobic) activated sludge systems treating containing wastewater, Thèse de doctorat, Blacksburg, Virginia polytechnic Institute (1999)
109. R. Scriban, *Biotechnologie*, Ed. Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, (1999)
110. A. Tiehm, S. Schulze, Intrinsic Aromatic Hydrocarbon Biodegradation for Groundwater Remediation, *Oil Gas. Sci. Technol. – Revue IFP* 58 (2003) 449-463.
111. S. Breinig, E. Schiltz, G. Fuchs, Genes Involved in Anaerobic Metabolism of Phenol in the Bacterium *Thauera aromatica*, *J. Bacteriol.* 182 (2000) 5849–5863.
112. R. Ruimy, A. Andremont, Quorum-sensing chez *Pseudomonas aeruginosa*, mécanisme moléculaire, impact clinique et inhibition, *Réanimation* 13 (2004) 176-184.
113. A. Settaechter, E. Medeff, *Microbiologie et Pathologie Infectieuse*, Ed. De Boeck et Larciens, Paris, (1999) 281-289.
114. <http://textbookofbacteriology.net/pseudomonas.htm>
115. J.P. Larpent, M. Larpent-Gourgau, *Mememto technique de microbiologie*. 2^{ème} Ed. Technique et documentation, Lavoisier 1990.

116. H. Roques, Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, Ed. Technique et Documentation, T1 Lavoisier 1980,170-263.
117. J. Monod, La technique de cultures, théorie et application. Annales Institut Pasteur (1950), Paris.
118. J.B.S. Haldane, Enzymes, Longchamps (1930), Londres.
119. J.F. Andrews, A mathematical model for continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. Biotechnol. Bioeng. 10 (1968) 707–723.
120. V.H. Edwards, The influence of high substrate concentration on microbial kinetics. Biotechnol. Bioeng. 12 (1970) 679– 712.
121. R.J.R. Lobry, Re-évaluation du modèle de croissance de Monod. Effet des antibiotiques sur l'énergie de maintenance, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I, (1991).
122. R. Scriban, Biotechnologie, Ed. technique et documentation, Lavoisier. 2^{ème} édition 1984.
123. P. Namour, Autoépuration des rejets organiques domestiques, nature de la matière organique résiduaire et son effet en rivière, thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, (1999).
124. B.A. Bekins, E. Warren, E.M. Godsy, Comparing zero and first order approximations to the Monod Model, A comparing of Zero- order, In-situ and on-site bioremediation, 5(1997) 547-552, .
125. R.Y. Sheeja, T. Murugesan, Mass transfer studies on the biodegradation of phenols in up-flow packed bed reactors. J. Hazardous Mater.89 (2002) 287–301.
126. O. Ali, Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la dégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* en fermenteur, Thèse de Magister (2005) ENP.
127. Norme Française, Essais des eaux, effluents aqueux des raffineries de pétrole, NF (T 90-204), (1986) 464-467.
128. K-W. Wang, B.C. Baltzis, G.A. Lewandowski, Kinetics of phenol biodegradation in the presence of glucose, Biotechnol. Bioeng. 51 (2000) 87-94.
129. T.V. Ojumu, O.O. Bello, J.A. Sonibare, B.O. Solomon, Evaluation of microbial systems for bioremediation of petroleum refinery effluents in Nigeria, Afr. J. Biotechnol. 4 (2005) 31-35.
130. S-J. Wang, K-C. Loh, modelling the role of metabolic intermediates in kinetics of phenol Biodegradation, Enzyme Microb. Tech. 25 (1999) 177–184.

131. H. Vrionis, A. Daugulis, A. Kropinski, Identification and characterization of the AgmR regulator of *Pseudomonas putida*, role in alcohol utilization, *Appl. Microbiol. Biot.* 58 (2002) 469-475.
132. H. Feitkenhauer, S. Schnicke, R. Müller, H. Marki, determination of the kinetic parameters of the phenol-degrading thermophile *Bacillus thermoleovorans* sp A2, *Appl. Microbiol. Biot.* 57 (2001) 744-750.
133. K.P. Olmstead, W.J. Weber, Interaction between microorganisms and activated carbon in water and waste treatment operations. *Chem. Eng. Commun* 108 (1991) 113-125.
134. A.E. Perotti, C.A. Rodman, Factors involved with the biological regeneration of activated carbon, *AIChE Symposium Series* 70 (1974) 317-325.
135. Z. Xiaojan, W. Zhansheng, G. Xiasheng, Simple combination of biodegradation and carbon adsorption- the mechanism of the biological activated carbon process, *Water Res.* 25 (1991) 165-172.
136. W. Ying, W.J. Weber, Bio-physicochemical adsorption model systems wastewater treatment. *J. WPCF.* 51 (1979) 1661-1677.
137. G.M. Walker, L.R. Weatherly, A simplified predictive model for biologically activated carbon fixed beds, *Process Biochem.* 4 (1997) 327-335.
138. H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1664-1676.
139. D. Hank, Etude de la biosorption du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisées sur du CAG, Thèse de Magister (2005), ENP.
140. Z. Aksu, G. Ferda., Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a Continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.* 39 (2004) 599-613.

Annexe -I-

Tableau I-1: caractéristiques physico-chimiques du C.A.G utilisé :

<i>Densité réelle</i>	<i>Densité apparente</i>	<i>porosité</i>	<i>Volume total des pores (cm³/g)</i>	<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	<i>Point isoélectrique</i>
1,59	0,44	0,35	1,65	950	5,2

- ***Courbe d'étalonnage :***

La courbe d'étalonnage a été obtenue en mesurant la densité optique d'échantillon de différentes concentrations obtenues à partir de dilutions d'une solution mère de concentration initiale $C_0 = 100 \text{ mg/l}$. Les différents résultats sont regroupés :

Tableau I-2 : résultats expérimentaux de l'étalonnage

<i>Echantillon</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
<i>Conc. (mg/l)</i>	05	10	20	30	40	50	70	90
<i>D.O</i>	0,06	0,13	0,31	0,44	0,60	0,71	1,04	1,30

