

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département De Génie De L'environnement
Ecole Doctorale Sciences De L'eau Et Développement Durable

Mémoire De Magister en Génie de l'Environnement

Option : Sciences et Technique de l'Environnement

Présenté par :

LOUCIF SEIAD Mohamed

Ingénieur d'Etat en chimie industrielle de l'Université Saad Dahleb. Blida

Intitulé

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA BIOADSORPTION DU PHENOL SUR CHARBON ACTIF GRANULE EN BATCH

Soutenu publiquement le **30 juin 2012** devant le jury composé de :

Présidente	Mme. MOUSSAOUI Khadija M.	Professeur	ENP
Rapporteur	Mme. ZBOUDJ Saliha	Maître de Conférences A	ENP
Examineurs	Mme. HELLAL Amina	Professeur	ENP
	Mme. HARIK Djamila	Professeur	ENP
	Mr. CHERGUI Abdelmalek	Maître de Conférences A	ENP

ENP 2012

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هي تحري الظواهر التي تتحكم في عملية الامتزاز و البيوامتزاز للفينول ، هذا الأخير يستعمل كمثبت في عملية الامتزاز و مثبت للبكتيريا في عملية البيوامتزاز. تمت دراسة الطريقتين على حدا.

دراسة الحركية تظهر أن عملية الامتزاز تصنف بمعادلة كيميائية من الدرجة الثانية مع $K_2=0.0065 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$. النموذج خطوط التحاور اثبت أن نموذج *Langmuir* هو المثالي مع $K_L=11 \text{ mg}^{-1}$, $Q_m=60.066 \text{ mg.g}^{-1}$, تأثير بعض العوامل على العمليتين يمنح تحسين الشروط العملية.

Pseudomonas-aéruginosa استعملت في هذا العمل، لخاصيتها في إزالة الفينول، البكتيريا المهينة مبدئيا للفينول، نزله في وقت أسرع (17 h). النتائج الميدانية بينت أن كمية الفينول المزالة عن طريق البيوامتزاز هي اقل من طريقة الامتزاز.

كلمات مفاتيح: الفينول، الفحم المنشط، الامتزاز، التحلل البيولوجي، البيوامتزاز، الحركية.

Résumé

Le but de cette étude est l'investigation des phénomènes qui gouvernent le procédé d'adsorption et de bioadsorption du phénol sur le charbon actif granulé. Ce dernier est utilisé en tant qu'adsorbant dans la partie adsorption et support de bactéries dans la partie bioadsorption. Les deux procédés ont été étudiés séparément.

L'étude cinétique montre que les données d'adsorption du phénol peuvent être correctement décrites par une équation correspondante à une réaction chimique de pseudo second ordre, avec $K_2= 0.0065 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$. La modélisation de l'isotherme a indiqué que le meilleur ajustement est obtenu avec le modèle de Langmuir, avec $Q_m=60.066 \text{ mg.g}^{-1}$, $K_L=11 \text{ mg}^{-1}$, l'influence de certains paramètres sur l'adsorption et la désorption du phénol, permettent d'optimiser les conditions opératoires.

Pseudomonas-aéruginosa est utilisée dans ce travail pour son pouvoir de dégrader le phénol, les bactéries préalablement adaptées au phénol (500 mg.L^{-1}), dégradent plus rapidement le phénol en solution (17 h). Le résultat expérimental indique que la quantité de phénol qui a été éliminée au cours de la bioadsorption est plus faible que celle au cours de l'adsorption.

Mot clés : phénol, charbon actif, adsorption, biodégradation, bioadsorption, cinétique.

Abstract

The purpose of this study is the investigation of phenomena that govern phenol adsorption and bioadsorption processes on granular activated carbon, which is used as an adsorbent in the adsorption process and as a bacteria support in the bioadsorption process. Both processes have been studied separately.

A kinetic study showed that the phenol adsorption data may be correctly adjusted by an equation corresponding to a pseudo second-order chemical reaction, with $K_2 = 0.0065 \text{ (mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$. Modeling of the isotherm indicated that the Langmuir model gave the best fit, with $Q_m = 60.66 \text{ mg.g}^{-1}$, $k_L = 11 \text{ mg}^{-1}$. The influence of some parameters on the phenol adsorption and desorption, allows the optimization of operating conditions.

Pseudomonas-aéruginosa is the bacteria used in this study for its capability to phenol biodegradation; the bacteria previously adapted to phenol ($C = 500 \text{ mg.L}^{-1}$), biodegrades more rapidly the phenol in solution (17 h). The experimental result indicates that the quantity of phenol that has been eliminated during bioadsorption is lower than adsorption process.

Key words: phenol, activated carbon, adsorption, biodegradation, bioadsorption, kinetics

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement mon encadreur Madame **S. Zeboudj**, Maître de Conférences A à l'Ecole Nationale Polytechnique, d'avoir proposé ce sujet de Magister. L'intérêt qu'elle a porté à mon travail et la confiance qu'elle m'a constamment témoignée ont été pour moi très motivants.

Je tiens à remercier Madame **K.M. Moussaoui**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider ce jury.

J'exprime toute ma reconnaissance envers tous les membres de mon jury, Madame **A. Hellal**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, Madame **D. Harik**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique et Monsieur **A. Chergui**, Maître de Conférences A à l'Ecole Nationale polytechnique.

Je tiens à remercier tout particulièrement M^{elle} **D. Hank** et M^{elle} **O. Ali**, membres de l'équipe de recherche du Laboratoire LSTE, pour leur conseils, et pour les discussions fructueuses que nous avons eu pendant la durée du mémoire de Magister, pour leur amitié à mon égard ainsi que pour leur côté humain et professionnel, leur présence était pour moi indispensable.

Un remerciement tout spécial à l'adresse de mes professeurs Mr **R. Kerbachi**, Mr **B. Demri**, Mr **A. Chergui**, Mr **A. Naamane**, Mr **A. Kettab**, Mme **A. Hellal**, Mme **N. Belhaneche**, Mme **K.M. Mousaoui**, Mme **D. Harik**, Melle **J. Arrar**, pour la formation qu'ils nous ont assurée durant l'année d'étude à l'école doctorale SEDD.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes collègues du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et à tous ceux qui par leurs soutiens, leurs conseils, leurs compétences, ont participé à la réalisation de ce mémoire.

SOMMAIRE

Listes des figures	i
Liste des tableaux	ii
Nomenclature	iii

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE PHENOL

I.1. Définitions.....	2
I.2. Origine du phénol	2
I.3. Principe de fabrication	3
I.4. Caractéristiques du phénol	3
I.5. Propriétés physiques	3
I.6. Utilisation du phénol.....	3
I.7. Les principales sources des rejets phénoliques.....	4
I.8. Toxicité et comportement dans l'environnement	5
I.9. Normes de rejet du phénol	6
I.10 . Les procédés de traitement des rejets d'eaux phénoliques	7
I.10.1. Traitements chimiques	7
I.10.2. Traitements physiques	8
I.10.3. Traitements biologiques.....	9

CHAPITRE II : THEORIE DE L'ADSORPTION

II.1. Définition.....	11
II.1.1 Adsorption physique ou physisorption	11
II.1.2 Adsorption chimique ou chimisorption	11
II.2. Mécanismes d'adsorption	12
II.3.1 Caractéristiques de la molécule	13
II.3.2. Structure de l'adsorbant	14
II.3.3. Paramètres affectant l'adsorption	14
II.4. Différents types d'isothermes d'adsorption	14
II.4.1. Capacité d'adsorption.....	14
II.4.2. La modélisation des isothermes d'adsorption	15
II.5. La désorption	20
II.6. Le charbon actif	21
II.6.1. Historique	21
II.6.2. Description physique	22
II.6.3. Classification de la porosité.....	22
II.6.4. La surface spécifique des adsorbants.....	23
II.7. La Cinétique d'adsorption.....	24
II.7.1.Les modèles cinétiques d'adsorption.....	25

CHAPITRE III : LA PARTIE BIOLOGIQUE

III.1. Traitement Biologique.....	27
III.1.1. Traitement aérobie.....	27
III.1.2. Traitement anaérobie.....	28

III.2. Biomasse sélectionnée « <i>Pseudomonas aeruginosa</i> »	28
III.2.1. La courbe de croissance bactérienne	29
III.2.2. la fixation de la culture bactérienne	30
III.2.3. Les biofilms	31
III.2.4. Formation des biofilms.....	31
III.2.5. Processus du charbon actif biologique	32
III.3. La biodégradation	32
III.3.1. Mécanisme de la biodégradation du phénol.....	32
III.3.2. Modélisation Mathématique de la biodégradation	33
III.3.3. Modèle cinétique de Monod et de Haldane.....	33
III.3.4. Cinétique de la biodégradation du phénol.....	34
III.4. La Bioadsorption	35
III.4.1. La bioadsorption du phénol.....	35
III.4.2. Modélisation Mathématique de la bioadsorption.....	36
III.4.3. Cinétique de la bioadsorption du phénol	36

CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES

IV.1. Introduction	37
IV.2. Matériels et produits utilisés	37
IV.2.1. Produits	38
IV.2.3. Matériel biologique	38
IV.3. Méthodologie	38
IV.3.1. Analyse granulométrique du CAG.....	38
IV.3.2. Détermination de la porosité du CAG.....	39
IV.4. Influence du taux d'humidité du CAG sur la quantité adsorbée.....	39
IV.5. Cinétique d'adsorption	39
IV.6. Cinétique de désorption	40
IV.7. Partie biologique	40
IV.7.1. Adaptation des bactéries à différentes concentrations du phénol	40
IV.7.2. La biodégradation du phénol	41
IV.7.3. Préparation du charbon actif biologique	41
IV.7.4. La bioadsorption du phénol	41

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Introduction	43
V.1.1. Analyse granulométrique	43
V.1.2. Calcul du diamètre moyen du CAG	43
V.1.3. Détermination de la Porosité du CAG.....	44
a.Masse volumique absolue	44
b.Masse volumique apparente	44
c.La Porosité.....	44
V.1.4. Influence du taux d'humidité du CAG sur la quantité adsorbé	46
V.2. Cinétique d'Adsorption	46
V.2.1. Influence des paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation du phénol	46
a.Influence de la concentration du phénol sur la cinétique d'adsorption	46
b. Influence de la granulométrie.....	50
c. Influence de la vitesse d'agitation	53
d.Influence de la température	56

V.2.3. Les isothermes d'adsorption du phénol sur CAG	57
V.2.4. Le facteur de séparation.....	61
V.3. Les modèles cinétiques d'adsorption du phénol sur CAG	61
V.3.1. La diffusion des molécules.....	65
V.3.2. Détermination de la surface spécifique (S_L).....	66
V.4. Etude de la désorption du phénol sur CAG.....	66
V.5. Cinétique de la biodégradation du phénol.....	67
V.5.1. Modélisation mathématique	70
V.6. Cinétique de l'adsorption des bactéries sur CAG.....	71
V.7. Cinétique de la bioadsorption du phénol sur CAB.....	72
V.8. Comparaison entre l'adsorption sur CAG et la bioadsorption sur CAB du phénol.	74
CONCLUSION GENERALE	78
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	80
ANNEXES	87