- ***Représentation graphique :***

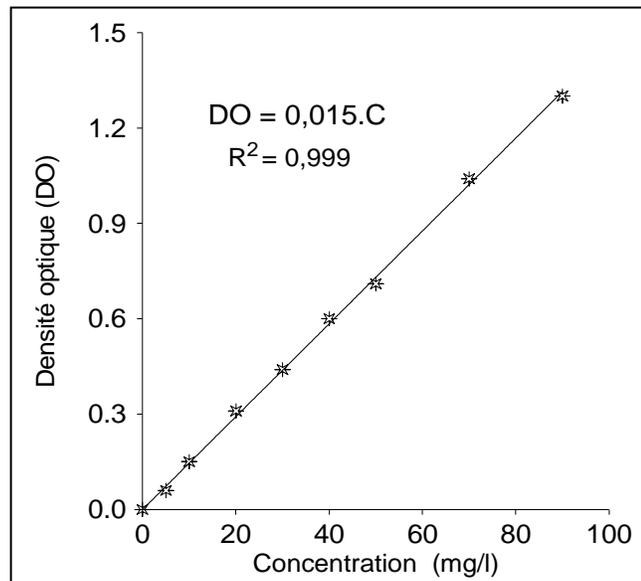


Fig I-1: Courbe d'étalonnage

Tableau I-3 Résultats expérimentaux de l'isotherme et calculs

échantillons	1	2	3	4	5	6	7
m (g)	0,5	0,8	1,0	1,3	1,7	2,0	2,2
C_e (mg/l)	14,3	6,5	4,8	3,4	2,6	2,1	1,8
$X=(C_o-C_e).V$ (mg)	8,0	8,8	8,9	9,1	9,1	9,2	9,2
x/m (mg/g)	15,9	11,0	8,9	7,0	5,4	4,6	4,2
$\text{Ln}(C_e)$	2,7	1,9	1,6	1,2	1,0	0,8	0,6
$\text{Ln}(x/m)$	2,8	2,4	2,2	1,9	1,7	1,5	1,4
$1/C_e$ (l/mg)	0,07	0,15	0,21	0,30	0,39	0,47	0,55
$1/(X/m)$ (g/mg)	0,06	0,09	0,11	0,15	0,19	0,22	0,24

Annexe -II-

Tableau. II-1 : Récapitulatif des volumes traités estimés à partir des courbes de percée pour une alimentation de concentration initiale $C_0=200\text{mg/l}$

C/C_0	C_p/C_0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	
<i>Volume (l)</i> <i>($Q_1 = 0,30 \text{ l/h}$)</i>	H_1	0.5	0.7	0.9	1.2	1.4	1.9	2.2	2.8	3.5	5
	H_2	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.6	3	3.5	4.2	5.4
	H_3	1.5	2.1	2.4	2.9	3.1	3.6	4.2	4.6	5.2	6.5
	H_4	3.1	3.2	3.8	4.4	4.9	5.4	6.0	6.8	7.7	9
<i>Volume (l)</i> <i>($Q_2 = 0,43 \text{ l/h}$)</i>	H_1	0.5	0.9	1.2	1.4	1.6	1.9	2.4	2.9	3.5	6.6
	H_2	1.1	1.6	2	2.4	2.8	3.1	3.7	4.3	5.2	6.6
	H_3	1.9	2.3	2.7	3.2	3.9	4.5	5.4	6.3	7.3	8.5
	H_4	2.4	3	3.6	4.2	5	5.7	6.7	7.7	8.9	10.2
<i>Volume (l)</i> <i>($Q_3 = 0,60 \text{ l/h}$)</i>	H_1	0.3	0.6	0.8	0.9	1.1	1.3	1.7	2	2.7	3.6
	H_2	0.6	0.8	1.1	1.3	1.5	1.8	2.2	2.7	3.4	4.6
	H_3	0.8	1.0	1.5	1.9	2.3	2.6	3.1	3.7	4.4	5.5
	H_4	3.1	3.5	3.8	4	4.4	4.9	5.5	6.2	6.9	7.9
<i>Volume (l)</i> <i>($Q_4 = 0,80 \text{ l/h}$)</i>	H_1	0.1	0.5	0.7	1	1.2	1.5	1.9	2.4	3	4
	H_2	0.3	0.8	1.2	1.5	1.9	2.2	2.7	3.3	4.1	5.6
	H_3	1.4	1.7	2.4	2.8	3.2	3.6	4.1	4.7	5.5	6.7
	H_4	2.3	3	3.4	3.9	4.4	4.8	5.4	6.1	6.9	8.1

$H_1 = 5,7\text{cm} \rightarrow M_1 = 5\text{g}$, $H_2 = 9,2\text{cm} \rightarrow M_2 = 7,5\text{g}$, $H_3 = 11,7\text{cm} \rightarrow M_3 = 10\text{g}$, $H_4 = 17,5\text{cm} \rightarrow M_4 = 15\text{g}$

Tableau II-2. : Récapitulatif des différents calculs relatifs aux différentes courbes de percée
pour une 'alimentation de concentration initiale $C_0=200\text{mg/l}$

PARAMETRES	$Q_1 = 0,30 \text{ l/h}$				$Q_2 = 0,43 \text{ l/h}$				$Q_3 = 0,60 \text{ l/h}$				$Q_4 = 0,80 \text{ l/h}$			
	H_1	H_2	H_3	H_4												
X_Z (mg)	375	410	470	580	360	500	615	700	280	360	440	470	330	470	510	570
X_{TZ} (mg)	840	900	1000	1180	820	1100	1300	1550	620	780	920	960	760	1000	1060	1160
F	0,45	0,46	0,47	0,49	0,44	0,45	0,45	0,46	0,45	0,46	0,47	0,49	0,43	0,47	0,48	0,49
H_Z (cm)	3,44	5,29	6,39	8,58	10,2	14,2	15,4	22,2	10,36	15,08	12,28	15,49	11,63	15,59	15,81	19,44
N_Z	1,66	1,74	1,83	2,04	0,56	0,65	0,76	0,79	0,55	0,61	0,64	1,13	0,49	0,59	0,74	0,9
U_Z (cm)	0,23	0,35	0,38	0,44	1,07	1,11	1,01	1,22	1,88	2,26	2,33	1,94	2,39	2,5	2,4	2,68
X_P (mg)	100	180	300	620	100	220	380	480	60	120	160	620	20	60	280	460
X_T (mg)	475	590	770	1200	460	720	995	1180	340	480	600	1090	350	530	790	1030
$X_{P/m}$ (mg /g)	20	24	30	24	20	29	38	32	12	16	16	42	4	8	28	31
$X_{Z/m}$ (mg/g)	75	55	47	39	71	66	62	50	52	48	44	31	67	63	51	38
$X_{T/m}$ (mg/g)	95	79	77	68	91	95	100	82	64	64	60	73	71	71	79	69

Annexe -III-

III-1- Mesure de la biomasse microbienne :

La mesure de l'opacité du milieu de culture est une technique qui permet de mesurer la biomasse, c'est-à-dire, la masse bactérienne sèche présente par unité de volume. Il est en effet possible d'utiliser une loi, analogue à celle de Beer-Lambert, exprimant la proportionnalité entre la contribution bactérienne à l'absorbance du milieu DO et la biomasse B présente en solution. La longueur d'onde maximale d'absorption à laquelle est mesurée cette absorbance est : $\lambda_{\max} = 600\text{nm}$.

La représentation graphique des points expérimentaux permet d'avoir la courbe d'étalonnage.

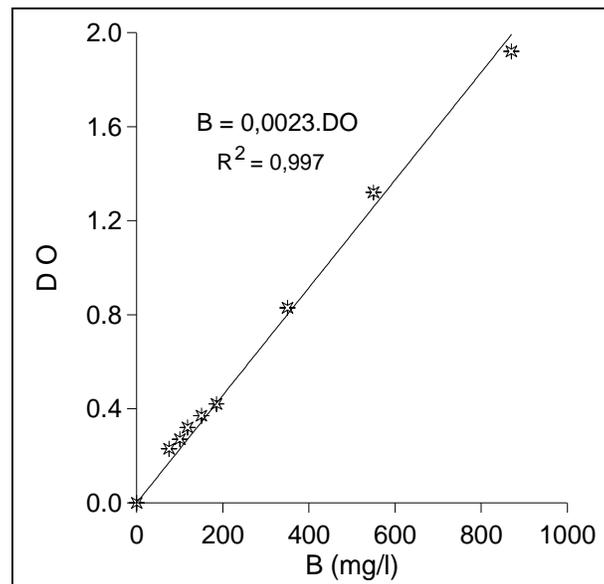


Fig. III-1 : Courbe d'étalonnage de la croissance bactérienne

III-2- Mesure de la concentration du phénol.