Liste des figures

Figure II. 1 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir	16
Figure II.2. : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.....	17
Figure II.3. Isotherme du type (II) les multicouches se forment pour) les fortes valeurs C_e/C_0	17
Figure II.4. Isotherme de type (III) les multicouches se forment pour les faibles valeurs C_e/C_0	17
Figure II.5. Isotherme du type (IV) fortes valeurs C_e/C_0	18
Figure II.6. Isotherme de type (V) faibles valeurs C_e/C_0	18
Figure II.7. Allures des isothermes d'adsorption selon Gilles <i>et coll.</i>	18
Figure II.8 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif	23
Figure II.9: Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux; d'après WEBER et SMITH.	25
Figure III.1. Voies métaboliques du phénol	28
Figure III.2 : Images microscopiques de la <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	29
Figure III.3. L'évolution de la croissance bactérienne en fonction du temps.....	29
Figure III.4. Formation d'un biofilm par <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	32
Figure IV.1 : Schéma du dispositif expérimental.....	37
Figure V.1 : Répartition granulométrique du CAG.....	44
Figure V.2 : Comparaison entre les quantités adsorbées sur le CAG sec et le CAG humide en fonction du temps.	46
Figure V.3 : Cinétique d'adsorption du phénol sur charbon actif granulé (CAG).....	49
Figure V.4 : Effet de la granulométrie sur l'adsorption du phénol sur CAG,.....	52
Figure V.5 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du phénol sur CAG	55
Figure V.6 : Effet de la température sur l'adsorption du phénol sur CAG (mélange).....	57
Figure V.7 : Comparaison des isothermes d'adsorption à l'équilibre pour les différents modèles.....	59
Figure V.8 : Modèle cinétique de pseudo premier ordre d'adsorption du phénol sur CAG	62
Figure V.9 : Modèle cinétique de pseudo second ordre d'adsorption du phénol sur CAG	63
Figure V.10 : Représentation graphique de l'équation de la diffusion du phénol dans les pores du CAG.	65
Figure V.11. La désorption du phénol par la soude	67
Figure V.12: Biodégradation bactérienne du phénol ($C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) solution de 500 mL du Milieu Minéral, bactérie non adaptée.....	68
Figure V.13: Biodégradation bactérienne du phénol ($C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) solution de 500 mL du milieu minéral, bactérie adaptée à 300 mg.L^{-1}	68
Figure V.14: Biodégradation bactérienne du phénol ($C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) solution de 500 mL du milieu minéral, bactérie adaptée à 400 mg.L^{-1}	69
Figure V.15: Biodégradation bactérienne du phénol ($C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) solution de 500 mL du milieu minéral, bactérie adaptée à 500 mg.L^{-1}	69
Figure V.16: Adsorption des bactéries sur CAG (mélange).....	71
Figure V.17. MEB ($\times 3,000$). Cavité et macropores du CAG.....	72
Figure V.18. MEB ($\times 3,700$). Surface du CAG après une bioadsorption	73
Figure V.19: Bioadsorption du phénol sur CAG (mélange).	74
Figure V.20 : Cinétique d'élimination du phénol par adsorption et bioadsorption sur CAG	76

Liste des tableaux

Tableau I.1: Rejets industriels de phénol et de composés phénoliques totaux, en 1996. ...	4
Tableau I.2 : Effets systémiques.	6
Tableau II.1 : Différences entre physisorption et chimisorption.	12
Tableau II.2 : Indices conventionnels caractérisant les charbons actifs (C.A).....	24
Tableau V.1 : Répartition granulométrique du CAG en poids.....	43
Tableau V.2 : Masse volumiques et porosités des 6 classes de CAG.....	45
Tableau V.3 : Principaux paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption du phénol sur CAG pour les différentes classes	60
Tableau V.4 : Valeurs de coefficient de séparation R_L pour chaque classe du CAG étudiés	61
Tableau V.5 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du phénol (ordre 1) sur le CAG (mélange).	64
Tableau V.6 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du phénol (ordre 2) sur le CAG (mélange)	64
Tableau V.7 : Valeurs de la quantité a et de la surface spécifique S_L pour pour chaque classe du CAG étudiés.	66

Nomenclature

CAG : Charbon actif granulé.

CAB : Charbon actif biologique.

q_t : Capacité d'adsorption du support (mg.g^{-1}).

C_i : Concentration initiale du substrat (mg.L^{-1}) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat (mg.L^{-1}) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (L).

m : Masse du support (g).

q_e ou q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg.g^{-1});

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1});

a : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g^{-1}), correspond à la formation d'1 monocouche.

b : coefficient d'adsorption (L.mg^{-1}).

k_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption

A, **B**, α et β sont les paramètres de Fritz–Schlûnder.

q_{mRP} : la capacité maximale d'adsorption de Radke–Prausnitz (mg/g),

K_{RP} et m_{RP} : les paramètres de Radke–Prausnitz.

q_{mT} : la capacité maximale d'adsorption de Toth (mg/g),

K_T et m_T sont les paramètres de Toth.

S_e : la surface externe qui correspond aux parois des mesopores et des macropores,

K_{ads} : la constante de vitesse d'adsorption.

K_E : la constante d'Elovich (en L.mg^{-1})

Q_S : la vitesse de consommation spécifique ($\text{mg} / (\text{mg h})$);

S : la concentration du substrat (mg / l);

X : la concentration de la biomasse (mg / l);

Y : le rendement masse cellulaire (g / g);

μ : le taux de croissance spécifique (h^{-1}).

μ_{max} : est le taux maximum de croissance spécifique (h^{-1});

K_S : le coefficient de demi saturation (mg/l);

K_i : la constante d'inhibition pour la croissance des cellules (mg/l).

SSE : degrés de liberté résiduels

RMSE : erreurs quadratiques moyennes

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux par les composés phénoliques, pose un problème majeur en environnement. L'élimination du phénol, substance toxique pour la faune et la flore, fait appel à différents traitements chimiques et physiques développée dans la littérature.

Souvent, ces traitements génèrent une autre pollution par son transfert d'un milieu à un autre en la concentrant davantage. Le traitement biologique qui est une alternative importante ces dernières années, vu son faible coût, permet une minéralisation totale des composés phénoliques.

Un certain nombre de micro-organismes, notamment les *Pseudomonas* (*P.aeruginosa*, *P.putida*) sont capables de croître en utilisant le phénol comme source de carbone et d'énergie, et ont été utilisés dans l'élimination de polluants organiques dont le phénol.

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire des Sciences Techniques de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP).

Notre travail consiste à étudier chaque procédé séparément : procédé d'adsorption du phénol sur CAG pour des conditions opératoires optimales permettant une adsorption maximale du phénol sur CAG en batch, l'étude cinétique de l'adsorption du phénol est faite afin de déterminer l'ordre réactionnel et les paramètres cinétiques dépendants.

Les micro-organismes sont introduits dans la seconde partie de notre travail, à savoir la partie biodégradation du phénol sans l'utilisation de l'adsorbant (le CAG), plusieurs manipulations ont été réalisées dans cette partie, afin d'adapter la souche bactérienne utilisée (*Pseudomonas aeruginosa*) à des concentrations élevées du polluant.

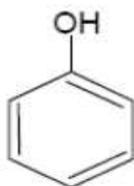
La dernière partie de cette étude, consiste à combiner en batch les deux processus (physique et biologique), l'adsorption et la biodégradation simultanément, en axant l'étude sur quelques paramètres influençant ces processus ainsi que la détermination des cinétiques réactionnelles de chaque processus.

CHAPITRE I

Généralités sur les Phénols

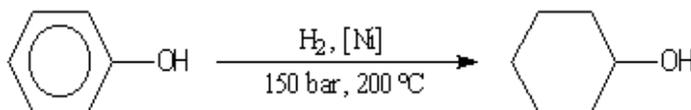
I.1. Définitions

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupement OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. De formule C_6H_5OH , les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols.



Phénol

Le phénol est un produit de synthèse. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique ($VME = 19 \text{ mg.m}^{-3}$) qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé suivant les protocoles de sécurité. Ses solutions (acide phénique) ont été parmi les premiers antiseptiques utilisés en médecine [1]. On l'utilise dans l'industrie comme réactif de base dans la synthèse du cyclohexanol dont la coupure oxydante conduit au nylon 6,6.



I.2. Origine du phénol

Dès le début du XIXe siècle, les chimistes avaient réussi à isoler le phénol des huiles moyennes du goudron de houille. En raison de la nature du procédé d'extraction, on considérait ce composé comme un acide ; il fut appelé d'abord acide carbolique, puis acide phénique. Gerhardt [2] proposa de l'appeler «phénol», nom qui a, peu à peu, détrôné celui d'acide phénique.

Toutefois la production du phénol à partir de goudrons, des eaux de cokerie et des eaux résiduelles de craquage va en diminuant par rapport à la production du phénol par synthèse [3].

I.3. Principe de fabrication

Il existe plusieurs méthodes industrielles pour la production du phénol, les deux méthodes les plus connues sont [4] :

- La méthode de Hock qui comporte trois phases :
 - Alkylation du benzène avec du propène pour former de l'isopropylbenzène ;
 - Oxydation du cumène qui donne naissance à du tert-hydroperoxyde ;
 - Séparation en phénol et acétone.
- La méthode "Dow" qui consiste en une oxydation du toluène pour former de l'oxyde benzoïque suivie d'une décarboxylation oxydante permettant d'obtenir du phénol.

I.4. Caractéristiques du phénol

Le squelette est formé d'un cycle à six atomes de carbone liés entre eux par des liaisons simples ou par des liaisons doubles.

Chacun des atomes de carbone supporte, de plus, un atome d'hydrogène. L'atome d'hydrogène d'un des six carbones du cycle benzénique a été substitué par un groupement hydroxyle (-OH) [4].

I.5. Propriétés physiques

Les phénols sont peu solubles dans l'eau mais très solubles dans les solvants organiques. Le phénol devient complètement miscible dans l'eau au-delà de 68,4°C [5].

Le phénol est aussi caractérisé par :

- ✓ Un poids moléculaire de 94,11 g/mole ;
- ✓ Un point d'ébullition de 181,8°C à 1013 hPa ;
- ✓ Une densité de 1,132 g/cm³ à 25 °C et de 1,05 g/cm³ à 50 °C ;
- ✓ Une solubilité dans l'eau de 84 g/l à 20 °C ;
- ✓ Une constante de dissociation pKa = 9,89 à 20 °C ;
- ✓ Une pression de vapeur de 0,2 hPa à 20 °C.

I.6. Utilisation du phénol

De nos jours, une quantité importante de phénol est utilisée dans le monde, avec une estimation annuelle de l'ordre de huit millions de tonnes [6]. Cependant, le plus grand intérêt de la plupart des phénols naturels ou des phénols synthétiques réside dans leur emploi comme

intermédiaires de synthèse : parfums, colorants, produits pharmaceutiques et phytosanitaires, fibres synthétiques, résines, par exemple [7].

I.7. Les principales sources des rejets phénoliques

La principale source des rejets phénoliques est l'industrie, comme par exemple les industries pétrochimiques, les usines de cokéfaction, de la combustion du bois et du tabac. Les rejets aqueux industriels sont les lieux où peuvent se rencontrer les phénols et les autres composés phénoliques [8]. Le tableau I.1 résume les quantités rejetées de composés phénoliques par les différents secteurs industriels.