-a/ *cas de l'adsorption* : le milieu ne contenant que du phénol, la détermination de la concentration d'une solution se fait directement par technique spectrophotométrique à une longueur d'absorption $\lambda_{\max} = 270\text{nm}$, déterminée préalablement.

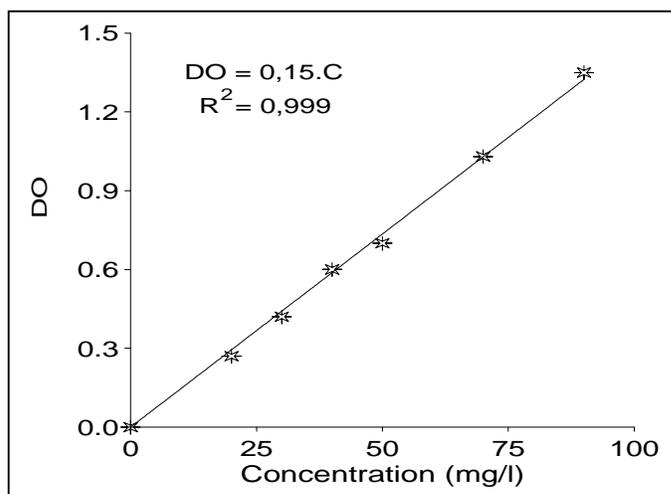


Fig. III-2 : Courbe d'étalonnage du phénol ($\lambda_{\max} = 270\text{nm}$)

-b/ *cas de la biosorption* : pour éviter toutes interférences dues aux métabolites résultants de la biodégradation, nous avons choisi une méthode colorimétrique au 4-amino-antipyrène.

La mesure de l'absorbance se fait à la longueur d'onde : $\lambda_{\max} = 510\text{ nm}$.

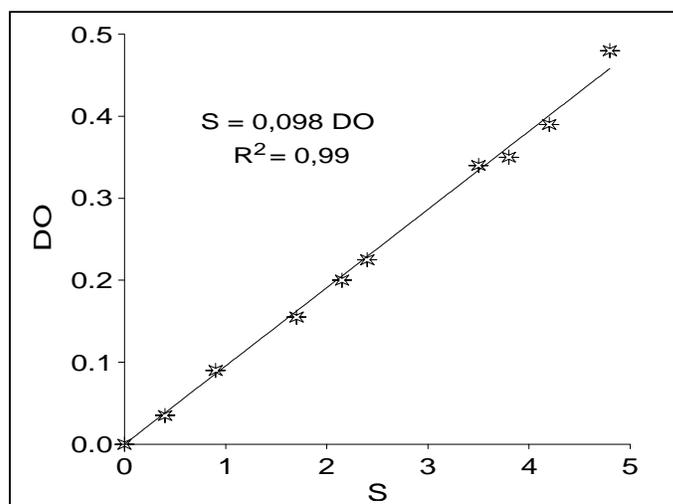
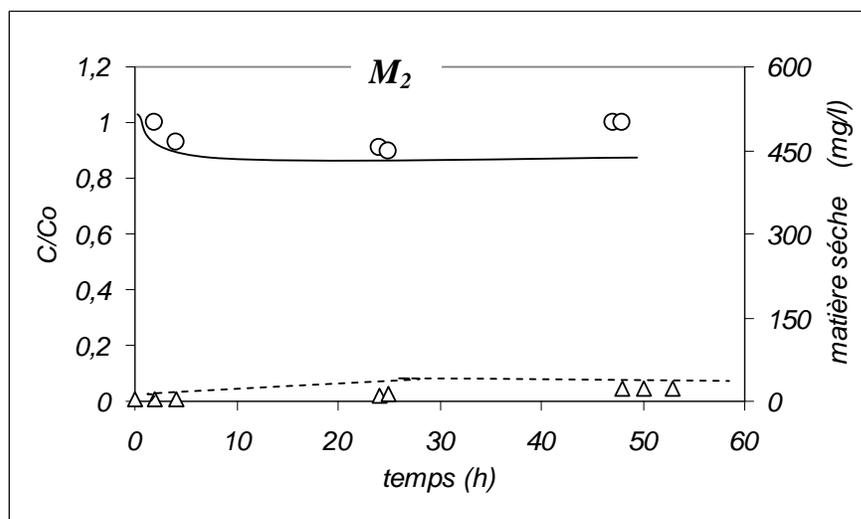
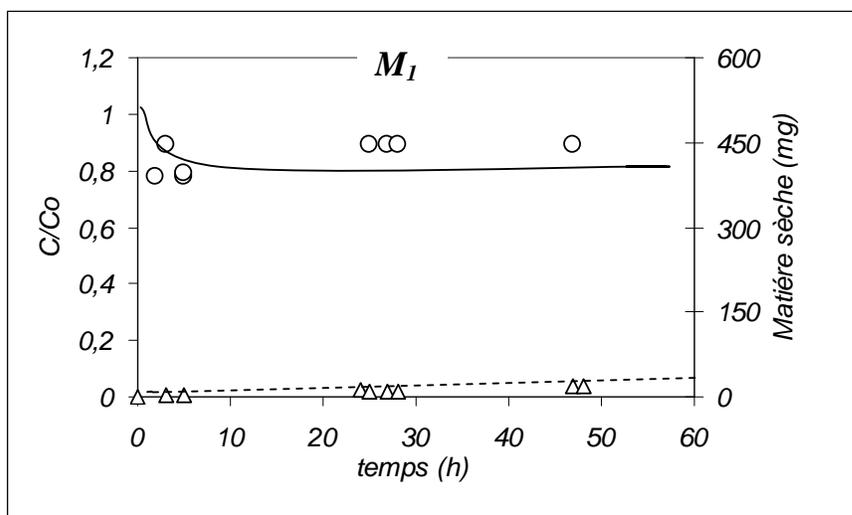


Fig. III-3 : Courbe d'étalonnage du phénol ($\lambda_{\max} = 510\text{ nm}$)

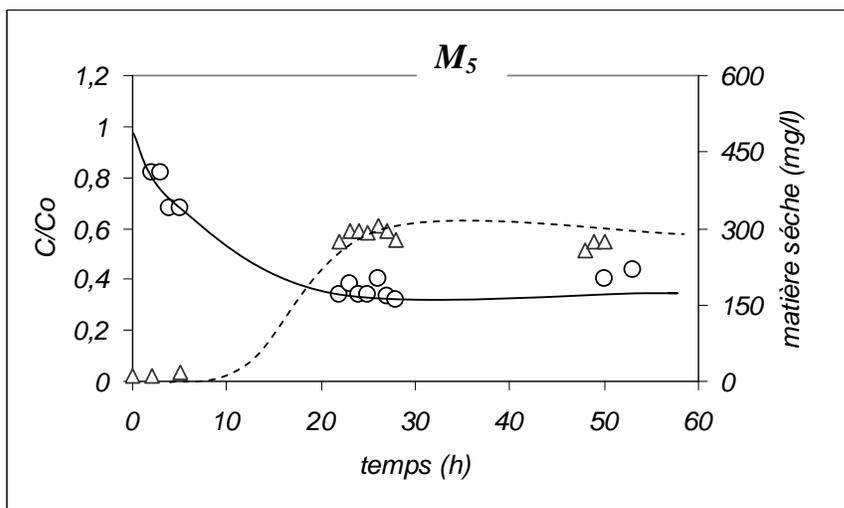
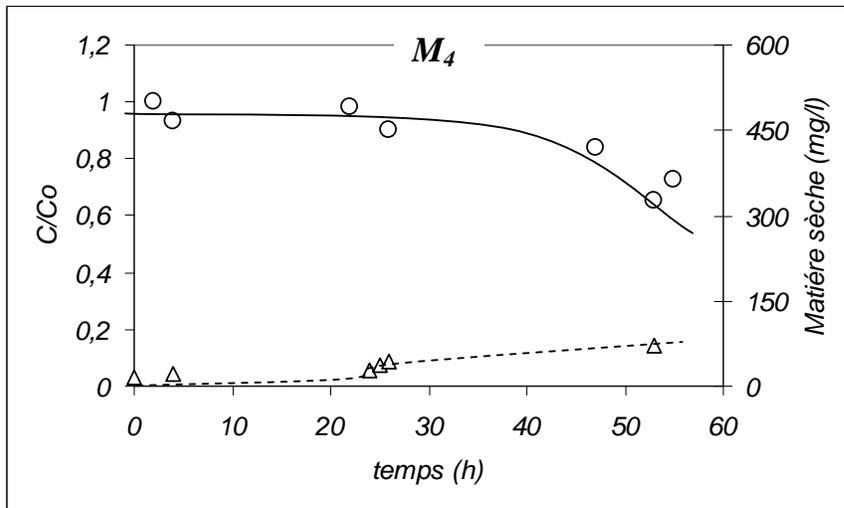
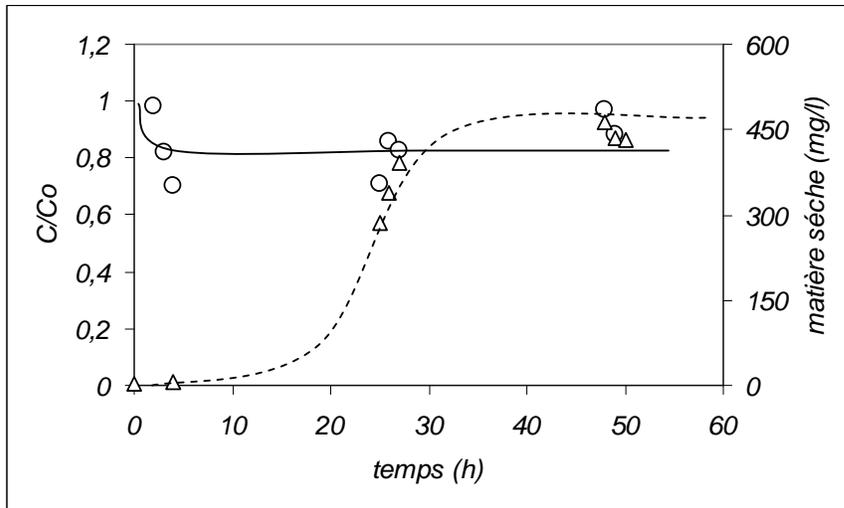
Représentation graphique de l'évolution de la concentration et de la biomasse en fonction du temps pour différents milieux de cultures.

O--- phénol ; Δ - - - biomasse

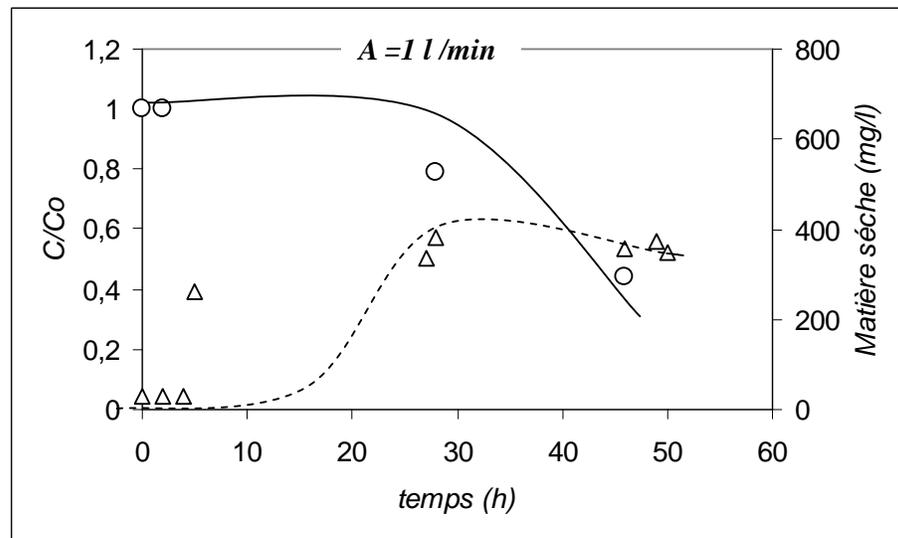
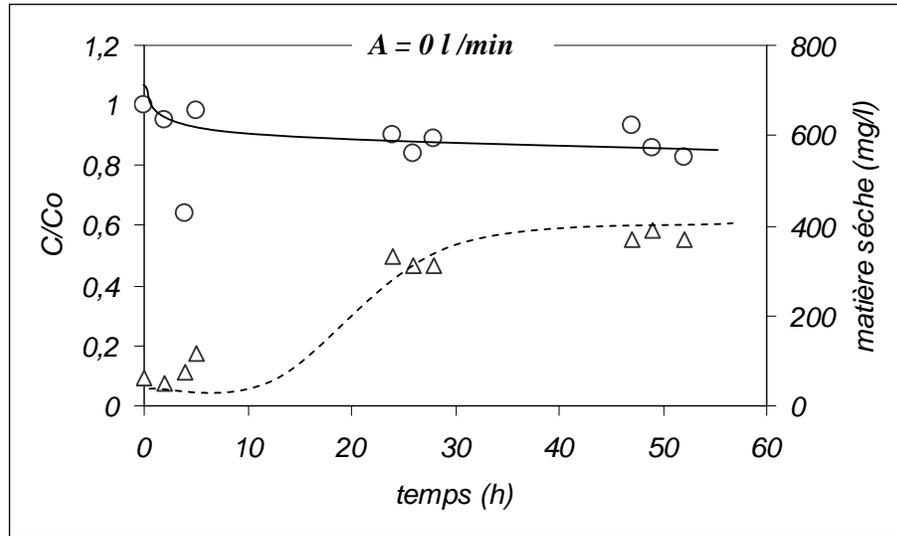
<i>Milieu</i>	<i>Composition</i>
<i>M₁</i>	<i>Eau distillée + 100mg de phénol</i>
<i>M₂</i>	<i>M₁ + glucose</i>
<i>M₃</i>	<i>M₁ + extrait de levure</i>
<i>M₄</i>	<i>M₁ + minéraux</i>
<i>M₅</i>	<i>M₁ + glucose + extrait de levure + minéraux</i>