Tableau I.1: Rejets industriels de phénol et de composés phénoliques totaux, en 1996¹ [9].

Secteur industriel	Rejets (tonnes)			
	Atmosphère	Eau	Autres milieux ²	Rejets totaux
Pates, papiers et bois	205.6	44.3	6.5	256.4
Minéraux (non métalliques)	62.7	0.0	1.3	64.0
Chimie	22.9	0.0	15.4	38.3
Acier et métaux	23.3	9.2	2.0	34.5
Raffinage du pétrole	1.8	5.0	6.5	13.3
Autres ³	5.5	1.0	2.7	8.2
Total	321.8	58.5	34.4	414.7

1. Enquête auprès de l'industrie canadienne (Environnement Canada, 1997).
2. Les effluents industriels envoyés dans les stations municipales de traitement des eaux usées, en décharge, en injection en puits profonds et à l'épandage sur les terres agricoles.
3. Le secteur du textile, des équipements de transport, de la machinerie et de l'équipement industriel.

I.8. Toxicité et comportement dans l'environnement

- **Solubilité dans l'eau**

Le phénol en contact avec la nappe phréatique pollue l'eau et la rend impropre à la consommation, avec un dépassement dans les normes standards, avec une manifestation d'un goût désagréable [10].

- **Mobilité dans les sols**

Le phénol est d'une mobilité assez importante dans les sols où il subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité [5; 10].

- **Dans l'atmosphère**

Sous l'effet de la chaleur, le phénol s'oxyde à l'air. Ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique [10]. Les vapeurs de phénol forment des mélanges explosifs.

- **Persistance**

Les phénols naturels sont biodégradables. Leur accumulation dans la faune ou la flore est peu probable. En revanche, la biodégradation des phénols synthétiques est plus faible. Ils ont une action bactéricide. Les phénols qui contiennent des atomes de chlore ou d'azote sont les plus toxiques, surtout pour les organismes aquatiques [10 ; 11].

- **Chez l'homme**

Chez l'homme, 1g peut être mortel. Les principaux symptômes d'une intoxication par ingestion d'eau contaminée par du phénol sont des diarrhées, des inflammations, des brûlures buccales ainsi que la coloration noirâtre d'urines.

Le phénol s'absorbe rapidement à travers toutes les voies d'exposition. Il est rapidement dispersé dans tous les tissus. Il se concentre dans le cerveau et les reins [9 ; 10].

- **Chez l'animal**

Lors d'une exposition aiguë, la mort survient le plus souvent suite à une dépression du système nerveux central.

Des irritations cutanées sont rapportées lors de l'exposition au phénol. Il s'agit d'érythèmes, d'inflammation, de décoloration, d'eczéma, de nécrose [5].

Le tableau I.2 rapporte les effets systématiques du phénol sur l'Homme et l'Animal.

Tableau I.2 : Effets systématiques du phénol [5].

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible
		Homme	Animal	Principal
Phénol	Inhalation			Poumon, cœur, rein, foie
	Ingestion	70 à 80%	95%	Cardio-vasculaire
	Cutanée			Cardio-vasculaire Peau

I.9. Normes de rejet du phénol

La finalité du traitement des eaux usées est d'obtenir une eau non polluée (dite eau épurée) qui satisfasse aux normes de rejets fixées par la législation en vigueur.

Il faut savoir qu'il n'existe pas de définition absolue de la notion d'eau non polluée.

Cependant, on peut partir du principe que polluer l'eau, c'est modifier ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques. Certaines normes fixent les teneurs limites à ne pas dépasser pour un certain nombre de substances nocives susceptibles d'être présentes dans l'eau. Cette notion de norme, édictée par la réglementation, est un facteur important.

Une eau, dont les analyses chimique et microbiologique sont conformes aux normes, n'est pas nécessairement exempte de matières polluantes. Il est à noter que l'eau est l'une des ressources les plus contrôlées [12].

La variation de la teneur en polluant est également un autre critère à prendre en compte dans les traitements à envisager. En effet, la teneur en phénol dans les rejets d'effluents liquides industriels est fixée à 0,3 mg.L⁻¹, norme fixée par le décret exécutif N° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 publié au journal officiel (JORADP), fixant la valeur limite du phénol dans les rejets d'effluents liquides industriels en Algérie [13].

I.10 . Les procédés de traitement des rejets d'eaux phénoliques

Pour atteindre les objectifs d'une eau épurée qui obéit aux normes de rejet dictées par la législation [12 ; 13], plusieurs techniques sont envisageables afin de traiter les effluents pollués par du phénol, utilisées soit en mode séparé ou en mode combiné.

- Le traitement chimique.
- Le traitement physique.
- Le traitement biologique.

I.10.1. Traitements chimiques

Le traitement chimique consiste à piéger la molécule indésirable dans une composition chimique qui la précipitera facilement, ou à la transformer en un composé inoffensif par l'ajout d'un réactif. Les phénols sont oxydés par le peroxyde de chlore [14].

- **Traitement par l'ozone :**

Grace à son pouvoir oxydant, l'ozone convient parfaitement au traitement de l'eau, car il peut entrer en réaction avec un grand nombre de substances.

L'ozone se décompose catalytiquement par les ions d'hydroxydes en divers radicaux, principalement le radical hydroxyle (OH) qui attaque presque tous les carbures avec une cinétique élevée [15].

- **Traitement par photolyse de l'ozone (O₃/UV) :**

L'association d'ozone avec les rayons ultra violets (UV) est plus performante pour l'élimination des composés phénoliques [16]. Les photons UV décomposent l'ozone en une molécule d'oxygène libre et un oxygène radicalaire ; ce dernier réagit avec l'eau pour donner des radicaux hydroxylés OH*, qui réagissent très vite avec le phénol.

- **Traitement par photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV)**

Sous irradiation ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles. Ce réactif est extrêmement instable et sa décomposition est fortement exothermique (98,6 KJ.mol⁻¹). La production de ces radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, le pH, et la concentration en H₂O₂.

I.10.2. Traitements physiques

- **Extraction liquide-liquide :**

Cette technique, peu pratiquée, est mise en oeuvre pour l'élimination et la récupération de rejets organiques toxiques au moyen d'un solvant non miscible à l'eau. On extrait de cette dernière le polluant ou certaines substances ayant une valeur commerciale qui s'y sont dissous.

Cette technique trouve une application dans l'épuration de rejets particulièrement concentrés en composés phénoliques [16]. Les procédés conventionnels de précipitation, d'échange d'ions, ou électrochimiques sont communément appliqués au traitement des effluents industriels. Cependant, l'application de tels procédés est parfois limitée par des contraintes techniques ou économiques [17].

- **Dégazage physique :**

Le stripping, ou désorption consiste en un entraînement à la vapeur d'un produit volatil dissous par un flux d'air ou de vapeur circulant à contre-courant. Ce procédé est couramment utilisé en pétrochimie (extraction de l'hydrogène sulfuré de l'ammoniac des eaux acides), en cokerie (eaux contenant des phénols) et dans les industries de fabrication de pâte à papier [18].

- **Procédés à membrane :**

Les procédés membranaires de filtration sont des séparations physiques utilisant des membranes tubulaires ou creuses, constituées de milliers de fibres très fines (porosité de 0,001 micromètre pour la nano filtration NF) rassemblées à l'intérieur d'une graine rigide (88,95). L'eau circule à l'intérieur sous pression et passe à travers les pores. Le choix de la membrane est le facteur primordial. Cependant, l'efficacité d'un système membranaire dépend à la fois de la porosité et de la perméabilité du matériau membranaire, sa nature, mais aussi de la taille de la particule à éliminer. Les membranes doivent posséder à la fois des résistances chimiques, thermiques et mécaniques [18].

- **Adsorption sur charbon actif :**

Ce procédé est de plus en plus employé pour le traitement des eaux résiduaires, surtout pour éliminer les micropolluants toxiques. Le charbon actif peut être rajouté à l'eau à traiter sous forme de poudre, ou bien placé dans une colonne dans le cas de charbon actif en grains, dont l'eau passe à travers. Le charbon est constamment en contact avec la solution, et la vitesse d'adsorption dépend de la concentration des substances à éliminer [15].

I.10.3. Traitements biologiques

La voie biologique est basée sur l'utilisation de différents organismes comme les bactéries, les levures, les champignons, les algues et les plantes. Elle a un rôle essentiel dans la lutte contre la pollution. Il faut noter au préalable que les procédés biologiques d'épuration sont multiples et de conceptions très variées : on peut citer les procédés les plus utilisés, le lagunage ou la biofiltration. Cependant, tous ces procédés d'épuration sont fondés sur le principe que tout polluant organique biodégradable peut être utilisé comme éléments nutritif ou source énergétique.

De nombreux microorganismes ont prouvé leur capacité à utiliser le phénol comme source de carbone et d'énergie pour le maintien de leur métabolisme de base et le transformer en substance non toxique suite à un ensemble de réactions catalysées par des enzymes [19 ; 20].

CHAPITRE II

Théorie de l'adsorption

II.1. Définition

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface [21].

Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

Dans l'environnement, l'adsorption est un procédé de traitement utilisé pour séparer ou éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans la nature. Au cours de ce procédé, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [22 ; 23].

La quantité d'énergie dégagée ainsi que la nature des liaisons formées lors de l'adsorption d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [24 ; 25].

II.1.1 Adsorption physique ou physisorption

Elle résulte de l'établissement de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, l'adsorption est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van der Waals.

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit à des basses températures avec des énergies souvent inférieures à 10 Kcal.mol^{-1} , c'est un phénomène exothermique réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) suivant la pression de l'adsorbat et il y a formation d'une monocouche suivie d'une multicouche.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps d'adsorption de la substance est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [26].

II.1.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Elle est due à la formation d'une liaison chimique covalente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (20

à 200 Kcal.mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à des températures élevées [24 ; 27].

Le temps d'adsorption est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont adsorbées par physisorption.

II.2. Mécanismes d'adsorption

Afin de qualifier et quantifier l'adsorption, il convient de s'intéresser aux phénomènes superficiels de la molécule.

Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- liaisons de fortes énergies (> 80 kJ. mol⁻¹) : liaisons covalentes de ligands ;
- liaisons de faibles énergies (< 80 kJ. mol⁻¹) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [28] :

- Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions
- Adsorption par liaison hydrogène
- Adsorption par les forces de Van der Waals
- Adsorption hydrophobe

Le tableau II.1 récapitule les différences qui existent entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau II.1 : Différences entre physisorption et chimisorption [29].

	Physisorption (non spécifique)	Chimisorption (spécifique)
Type de liaison	Van der Waals (attraction électrostatique)	Ionique ou covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Facile	Difficile
Chaleur d'adsorption (kJ.mol⁻¹)	50	100 à 500

II.3.1. Caractéristiques de la molécule

a) Taille des molécules adsorbées :

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption, la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique et hydroxyle, dans le cas d'un recouvrement élevé. Ceci conduit à une fixation forte sur le substrat [30], d'un point de vue mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement.

b) Solubilité :

De nombreux chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités : la capacité d'adsorption la plus forte est obtenue avec l'espèce la moins soluble [31]. Plus l'adsorbat est soluble dans l'eau, comme le phénol (95 g.L^{-1}) moins il est adsorbé.

c) pKa :

La majorité des études, montrent que la l'adsorption est maximale lorsque le pH est égal au pKa [31 ; 32]. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée :

Le processus d'adsorption va être fortement influencé par les dimensions du composé à piéger et aussi par les groupements fonctionnels de la molécule, induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption [33 ; 34]. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur.

II.3.2. Structure de l'adsorbant

La structure de l'adsorbant joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. Plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

Les solides dans les milieux naturels (silice, argiles, etc.) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux. Ainsi, certaines argiles comme les bentonites, ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [35].

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) [36]. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption ; le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé [37].

II.3. Paramètres affectant l'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres décrits dans ce qui suit :

- Caractéristiques de la molécule
- Structure de l'adsorbant

II.4. Différents types d'isothermes d'adsorption

II.4.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. De nombreux paramètres sont pris en compte pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau,....etc.) et pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [38].

$$q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{m} \dots\dots\dots(1)$$

Sachant que :

q_t : Capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹).

C_i : Concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (L).

m : Masse du support (g).

II.4.2. La modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui illustrent la représentation de la variation (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par masse d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [37].

Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à l'adsorption de l'adsorbat.

Il est utile de mentionner que les isothermes d'adsorption conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux et n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption.

a) Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis initialement l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques, puis elle a été généralisée. Elle repose sur les hypothèses suivantes [39]:

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- L'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [40 ; 41]:

$$q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \dots\dots\dots (2)$$

avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg.g^{-1});

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1});

a : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g^{-1}) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).

b : Coefficient d'adsorption (L.mg^{-1}); c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant /adsorbat.

$a \cdot b = K_L$: Constante d'équilibre de Langmuir (L.g^{-1});

La linéarisation de l'équation (2) conduit à l'équation suivante [42 ; 43] :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{abC_e} + \frac{1}{a} \dots\dots\dots (3)$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure II.1). Les valeurs des constantes **a** et **b** peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (b) de cette figure.

La valeur de **a** peut également être déduite de la courbe expérimentale (figure II.1, courbe(a)) en, représentée par $q = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (fig.1, courbe (b)).

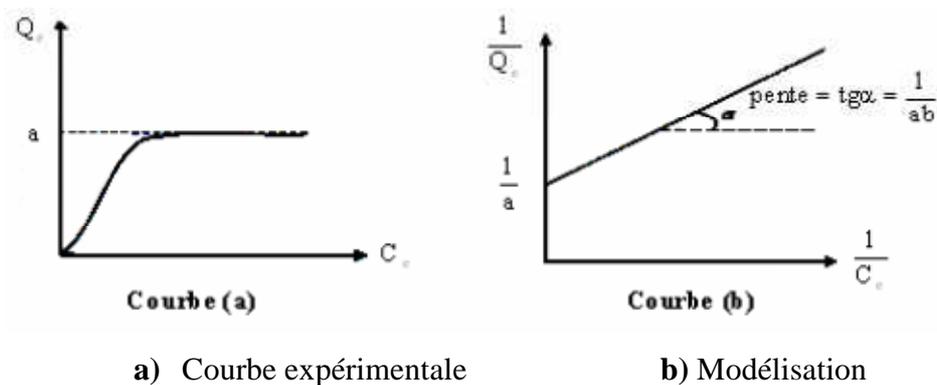


Figure II. 1 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

b) Isotherme de Freundlich

Freundlich a proposé en 1962 un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (figure II.2). Il est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et

se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [43 ; 44]:

$$q_e = k_f C_e^n \dots\dots\dots (4)$$

q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en mg. g^{-1} et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{L}^{-1}.\text{mg}$) respectivement.

k_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Les deux paramètres de Freundlich k_f et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (4) pour donner :

$$\text{Log}q_e = \text{Log}k_f + n\text{Log}C_e \dots\dots\dots (5)$$

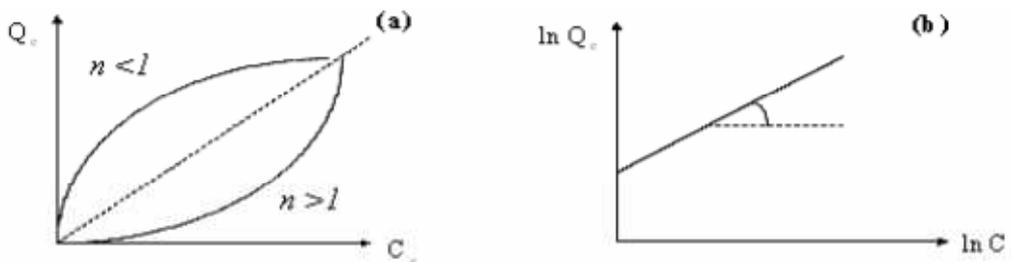


Figure II.2. : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire l'adsorption, notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant [45].

Les isothermes de type (II) et (III) représentent la formation de multicouches (Figures II.3 et II.4). Les isothermes du type IV et V correspondent à la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport C_e/C_0 mais en tenant compte de la porosité (Figures II.5 et II.6).

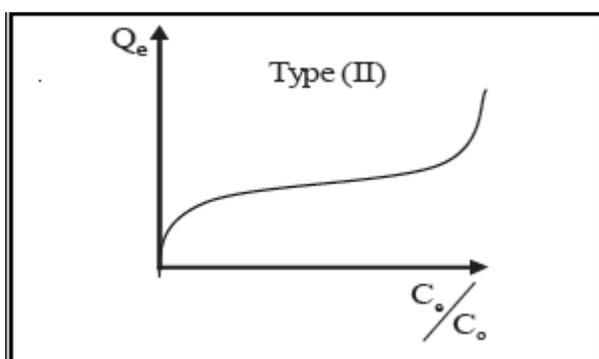


Figure II.3. Isotherme du type (II)
Les multicouches se forment pour les fortes valeurs C_e/C_0

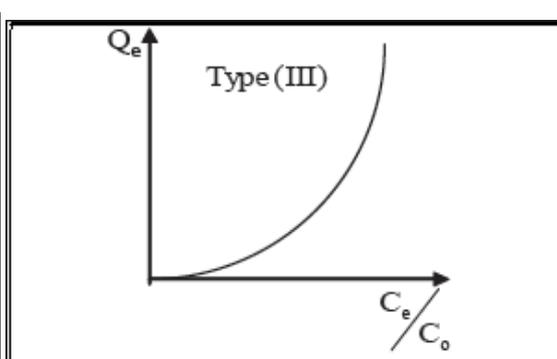


Figure II.4. Isotherme de type (III)
Les multicouches se forment pour les faibles valeurs C_e/C_0

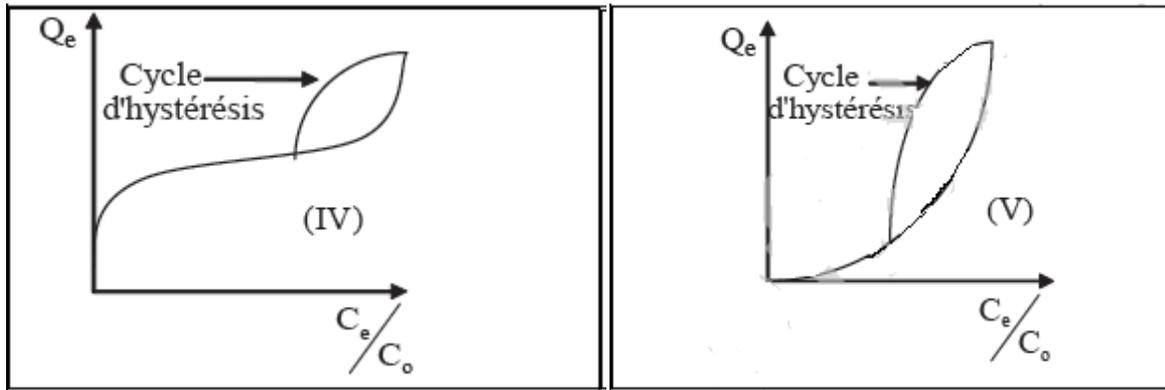


Figure II.5. Isotherme du type (IV)
Fortes valeurs C_e/C_0

Figure II.6. Isotherme de type (V)
Faibles valeurs C_e/C_0

La classification de Giles qui tient compte de la compétitivité du solvant (H_2O par exemple) lors du processus d'adsorption, Il s'agit d'isothermes du type **L**, **S**, **C** et **H** (figure 7):

- types L, indique l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant,
- types S, indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat,
- types C, est signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.
- types H, indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

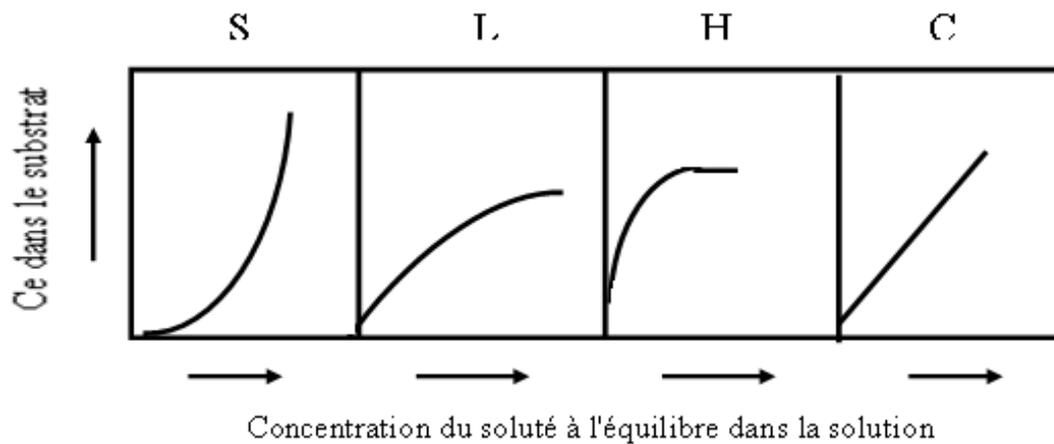


Figure II.7. Allures des isothermes d'adsorption selon Giles *et coll* [28].

Autres modèles

D'autres équations sont avancées pour décrire les isothermes d'adsorption. A partir des dérivées de l'équation de Langmuir, c'est notamment l'équation de Fritz-Schlûnder, l'équation de Radke- Prausnitz et celle de Toth.

c) Modèle de Fritz-Schlünder

Les équations de Langmuir et Freundlich sont développées empiriquement par Fritz et Schlünder [46]. Ce modèle est exprimé par l'équation:

$$q_e = \frac{AC_e^\alpha}{1 + BC_e^\beta} \dots\dots\dots(6)$$

avec :

q_e la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e la concentration du soluté à l'équilibre (mg.l^{-1}),

A , B , α et β sont les paramètres de Fritz–Schlünder.

d) Modèle de Radke-Prausnitz

Le modèle de Radke–Prausnitz [47] est représenté par:

$$q_e = \frac{q_{mRP} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{mRP}} \dots\dots\dots(7)$$

avec :

q_e la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

q_{mRP} est la capacité maximale d'adsorption de Radke–Prausnitz (mg.g^{-1}),

C_e la concentration du soluté à l'équilibre (mg.l^{-1}),

K_{RP} et m_{RP} sont les paramètres de Radke–Prausnitz.

e) Modèle de Toth

Toth [48] a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale.