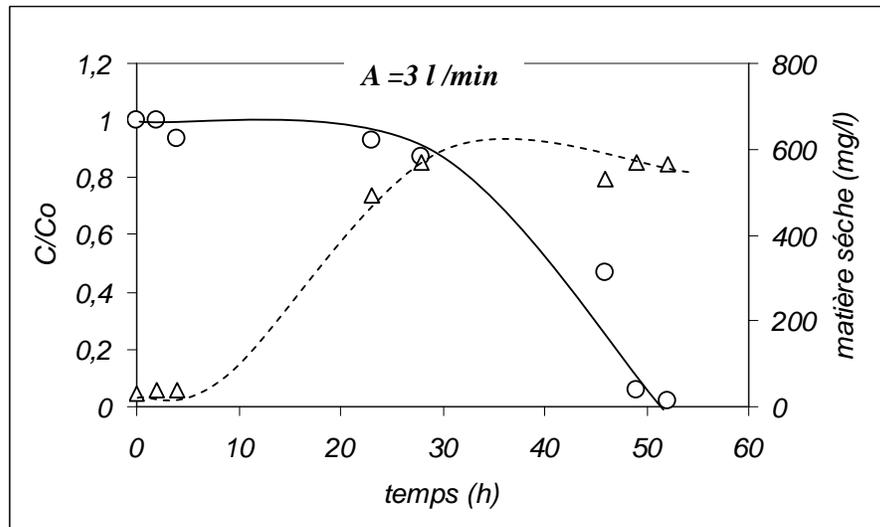
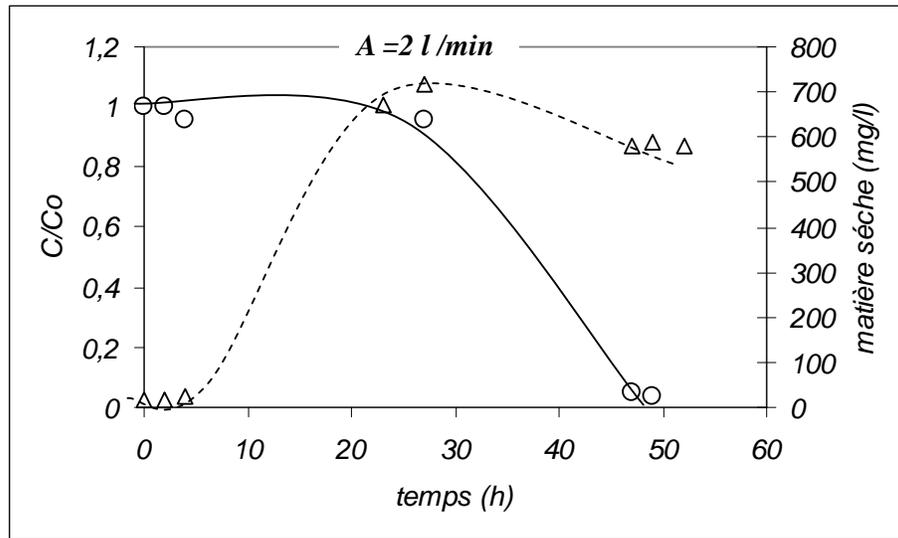


M_3

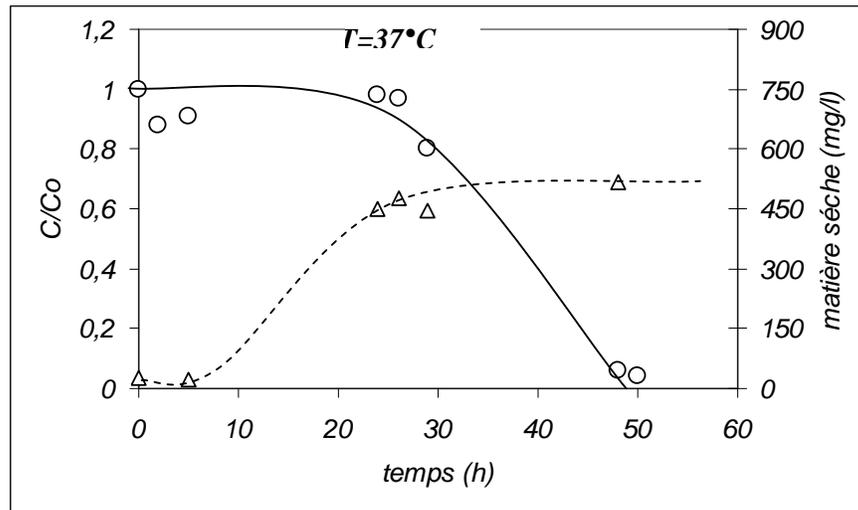
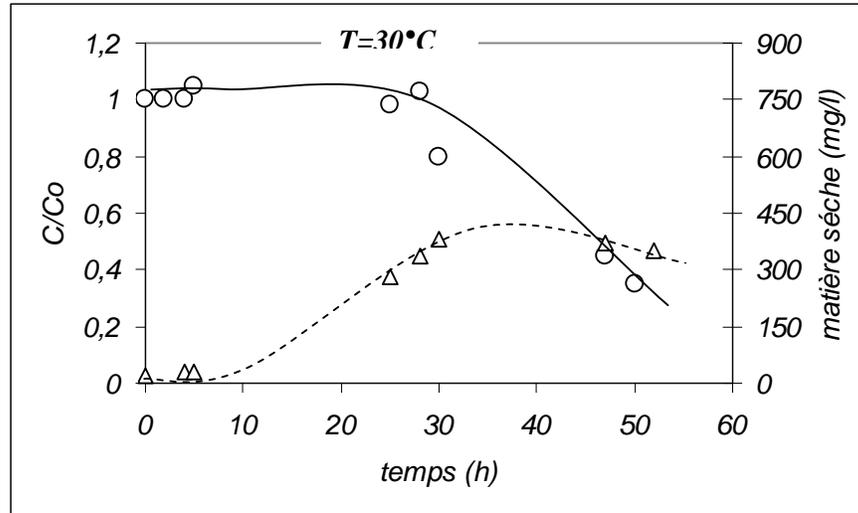