L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme du BET, qui est un type spécial d'isotherme de Langmuir et à une validité très restrictive [49]. L'équation du modèle Toth est représentée par:

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{(1/K_T + C_e^{mT})^{1/mT}} \dots\dots\dots(8)$$

avec :

q_e la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e la concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}),

q_{mT} la capacité maximale d'adsorption de Toth (mg.g^{-1}),

K_T et m_T sont les paramètres de Toth.

Les modèles de Toth, Radke–Prausnitz and Fritz–Schlunder sont réduits au modèle de

Langmuir quand les paramètres m_T , m_{RP} , α , et β sont égaux à l'unité.

Pour une grande concentration en solution du soluté, les modèles de Fritz–Schlûnder et Radke–Prausnitz sont réduits au modèle de Freundlich.

II.5. La désorption

La désorption représente le processus inverse de l'adsorption par lequel les molécules adsorbées se détachent du substrat. C'est un phénomène très complexe et très mal connu.

Elle se traduit par la capacité d'une surface adsorbante à libérer en solution une molécule adsorbée. Son étude est primordiale puisqu'au même titre que l'adsorption, elle régit les phénomènes de transport, de biodisponibilité et de dégradation de molécules.

Plusieurs modes de désorption sont envisageables :

- La désorption par élévation de température : en conséquence du caractère exothermique de l'adsorption, l'apport peut être réalisé par circulation d'un gaz chaud, ou indirect par l'intermédiaire d'échangeur.
- La désorption par diminution de pression : celle-ci provoque un vide qui est compensé par le gaz adsorbé sur la surface du solide.
- La désorption par déplacement : se caractérise par un retrait du surnageant de centrifugation après une expérience d'adsorption et remplacement de ce surnageant par une solution vierge de la molécule considérée. Il y a donc passage de la molécule de la phase adsorbée vers la phase liquide.

On constate couramment un décalage entre les isothermes d'adsorption et de désorption, correspondant au phénomène d'hystérésis. Ce décalage, qui traduit la non réversibilité de l'adsorption, serait l'indice d'une modification des interactions phase solide-molécule qui aboutirait à une plus grande affinité de cette molécule pour la surface [50; 51 ; 52]. Cette méthode de désorption par remplacement du surnageant est la plus simple et est largement utilisée.

- **Désorption par la soude**

Lors de la régénération du charbon actif, une réaction de complexation s'opère entre le phénol et la soude. Le phénol a un comportement semblable à celui des acides (les phénols ont un caractère acide plus marqué que les alcools). Il réagit avec la solution d'hydroxyde de sodium par des réactions de complexation pour donner une solution sans couleur contenant le phenoxide de sodium ou phénolate de sodium.

Les réactions chimiques de complexation sont souvent présentes dans ce type de système.

Il s'agit des réactions acido-basiques au sens de Brønsted avec échange d'un ou plusieurs protons.

- **Modélisation des isothermes de désorption**

La modélisation des isothermes de désorption peut se faire de façon classique par le recours au formalisme de Freundlich. On calcule de la même manière que pour l'adsorption, les deux paramètres K_{fdes} et n_{fdes} de l'équation de Freundlich par ajustement mathématique. Le rapport n_{fads}/n_{fdes} est un indice d'évaluation de l'hystérésis [53] (Barriuso et al. 1994). Si ce rapport est compris entre 0,7 et 1, on ne peut pas conclure à la présence d'hystérésis.

Les isothermes de désorption ont également été décrites par des équations dérivées de celle de Freundlich. D'après Schiavon et al. (1990) [54]:

$$X_0 - X = K_{des} (C_0 - C)^{n_{des}} \dots\dots\dots(9)$$

ou
$$\text{Log}(X_0 - X) = \text{Log}K_{des} + n_{des} \text{Log}(C_0 - C) \dots\dots\dots(10)$$

où X et C_0 sont respectivement la quantité adsorbée (g.kg^{-1}) et la concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}) après l'adsorption et avant la première désorption. X est la quantité restant adsorbée (g.kg) et C la concentration du surnageant après désorption. K_{des} et n_{des} sont deux paramètres empiriques que l'on peut estimer par régression linéaire. L'intérêt du recours à cette équation est que l'on peut estimer la proportion non désorbable de la molécule, par extrapolation de l'équation pour $C=0$.

II.6. Le charbon actif

II.6.1. Historique

L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ [55].

De nos jours, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420 000 tonnes. Leur propriété et leur caractère non sélectif leur assurent la place sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents en particulier des zéolites, Les charbons actifs sont issus de la carbonisation et de l'activation de matériaux carbonés.

Les matériaux précurseurs, d'une grande diversité sont classés en trois catégories :

- Les matériaux fossiles (houille, lignite, bois).
- les matériaux d'origine végétale (noyaux de fruit, coque de noix de coco).
- les matériaux synthétiques (cellulose, viscosse, chlorure de polyvinylidène [57]).

Les propriétés des charbons actifs dépendent largement de la nature du leur précurseur [56].

II.6.2. Description physique

Les charbons actifs sont des matériaux poreux dont la surface spécifique peut atteindre $2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Leurs volumes poreux varient de $0,2$ à $1,2 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et leur masse volumique de $0,2$ à $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$ [58].

Les différents traitements d'activation ont pour objectif le développement de la microporosité, il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

- **L'activation physique**

Consiste en une oxydation à haute température ($750\text{-}1000^\circ\text{C}$) de la carbonisation par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. En effet, la température influe sur la distribution de la taille des pores.

- **L'activation chimique**

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que H_3PO_4 favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [59].

II.6.3. Classification de la porosité

La classification de l'IUPAC définit trois types de porosité :

- (a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;
- (b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores ;
- (c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre W_o par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel

d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mesopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mesopores.

II.6.4. La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [60].

Il est important de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure II.8).

La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme, reliée au volume W_o et à la largeur L par une simple relation géométrique [56].

$$S_{mi} (m^2 / g) = \frac{2 \cdot 10^3 w_0 (cm^3 \cdot g^{-1})}{L(nm)} \dots\dots\dots (13)$$

La seconde est la surface non-microporeuse ou la surface interne S_e qui correspond aux parois des mesopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 $m^2 \cdot g$.

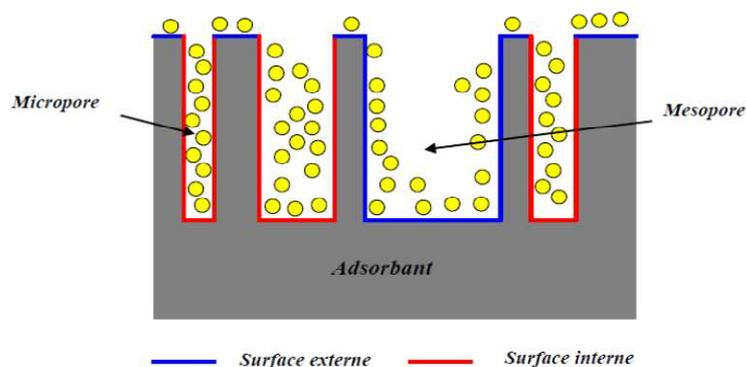


Figure II.8 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon

Il faut savoir que, plus la surface spécifique est grande, plus le volume poreux est petit. Mais ce n'est pas un critère satisfaisant pour qualifier l'efficacité d'un charbon actif. À titre d'exemple, des tubes de charbon à surface interne élevée risquent d'être bouchés par des molécules grossières ce qui les rend inactifs sans être saturés.

Le choix du charbon actif utilisé dépend de la nature des éléments à éliminer. Ils sont dotés d'une sélectivité vis-à-vis des différentes molécules et ions, vu leurs tailles et la nature de la surface du matériau adsorbant. D'où l'existence de plusieurs indices conventionnels afin de les caractériser [52] (tableau II.2).

Tableau II.2 : Indices conventionnels caractérisant les charbons actifs (C.A.)

Indice	Description
Indice d'iode	Associé à la capacité du C.A. à adsorber les impuretés à faible masse moléculaire.
Indice de bleu de méthylène	Associé à la capacité du C.A. à adsorber les impuretés organiques acides et les colorants organiques.
Indice de phénol	Associé à la capacité du C.A. à adsorber les impuretés phénoliques.
Indice de mélasse	Associé à la capacité du C.A. à adsorber les impuretés à masse moléculaire élevée.

II.7. La Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déduire les paramètres de l'adsorption à l'équilibre. La détermination des paramètres cinétiques doit être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure II.9, fait intervenir les étapes suivantes:

- la diffusion externe : est le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- la diffusion interne : est le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).
- la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule d'adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption

à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).

- L'adsorption

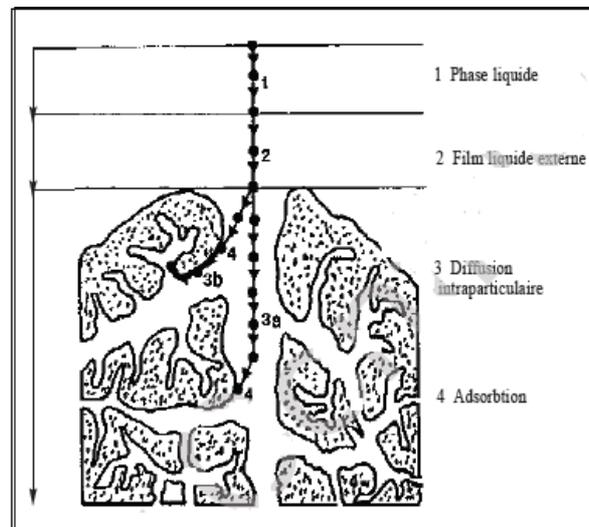


Figure II.9: Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux; d'après WEBER et SMITH [61].

II.7.1. Les modèles cinétiques d'adsorption

Il existe plusieurs modèles qui définissent la cinétique d'adsorption. Les modèles les plus utilisés sont cités dans ce qui suit :

- **Modèle cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren [62]:**

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ads} (q_e - q_t) \dots\dots\dots (14)$$

La forme linéaire de cette équation est obtenue par intégration entre l'état initial $t = 0$ et l'état final $t = t$:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{ads} \times t}{2.303} \dots\dots\dots (15)$$

où :

q_e est la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (en mg.g)

q_t est la quantité d'adsorbat fixée par l'adsorbant à l'instant t (en mg.g)

K_{ads} est la constante de vitesse d'adsorption.

➤ **Modèle de pseudo-second ordre de HO et McKAY [63]:**

C'est un modèle qui caractérise les résultats d'adsorption avec des matériaux d'origine biologique. Cette équation s'écrit comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(16)$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \dots\dots\dots(17)$$

Elle est aussi utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots(19)$$

K_2 est la constante de vitesse d'adsorption (en $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra-particulaire.

➤ **Modèle de Weber et Morris [63] :**

Ce modèle se caractérise par la relation suivante :

$$q_t = K_p t^{1/2} \dots\dots\dots(20)$$

q_t est la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (en mg.g)

K_p est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (en $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

➤ **Modèle d'Elovich [63] :**

Les formes non linéaires et linéaires de ce modèle sont généralement comme suit:

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_E C_E \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \dots\dots\dots(21)$$

$$\text{Log} \frac{q_e}{C_e} = \text{Log}(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m} \dots\dots\dots(22)$$

K_E , est la constante d'Elovich (en L.mg^{-1})

CHAPITRE III

La partie biologique

III.1. Traitement Biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. De nombreux traitements physico-chimiques ont été mis au point afin d'éliminer ou de réduire la pollution phénolique, mais vu les inconvénients liés a ces techniques, d'autres méthodes alternatives surgissent dans le but de palier a ces problèmes.