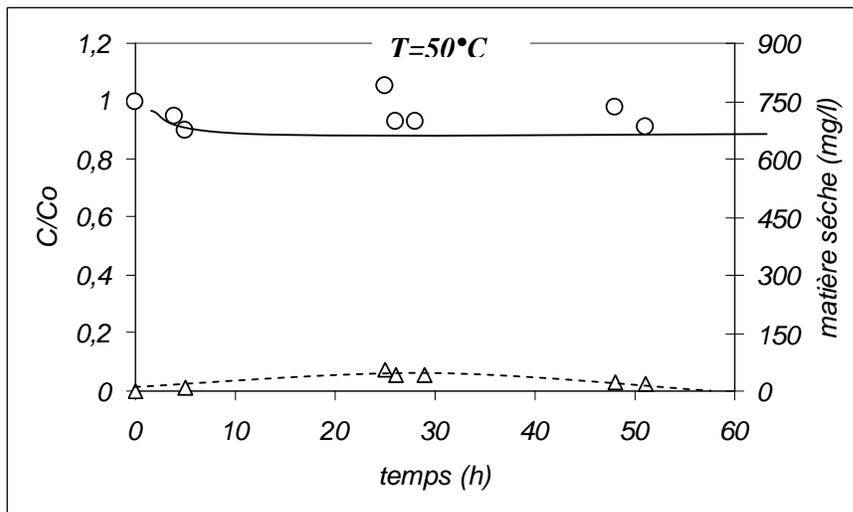
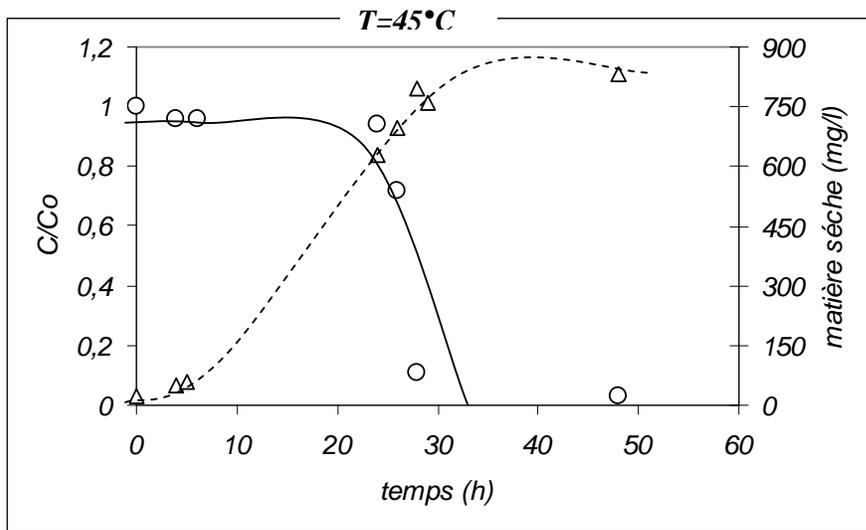
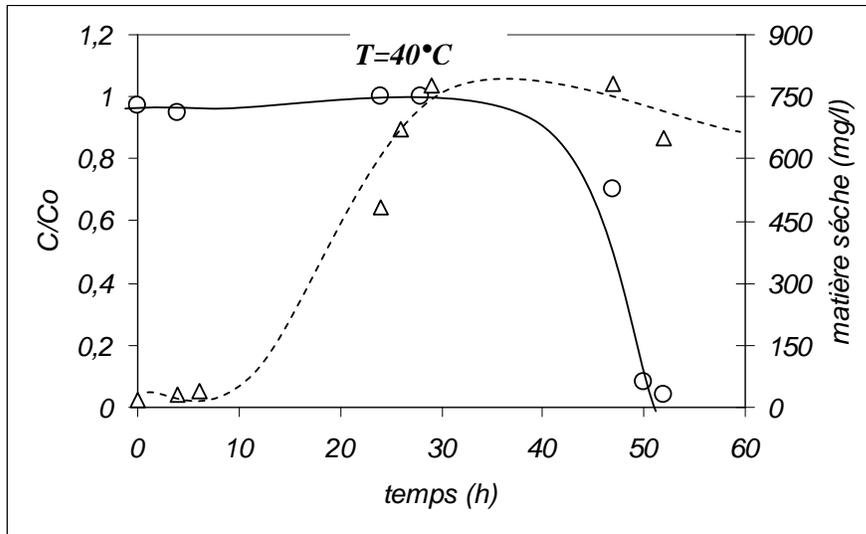
Représentation graphique de l'évolution de la concentration et de la biomasse en fonction du temps pour différents débits d'aération



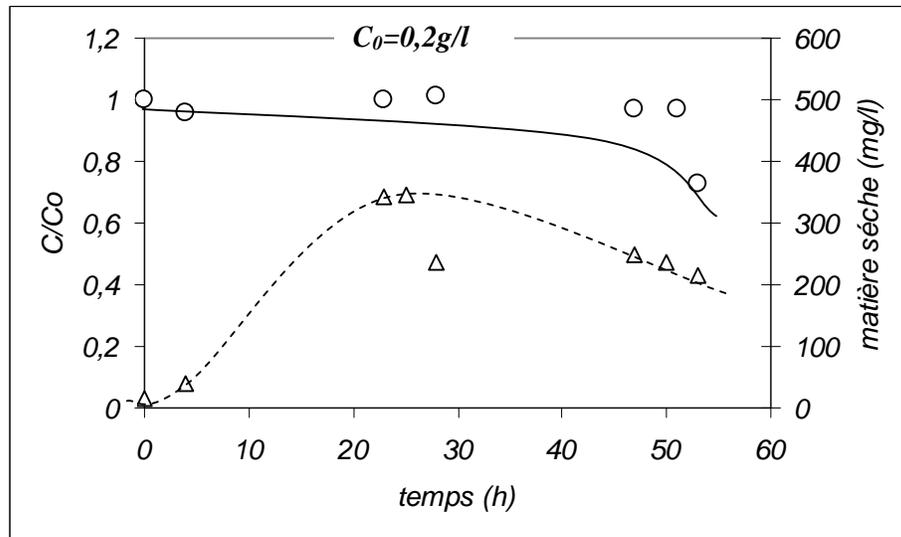
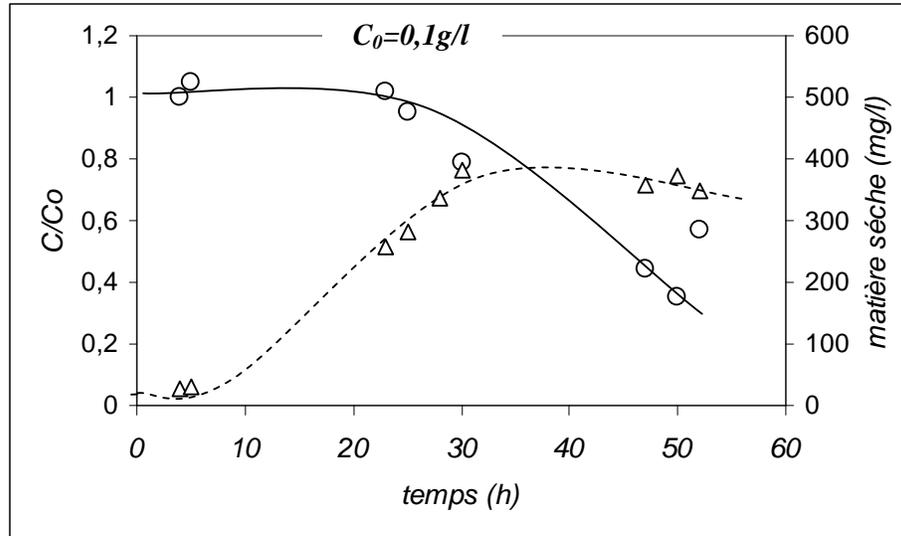