Le traitement biologique s'est avérée être la technique la plus prometteuse et le procédé le plus économique pour l'élimination du phénol des eaux usées [64].

La biodégradation par définition est 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, qui est une minéralisation complète [65].

La biodégradation de phénols par différents types de cultures microbiennes a attiré l'attention de nombreux chercheurs au cours des deux dernières décennies.

L'utilisation des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie, effectués en présence de l'oxygène et traitements en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

III.1.1. Traitement aérobie

De nombreux types de bactéries aérobies, notamment *Pseudomonas (aéru ginosa- putida)* sont considérés comme susceptibles de consommer les composés aromatiques comme l'unique source de carbone et d'énergie [66].

De nombreux autres types de bactéries ont été cités par des travaux antérieurs pour être utilisés dans la biodégradation ou l'élimination du phénol. Ceux-ci incluent les bactéries suivantes: *Rhodococcus erythropolis*; *Bacillus sp* ; *Alcaligenes faecalis*; *rhizobium Ralstonia taiwanensis* ; *Nocardia hydrocarbonoxydans* ; *Candida tropicalis* [67].

Les *Pseudomonas* figurent parmi les bactéries pouvant dégrader le phénol jusqu'à des concentrations initiales au-delà de 1000 ppm [68].

Une voie métabolique typique de la dégradation du phénol est celle de l'hydroxylation du cycle aromatique pour obtenir un dérivé du catéchol, ce cycle est ouvert par la suite en ortho ou en méta, illustré dans la figure III.1 [69].

Pseudomonas-aéru ginosa a la capacité d'oxyder rapidement le catéchol et bien d'autres composés de ce groupe [70].

III.1.2. Traitement anaérobie

Les méthodes de cultures anaérobies nécessitent une longue phase d'adaptation contrairement aux conditions aérobies [71].

Pour le phénol, une croissance est observée pour diverses bactéries. Dans tous les cas étudiés et afin de déterminer le potentiel de dégradation du phénol, il est remarqué que la bactérie est capable de provoquer les premières étapes de la dégradation du phénol [72], soit sa carboxylation en 4-hydroxybenzoate et la déhydroxylation de ce dernier en benzoate [73 ; 74] ; la croissance bactérienne dépend de la présence de CO₂ [75].

Du point de vue plus pratique, des travaux ont permis de développer un procédé anaérobie (réacteur à film fixe) pour le traitement d'effluents industriels contenant du phénol. Il a été démontré qu'il est ainsi possible de rendre les effluents pétrochimiques conformes aux normes de rejets [72].

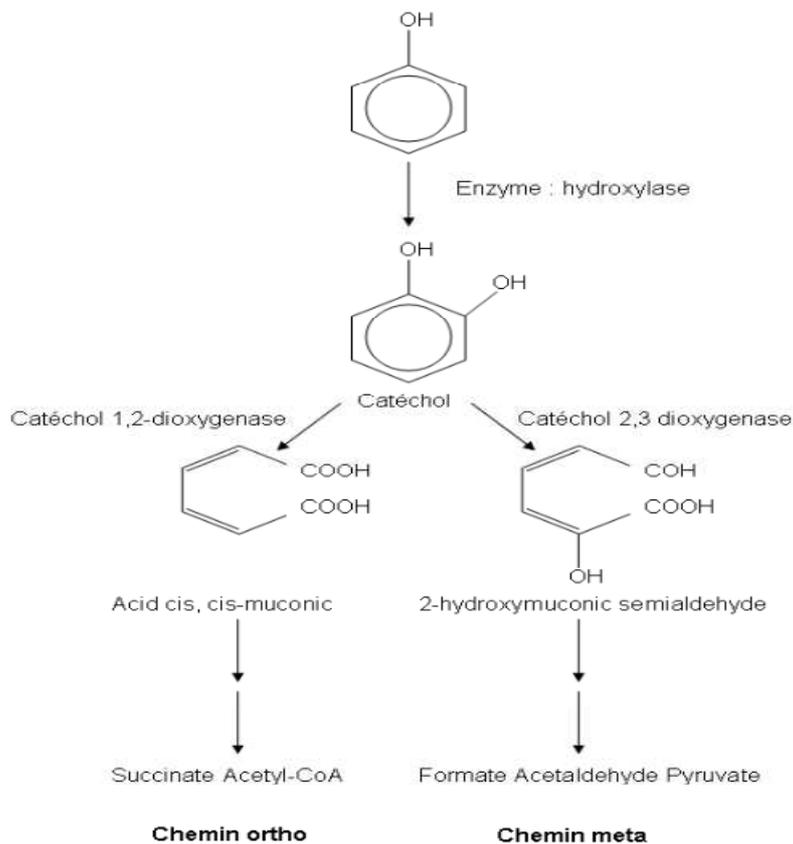


Figure III.1. Voies métaboliques du phénol

III.2. Biomasse sélectionnée « *Pseudomonas-aeruginosa* »

La famille des *Pseudomonaceae* comprend plus de 140 espèces (*Pseudomonas-aeruginosa*, *Pseudomonas-fluorescens*, *Burkholderia-cepaciae*, *Pseudomonas-putida*...etc). Bacille à

gram négatif, aérobies strictes, mobile à cause des flagelles, oxydase (+) et incapable de fermenter les sucres, *Pseudomonas-aeruginosa* est largement présente dans l'environnement (eau, sol, végétaux) [76]. Présente dans l'environnement hospitalier, elle est souvent en cause dans les épidémies d'infection nosocomiales. C'est une bactérie pathogène pour l'homme (infections cutanées postchirurgicales) ; elle résiste à certains antibiotiques selon les espèces.



Figure III.2 : Images microscopiques de la *Pseudomonas-aéruginosa* [77].

Notre intérêt pour cette espèce bactérienne (Figure III.2) a commencé de par sa large utilisation dans plusieurs projets portant sur la dégradation du phénol. C'est un micro-organisme intéressant. Outre sa capacité à dégrader certains hydrocarbures, *Pseudomonas* peut s'adapter spécifiquement à la croissance, dispersée ou en biofilm. Elle peut former des biofilms sur des interfaces solide/liquide mais aussi liquide/liquide [78].

III.2.1. La courbe de croissance bactérienne :

En milieu non renouvelé, la croissance bactérienne est limitée et suit différentes phases comme le montre la figure III.3.

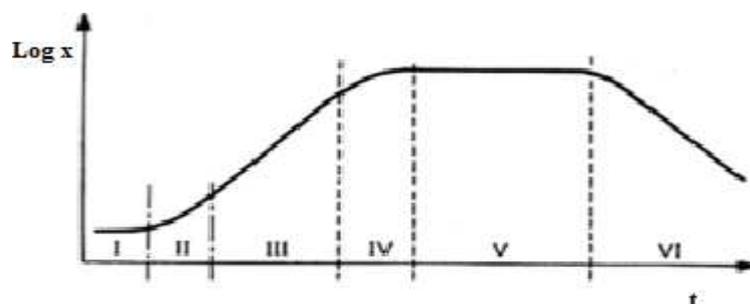


Figure III.3. Evolution de la croissance bactérienne en fonction du temps

On distingue les différentes phases suivantes :

- **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 caractérisée par un taux de croissance spécifique nul ($\mu=0$).
- **Phase d'accélération** : La croissance bactérienne se fait selon la relation suivante [79] :

$$B_n = B_0 2^n ; n = \mu(t_n - t_0)$$

$$B_n = B_0 2^n \Rightarrow B_n = B_0 2^{\mu(t_n - t_0)} \dots\dots\dots(23)$$

(B représente la biomasse).

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

$$\text{Log}B_n = \mu_{\max}(t_n - t_0)\text{Log}2 + \text{Log}B_0$$

$$\Rightarrow \mu_{\max} = \frac{(\text{Log}B_n - \text{Log}B_0)}{(t_n - t_0).\text{Log}2} \dots\dots\dots(24)$$

En milieu non renouvelé cette phase ne se maintient pas ; la croissance est bloquée à cause des métabolites toxiques libérés.

- **La phase stationnaire** : la croissance de la population finit par s'arrêter et la courbe de croissance devient horizontale ($\mu=0$). Cette phase stationnaire est habituellement atteinte par les bactéries à une concentration d'environ 10^9 cellules.mL⁻¹. Le nombre total de microorganismes viables reste constant. La population cesse de se diviser et reste métaboliquement active.
- **La phase de déclin** : appelée aussi phase de mortalité. La carence en nutriment et l'accumulation des déchets toxiques conduit à la diminution des cellules viables ($\mu<0$).

III.2.2. La fixation de la culture bactérienne

La plupart des micro-organismes favorisent un mode de vie dont la population bactérienne se trouve fixée sur un support plutôt que libre. L'attachement sur une surface est une « stratégie de survie » qui permet à la bactérie de s'installer et de coloniser un environnement, les bactéries vont développer une communauté organisée connue sous le nom de « biofilm » identifiée par William Costerton [80].

III.2.3. Les biofilms

Le biofilm est l'adhésion d'une population bactérienne sur une surface et enrobée d'une matrice d'exopolysaccharide. Ces agglomérats de bactéries conduisent à de micro-colonies dont la différenciation mène à l'élaboration du biofilm (figure III.4).

La matrice d'exopolysaccharide, essentiellement l'alginate pour *Pseudomonas-aeruginosa*, représente 85% du volume total. Elle renforce la structure du biofilm tout en lui conservant une grande plasticité. Les micro-colonies sont séparées par des canaux aqueux qui forment un réseau de circulation permettant d'acheminer l'oxygène et les nutriments dans les régions enfouies du biofilm et d'évacuer les déchets [80].

Les supports fixes permettent le développement d'une microflore à la surface de ces supports sous forme de pellicules membraneuses très riches en colonies microbiennes. Cette structuration permet de séparer facilement les micro-organismes de l'eau traitée et de permettre d'avoir un temps de séjour de la biomasse plus long, ainsi de maintenir une concentration élevée en micro-organismes actifs dans le procédé [81 ; 82].

III.2.4. Formation des biofilms

Les bactéries communiquent entre elles grâce à des signaux dépendants de la densité et ne permettent certaines activités particulières que lorsqu'un seuil de densité de population est atteint. Ce phénomène est appelé « perception du quorum ».

La bactérie *Pseudomonas-aeruginosa* suit ce mode de communication. Le Quorum-sensing amplifie et coordonne l'expression de gènes par activation de leur transcription [83].

La formation d'un biofilm s'effectue en quatre étapes [84]:

- a) Le transport des bactéries sur les surfaces ;
- b) L'adsorption, pratiquement instantanée ;
- c) L'adhésion due à différents types de forces qui interviennent entre la surface inerte et la cellule vivante (Van der Waals, électrostatiques) ;
- e) La colonisation qui peut durer de quelques heures à quelques mois en fonction des conditions dans lesquelles se trouvent les micro-organismes.