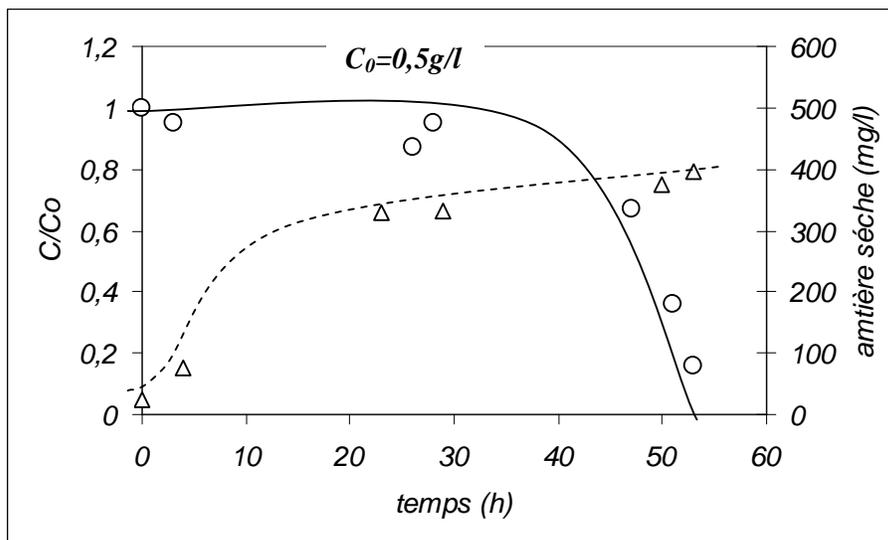
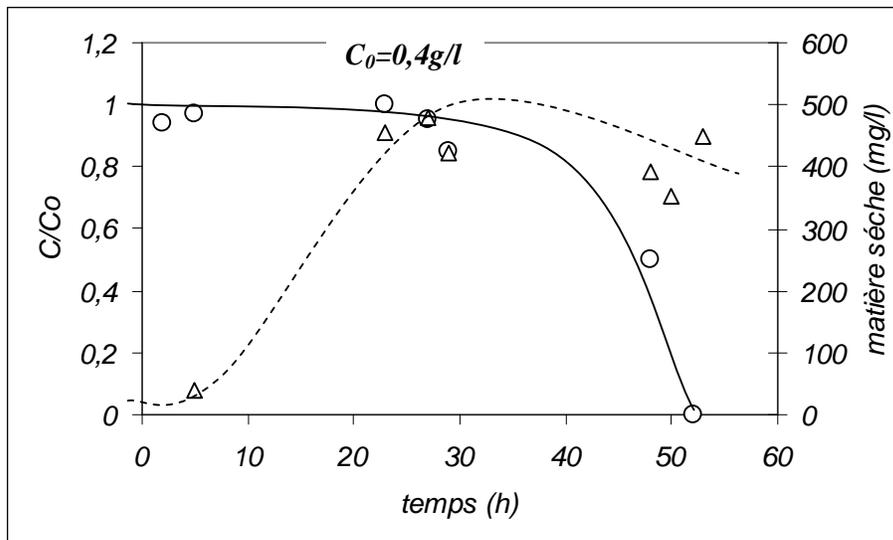
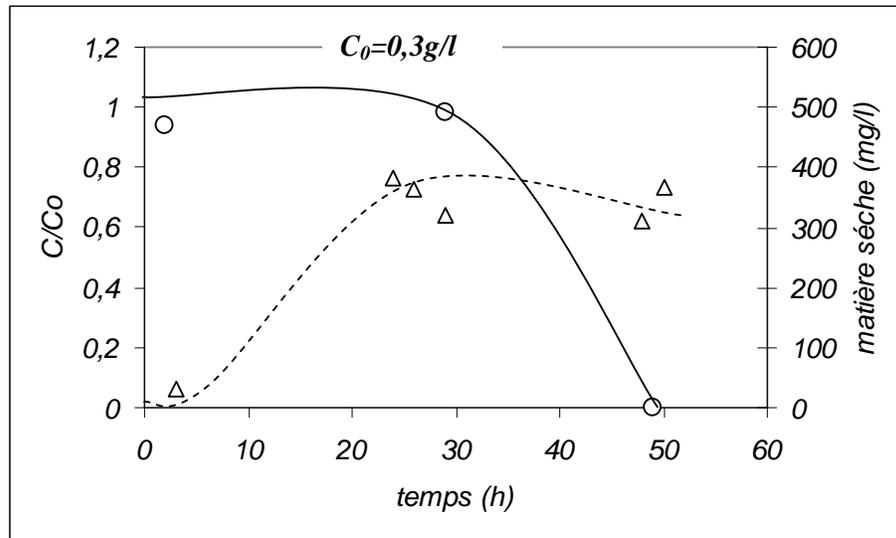
Représentation graphique de l'évolution de la concentration et de la biomasse en fonction du temps pour différentes températures

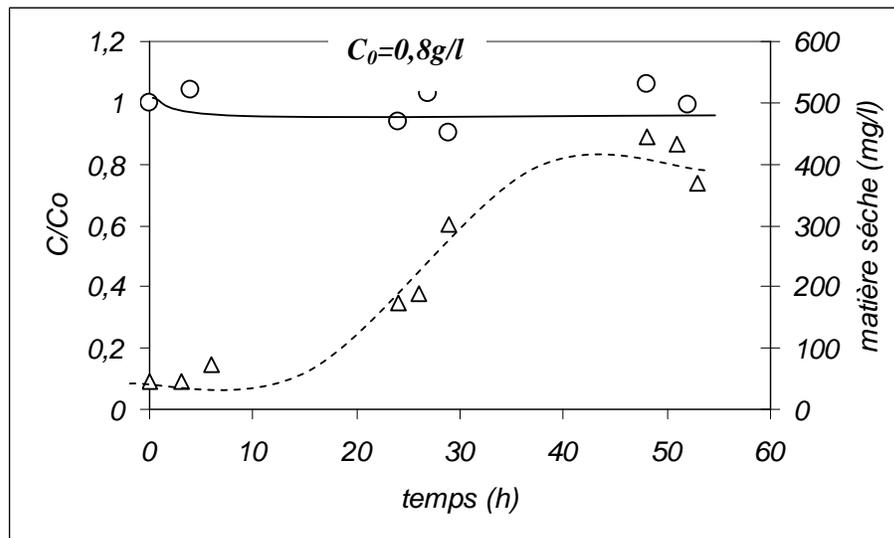
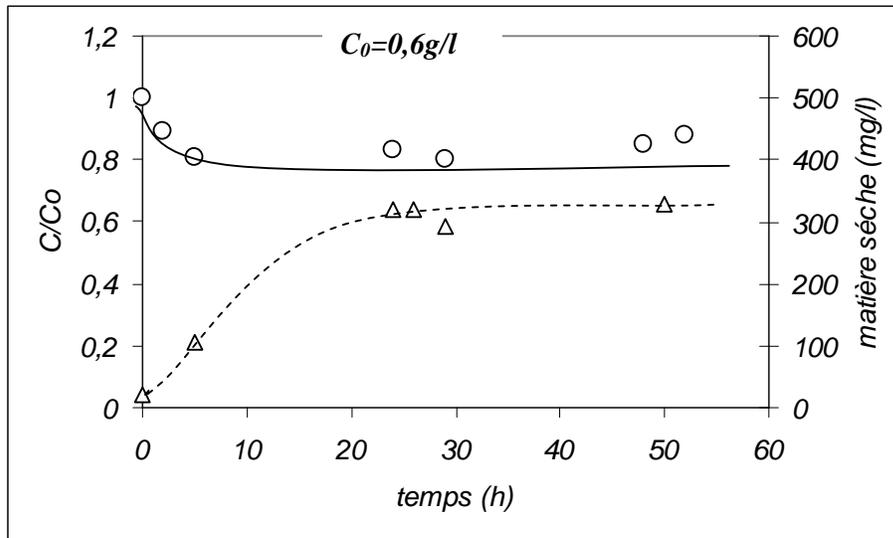