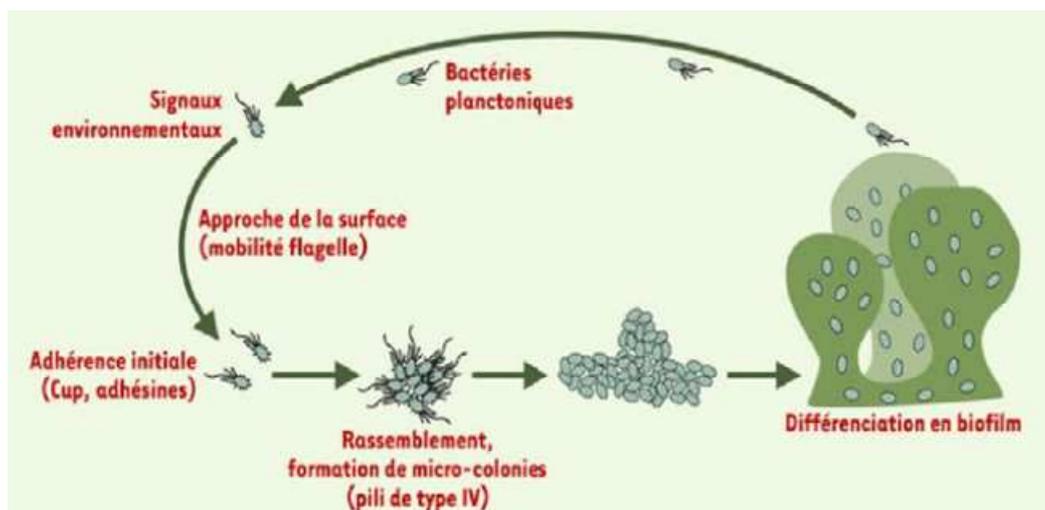


Figure III.4. Formation d'un biofilm par *Pseudomonas-aeruginosa*

III.2.5. Processus du charbon actif biologique

Les phénomènes d'adsorption et de biodégradation sont mis en jeu lors d'élimination de la matière organique biodégradable, en présence d'une biomasse colonisatrice et d'une surface du charbon [85].

Le charbon actif est connu pour son pouvoir adsorbant; il est aussi un milieu de fixation pour la croissance bactérienne. Leur combinaison forme ce qu'on appelle le charbon actif biologique.

D'après la littérature, la population bactérienne est maximale sur charbon actif après une utilisation de celui-ci durant deux mois. La population bactérienne, tel-que *Pseudomonas-aeruginosa*, s'élève à 10^8 germes.cm⁻³. La croissance est plus développée sur charbon actif que sur sable ou charbon inactivé. Les bactéries adhèrent sur toute la surface du charbon, y compris dans les macropores de diamètre supérieur à 300 nm [86].

III.3. La biodégradation

III.3.1. Mécanisme de la biodégradation du phénol

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

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 la combinaison des deux à la fois.

III.3.2. Modélisation mathématique de la biodégradation

La modélisation de tout processus de biodégradation implique la relation entre le taux de croissance spécifique (μ) de la biomasse et le taux de consommation de substrat (contaminant) (S). Basé sur le bilan matières, le taux de consommation particulier du substrat peut être exprimé comme suit:

$$Q_s = -\frac{ds}{Xdt} = \frac{\mu}{Y} \dots\dots\dots(25)$$

où :

Q_s est la vitesse de consommation spécifique ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$);

S est la concentration du substrat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

X est la concentration de la biomasse ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

Y est le rendement masse cellulaire ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

μ est le taux de croissance spécifique (h^{-1}).

III.3.3. Modèle cinétique de Monod et de Haldane

Les deux modèles les plus largement utilisés pour la biodégradation des phénols sont le modèle de Monod et le modèle de Haldane.

Le premier modèle considère que le phénol est un composé non inhibiteur et par conséquent, néglige l'effet inhibiteur; tandis que le second modèle, prend en considération l'effet inhibiteur du phénol [67]. Le modèle de Monod peut être exprimé comme suit :

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} \dots\dots\dots(26)$$

où μ_{\max} est le taux maximum de croissance spécifique (h^{-1});

K_s est le coefficient de demi saturation ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

A forte concentration, certaines substances deviennent des inhibiteurs de croissance. La détermination de cette concentration inhibitrice est primordiale dans le dimensionnement des unités de traitement biologique des eaux polluées. De nombreux 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 celui de Haldane qui s'exprime par la relation suivante :

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S + (S^2 / K_i)} \dots\dots\dots(27)$$

où :

K_i est la constante d'inhibition pour la croissance des cellules (mg.L^{-1}).

Ces deux modèles peuvent être utilisée pour prédire la variation du taux de biodégradation (Q) avec la concentration initiale de phénol, utilisant la relation dans l'équation (25) et en supposant que Y est constant sur toute la gamme de concentration.

Cette hypothèse est valable si la concentration de phénol est beaucoup plus élevée que K_s (c'est à dire $S \gg K_s$).

III.3.4. Cinétique de la biodégradation du phénol

La cinétique de la consommation du substrat peut être décrite par plusieurs expressions mathématiques selon l'intégration de nombreuses variables intervenant dans le mécanisme de disparition de la matière organique, l'interaction entre la concentration du 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 :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_{\max}}{Y} B \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad \text{et} \quad \frac{dB}{dt} = \mu_{\max} B \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \dots\dots\dots (28)$$

Le coefficient de conversion Y correspond à l'augmentation de la biomasse par rapport à la consommation du substrat, et il est donné par [87]:

$$Y_{B/S} = \frac{B_f - B_0}{S_0 - S_f} \dots\dots\dots(29)$$

Pour des concentrations élevées, la vitesse de transformation augmente avec la concentration du substrat et la vitesse s'approche de sa valeur maximale 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.

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

$$\frac{dS}{dt} = -v_{\max} \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \dots\dots\dots(30)$$

- Si $S \gg K_s \Rightarrow \frac{ds}{dt} = -v_{\max} \dots\dots\dots(31)$

La cinétique de Monod devient une cinétique d'ordre 0.

- Si $S \ll K_s \Rightarrow \frac{dS}{dt} = -\frac{v_{\max}}{K_s} S = kS \dots\dots\dots(32)$

La cinétique de Monod devient une cinétique d'ordre 1.

La représentation graphique de $\text{Log}(S) = f(t)$ permet la détermination des constantes de dégradation du substrat.

III.4. La bioadsorption

La bioadsorption est un procédé d'adsorption et biodégradation du composé organique en présence d'une biomasse. Ce procédé a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une alternative intéressante pour le traitement de divers types d'effluents industriels aqueux [88; 89]. Le développement actuel de cette technique vise à réaliser simultanément, dans le même ouvrage, le processus biologique de dégradation par la biomasse épuratrice et la filtration par adsorption de l'effluent à traiter.

III.4.1. La bioadsorption du phénol

Après avoir montré que le phénol s'adsorbe sur le charbon actif en grain, et qu'il est aussi biodégradable par les bactéries, il s'agit maintenant de mettre en oeuvre une combinaison en associant les deux processus au même temps.

Obtenu à travers un traitement simultané, de la phase aqueuse en éliminant le phénol par adsorption et biodégradation par des bactéries (*Pseudomonas-aeruginosa*) et la phase solide en biodégradant le phénol préalablement adsorbé sur CAG.

Dans toute colonne de charbon actif en grains, quand le système est saturé, l'adsorbant est régénéré, thermiquement ou chimiquement. Certains chercheurs ont suggéré une régénération biologique *insitu*. Une activité microbienne permet effectivement de dégrader les espèces

adsorbées ; ce phénomène de biorégénération semble rendre disponible des sites précédemment occupés.

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'adsorbat, libérant ainsi des emplacements actifs [89].

Une autre alternative avancée par d'autres chercheurs est que les espèces adsorbées sont désorbées, 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 possible que dans le cas où les espèces désorbent facilement [90].

Ce processus combiné, d'adsorption et de dégradation, permet de diminuer le coût de traitement de la pollution.

III.4.2. Modélisation mathématique de la bioadsorption

Plusieurs modèles numériques ont été développés ces trois dernières décennies, afin d'évaluer les performances de tels systèmes. Le modèle développé par Ying et Weber consiste en une modification de la résistance de transfert de matière en bioadsorption, en introduisant des résistances additionnelles dues au biofilm en bioadsorption [91].

Le modèle mathématique proposé par Kindzierski et all. consiste à supposer que le charbon actif biologique est la combinaison d'une adsorption et d'une biodégradation [92].

III.4.3. Cinétique de la bioadsorption du phénol

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

Un des modèles le plus utilisés est celui de *Thomas* [93], qui, à partir des courbes de percée (concentration/ temps) permet de déterminer la cinétique du processus ainsi que la capacité maximum adsorbée ou biodégradée :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp k_{Th} \left(\frac{X_0 m}{Q} - C_0 t \right)} \dots\dots\dots(33)$$

La linéarisation de cette équation :

$$\text{Log} \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{k_{Th} X_0 m}{Q} - k_{Th} C_0 t \dots\dots\dots(34)$$

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

CHAPITRE IV

Matériels et Méthodes

IV.1. Introduction

Le but est d'étudier l'adsorption et la bioadsorption du phénol sur charbon actif granulé. Nous donnons dans cette partie une description générale du matériel et des méthodes utilisées durant nos manipulations pour les différentes phases.

IV.2. Matériels et produits utilisés

Le matériel utilisé est le suivant :

- Verrerie
- Tamiseur (Automatic Sieve Shaker D403 Controls Model)
- Incubateur 1000 (Heidolph Unimax 10101)
- Spectrophotomètre UV-Visible (SHIMADZU UV MINI-1240)
- Etuve (MEMMERT UE-400)
- Autoclave (CERTOCLAV)



Figure IV.1 : Photo du dispositif expérimental

IV.2.1. Produits

Le charbon actif granulé (CAG) utilisé dans cette étude est de type KEMISORB 530 GR (caractéristiques en annexe I.1) ; les produits utilisés pour le dosage du phénol sont cités en annexe I.2, les réactions de dosage sont présentées en annexe I.3.

IV.2.3. Matériel biologique

- **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 des tubes de conservation. Durant toute 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.

- **Milieu de culture**

Le milieu de culture contient les substances nutritives indispensables à la croissance des microorganismes. La composition du milieu minéral choisi est (pour un litre de solution):
KH₂PO₄: 0,5 g; K₂HPO₄: 1,5 g; NaCl: 0,5 g; MgSO₄.7H₂O: 0,5 g; NH₄NO₃: 1g;
(NH₄)₂SO₄: 0,5 g; FeSO₄.7H₂O: 0,01 g; CaCl₂. 2H₂O: 0,01 g. Ce milieu est stérilisé à l'autoclave à 120°C pendant 20 min.

IV.3. Méthodologie

Toutes les conversions de la densité optique (DO) vers la concentration (C) en mg.L⁻¹ sont effectuées grâce à la courbe d'étalonnage du phénol présenté en annexe I.4 à une longueur d'onde égale à 510 nm.

IV.3.1. Analyse granulométrique du charbon actif

L'analyse granulométrique consiste à déterminer la répartition des diamètres des grains constituant le CAG. L'essai consiste à séparer au moyen d'une série de tamis le CAG en plusieurs classes granulaires de tailles décroissantes.