Représentation graphique de l'évolution de la concentration et de la biomasse en fonction du temps pour différentes concentrations







Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl_2 and H_3PO_4

A. Namane^{a,*}, A. Mekarzia^b, K. Benrachedi^b, N. Belhaneche-Bensemra^a, A. Hellal^a

^a National Polytechnic School, Environmental Department, 10 Avenue Pasteur BP182, El-harrach, Alger 16200, Algeria

^b Laboratory of Food's Technology, Faculty of Engineer's Science, University of Boumerdes, BP 70 Boumerdes, Algeria

Received 17 September 2004; received in revised form 5 December 2004; accepted 6 December 2004

Available online 15 January 2005

Abstract

In order to evaluate the adsorptive capacities of granular activated carbon produced from coffee grounds by chemical activation, the adsorption of different phenols and acid and basic dyes, has been carried out. The comparison with a commercial activated carbon has been made. Adsorption isotherms of phenols and dyes (acid and basic) onto produced and commercial granular activated carbons were experimentally determined by batch tests. Both Freundlich [1] and Langmuir [2] models are well suited to fit the adsorption isotherm data. As a result, the coffee grounds based activated carbon may be promising for phenol and dye removal from aqueous streams.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Adsorption; Coffee grounds; Wastewater treatment; Dyes; Organic pollutants

1. Introduction

Water pollution is a very persistent problem, the intensive disposal of different toxic substances without control constitutes a real danger. Phenolic compounds are common contaminants in wastewater. They are widely used for commercial production of a wide variety of resins [3]. They are harmful at low concentrations, and US Environmental Protection Agency (EPA) call for a maximum phenol content in wastewater of than 1 mg/l [4].

Effluents from dyeing and finishing processes are generally highly coloured with a large amount of suspended organic solids. They are important sources of water pollution because dyes in wastewater undergo chemical as well as biological changes, consume dissolved oxygen, and destroy aquatic life. Therefore, it is necessary to treat textile effluents prior to their discharge into the receiving water. The removal of synthetic dyes (that are carcinogens), has become

an important aspect of textile wastewater treatment and many studies have been conducted on the toxicity of dyes and their impact on the ecosystem, as well as the environmental issues associated with the manufacture and subsequent usage of dyes [5].

To remove organic pollutants and/or dyes many treatments have been proposed, such as coagulation, sedimentation, filtration, oxidation (KMnO_4 , H_2O_2 , Cl_2 , O_3), adsorption [6–11]. Biological treatment processes are reported to be efficient in the reduction of organic pollutants concentration, but ineffective in removing colour [12,13]. Of these methods, adsorption has been found to be an efficient and economic process, and an effective and widely employed mean of water and wastewater treatment.

Despite its prolific use in water and wastewater treatment, commercial activated carbon remains a rather expensive material. This leads to a search for low cost materials as alternative adsorbents. Among these alternatives, agricultural and/or wood wastes such as, sawdust, maize cob, coconut husk fiber's, fruit kernel, and nut shells appear to be more economically attractive in certain countries because they are abundant [14–16].

* Corresponding author. Tel.: +213 21 52 53 03; fax: +213 21 52 29 73.
E-mail address: namaneak@yahoo.fr (A. Namane).



The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon

A. Namane*, A. Hellal

Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Département Génie de l'Environnement, 10 Avenue Pasteur BP182, El-Harrach, Alger 16200, Algeria

Received 9 November 2005; received in revised form 27 February 2006; accepted 28 February 2006

Abstract

The objective of the present work is to determine the operating conditions of an activated carbon filter, based on the characteristics of breakthrough curves. For this we apply the technical developed by Mickaels [1] for the ionic exchange and applied by Luchkis [2] for the adsorption, and which is the mass transfer zone. To reach our goal, an evaluation of the operating conditions (height of the bed, flow and concentration of effluent) on the characteristics of the mass transfer zone was made and an explanation of the mechanism of adsorption was given. Thereafter a modeling of the experimental results was done.

© 2006 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Adsorption; Activated carbon; Phenol; Wastewater treatment; Mathematical model

1. Introduction

Water pollution is a very persistent problem in fact; the intensive throwing up of different toxic substances without control constitutes a real danger for humanity. Each year we assist to the total or partial disappearance of many creations and, or plants species leading to an ecological disaster. Phenolic compounds are common contaminants in wastewater, generated by petroleum and petrochemical, coal conversion, and phenol producing industries. Phenols are widely used for the commercial production of a wide variety of resins including phenolic resins, which are used as a constructions material for automobiles and appliances, epoxy resins and adhesives, and polyamides for various applications [3].

The phenols are considered as priority pollutants since they are harmful to organisms at low concentrations and many of them have been classified as hazardous pollutants because of their potential harm to human health. Stringent US Environmental Protection Agency (EPA) regulations call for a lowering phenol content in wastewater to less than 1 mg/l [4].

A complete removal or in some cases reduction of these persistent organic compounds to an acceptable concentration,

has become a major objective of advanced water and wastewater treatment before being discharged. The efficiency of various treatment processes in removing refractory organic was been largely documented: precipitation/coagulation, chemical oxidation, sedimentation, filtration, adsorption, osmosis, ion-exchange, ultrafiltration, electro dialysis, electrochemical degradation, flotation [5].

New treatment technologies are constantly searched and developed. This research includes chemical oxidation [6–9], solvent extraction [10] biological degradation [11–13]. Although many different adsorbents [14] were tried to remove phenols from wastewater, activated carbon [15,16] was still the most widely used adsorbent to this end.

The adsorption by activated carbon has emerged as the most efficient and the most economical process for removing undesirable organic materials from aqueous solution [17–21].

The concept of an organic compound adsorption on activated carbon is not new, and since the beginning of the century, filters were used to remedy to the objectionable taste and odour of the water. At present, activated carbon systems are in use throughout the world in water treatment. Activated carbons are among the adsorbents, having a high specific surface area; they exhibit a strong adsorption capacity for phenolic compounds. Their systematic use in wastewater treatment is the result of several factors: (a) creation of an efficient technology of carbon activation, (b) decrease in prices of water treatment by reusing

* Corresponding author. Tel.: +213 21 52 53 03; fax: +213 21 52 29 73.
E-mail address: namaneak@yahoo.fr (A. Namane).