L'appareil de tamisage utilisé est constitué de plusieurs tamis (à différents diamètres) d'un minimum de 1,25 mm et d'un maximum de 2,5 mm ; le tamisage est effectué pendant 20 min.

IV.3.2. Détermination de la porosité du CAG

La porosité est le volume de vide contenu dans un volume total de solide. Elle est calculée par l'expression :

$$\% \varepsilon = \left(1 - \left(\frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}}\right)\right) \times 100 \dots\dots\dots(35)$$

Pour déterminer la porosité du CAG, il faut déterminer d'abord la masse volumique et la masse apparente.

a. la masse volumique absolue :

La détermination de cette masse volumique a été faite par la méthode de l'éprouvette graduée. Une masse donnée du CAG séché est introduite dans une éprouvette graduée contenant un volume V_1 en eau déminéralisée ; le volume final V_2 en présence du charbon est lu sur l'éprouvette graduée après un temps de stabilisation.

b. Masse volumique apparente :

La mesure est faite aussi par la méthode de l'éprouvette graduée : l'éprouvette graduée est remplie cette fois par un volume V connu de CAG séché, la masse du CAG est déterminée par pesée.

IV.4. Influence du taux d'humidité du CAG sur la quantité adsorbée

Une même masse de 1g de CAG est stérilisée à 120 °C pendant 20 min dans des erlenmeyers contenant de l'eau déminéralisée. Un second échantillon stérilisé est séché à l'étuve à 105°C pendant 2 heures. L'adsorption est effectuée sur chacun des deux échantillons (sec et humide).

IV.5. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées en introduisant 100 mL d'une solution phénolique à une concentration donnée de 1g de charbon actif granulé d'une classe de diamètre donné dans des erlenmeyers scellés et placés dans un incubateur (Heidolph Unimax 10101), maintenu à une température fixée à 25 °C et agités à 120 rpm. A des intervalles de temps réguliers, l'adsorbant est prélevé et analysé (sans dépasser 10% du volume total).

IV.6. Cinétique de désorption

Après une opération d'adsorption pour une durée de trois heures, on récupère le CAG saturé en phénol ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$). Une filtration sous vide est effectuée par une pompe permettant un vide de 100 mmHg. Le CAG récupéré va subir cette fois-ci une opération de désorption.

Cette désorption permet d'inverser la réaction d'adsorption afin de récupérer le phénol qui a été adsorbé lors de la première opération (l'adsorption).

Des solutions de soude à différentes normalités (0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 N) sont utilisées. La cinétique de désorption est effectuée de la même manière que celle pour l'adsorption.

A des intervalles de temps réguliers, l'adsorbant est prélevé et analysé (sans dépasser 10% du volume total).

IV.7. Partie biologique

Les concentrations des *Pseudomonas-aéroginosa* sont déterminées par la courbe d'étalonnage établie (en annexe II.1). Elle permet de déduire les valeurs de la biomasse exprimée en milligramme de matière sèche par litre de milieu de culture [94].

Afin d'éviter toute sorte de contamination, les manipulations sont effectuées en zone stérile : on ajoute au fermenteur la préculture à 5% en volume préparée 24 à 48 heures avant l'expérimentation par ensemencement de la bactérie.

Les différentes expérimentations se déroulent dans des réacteurs fermés (erlenmeyer de 1L). Des échantillons de 5 mL 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.

IV.7.1. Adaptation des bactéries à différentes concentrations du phénol

La souche bactérienne est repiquée et conservée sur des milieux inclinés (King A, gélose nutritive). Cette souche est considérée comme une souche mère, non adaptée au phénol, L'ajout de phénol à faible concentration comme seule source de carbone permet à cette souche de devenir adaptée à ce milieu, et de dégrader le phénol de concentration inférieure plus rapidement.

Pour cela, d'autres souches sont adaptées à des concentrations croissantes en phénol, par repiquage de la souche mère, dans un milieu de culture de concentration connue en phénol (initialement 100 mg.L^{-1}), jusqu'à dégradation totale du phénol (incubation à $37 \text{ }^\circ\text{C}$).

Un ensemencement nouveau est opéré à partir de ce milieu sur la gélose nutritive, conservé à 4°C . Une nouvelle adaptation à des concentrations plus élevées est effectuée de la même manière. Cinq précultures adaptées à 5 concentrations différentes du phénol sont ainsi

obtenues, à savoir (100, 200, 300, 400 et 500 mg.L⁻¹). (Le suivi de l'adaptation bactérienne est donné en annexe II.2).

IV.7.2. La biodégradation du phénol

Les essais de cinétique de biodégradation sont réalisés dans des erlenmeyers contenant un volume total de 500 mL du milieu minéral et une concentration de 100 mg.L⁻¹ en phénol ; 25 mL de l'inoculum de chaque préculture (des *Pseudomonas-aéruuginosa*) préparé auparavant (dans la partie adaptation) est ajouté à ce milieu, pour les cinq cinétiques étudiées.

Les essais sont réalisés à T = 37 °C et à pH = 6,5 avec une agitation V=120 rpm.

IV.7.3. Préparation du charbon actif biologique

Le charbon actif biologique est un support sur lequel est fixée la population bactérienne. L'attachement sur une surface est une « stratégie de survie » qui permet à la bactérie de s'installer et de coloniser un environnement.

Dans ce travail, le support est le CAG. Après fixation des bactéries, un charbon actif granulé biologique (CAB) est obtenu ; les bactéries développent une communauté organisée appelé « biofilm ».

La préparation du charbon actif biologique nécessite une étude d'adsorption des bactéries sur le charbon actif biologique. Pour cela la méthode classique de la mesure de la matière sèche adsorbée sur le charbon actif est suivie.

Afin d'assurer la meilleure fixation des bactéries sur le CAG, une expérience est réalisée pour déterminer le temps de contact nécessaire pour une saturation optimale (la plus possible).

Une série d'erlenmeyers (4), contenant 1 g de CAG, 5 mL de bouillon contenant des bactériesensemencées 48 h avant, est mise dans l'incubateur.

La souche sélectionnée est la même que celle utilisée pour la biodégradation du phénol. Les essais sont réalisés à des températures T = 37 °C et avec des vitesses d'agitation de 120 rpm. À des intervalles de temps prédéfinis, le processus d'adsorption est arrêté, l'erlenmeyer est porté à l'étuve à 105 °C puis pesé jusqu'à obtention d'une masse constante.

IV.7.4. La bioadsorption du phénol

L'étude de la cinétique de bioadsorption est réalisée dans des erlenmeyers de 1L contenant le CAB préparé comme précédemment. 500 mL du milieu minéral à une concentration de 100 mg.L⁻¹ en phénol sont ajoutés à t = 0.

Les essais sont réalisés à T = 37 °C et à pH = 6,5 et une agitation V=120 rpm.

Des échantillons de 5mL 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.

Les différentes expériences ont été réalisées dans des erlenmeyers (Figure IV.1) placés dans un banc d'agitation magnétique multiposte ((Heidolph Unimax 1010) avec un rapport constant polluant/CAG (1/100).

La solution de polluant (phénol) et le CAG sont agités par un système orbital permettant une agitation contrôlée à une température choisie.

Ce système donne l'avantage de mener plusieurs expériences en parallèle, ainsi qu'une agitation de 120 rpm, sans provoquer le tourbillon qui défavorise les processus d'adsorption et bioadsorption.

CHAPITRE V

Résultats et Discussion

V.1. Introduction

Les résultats trouvés sont rassemblés et discutés dans ce chapitre. Nous présentons chaque partie a part en rapport avec la chronologie de notre étude, à savoir la partie adsorption, désorption, biodégradation et bioadsorption.

V.1.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique et celle des caractéristiques du charbon actif granulé s'imposent, vu le lien important entre l'adsorption et la taille de l'adsorbant, démontré par Weber et all [95]. Ainsi, la vitesse d'adsorption varie proportionnellement avec la taille des grains de charbon actif. Afin de faire face à la friabilité du charbon actif, celui utilisé dans ce travail est d'origine organique et non pas végétal, car ce dernier présente une grande friabilité et cause une érosion modifiant ainsi la taille des grains lors de l'agitation.

Les résultats du tamisage obtenus sont regroupés dans le tableau V.1. Cinq classes granulométriques distinctes sont obtenues.

Tableau V.1 : Répartition granulométrique du CAG en poids.

Classe	d (mm)	Masse (g)	% en poids
1	d>2,50	164,15	15,64
2	2,0<d<2,50	204,1	19,45
3	1,60<d<2,0	375,2	35,76
4	1,25<d<1,60	227	21,63
5	d<1,25	78,8	7,51

V.1.2. Calcul du diamètre moyen du CAG

Le d_{moy} est le diamètre moyen du mélange du CAG utilisé, et déterminé à partir de l'expression de Sauter (Moyenne en volume et en surface) :

$$d_p = \frac{\sum(X_i)}{\sum(X_i)/d_i} \text{ Avec } X_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \dots\dots\dots(36)$$

- X_i est la fraction massique du solide recueilli dans le tamis (i).
- d_i est le diamètre moyen des deux tamis consécutifs de diamètre d_i et $d_{(i-1)}$.
- $d_i = \frac{(d_i + d_{(i-1)})}{2}$.
- Le diamètre moyen ainsi calculé est : $d_{moy} = 1,83$ mm

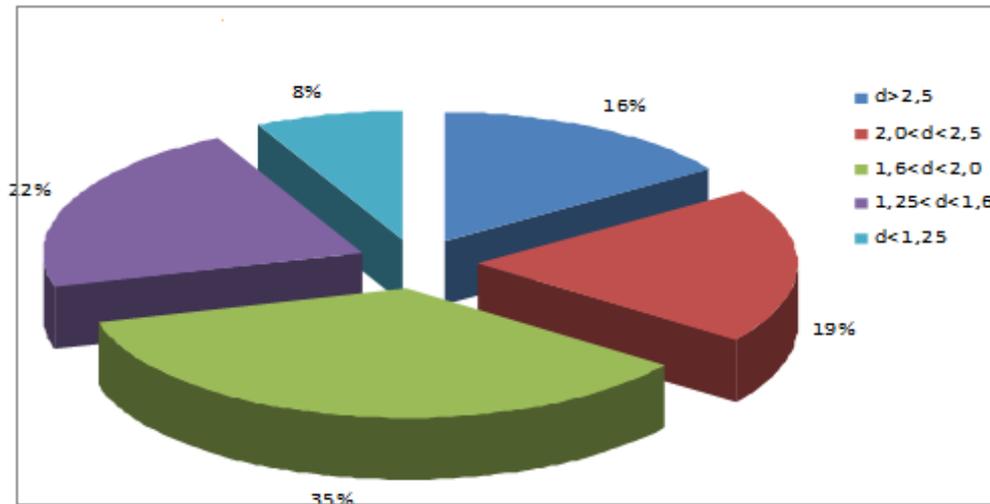


Figure V.1 : Répartition granulométrique du CAG.

Il est à constater (figure V.1) que 35% des grains du CAG ont un diamètre compris entre 1,6 et 2,0 mm correspondant à la classe N°3, et 8% seulement ont un diamètre inférieur à 1,25 mm correspondant à la classe N°5. Le diamètre moyen d_{moy} représente le diamètre moyen du mélange.

V.1.3. Détermination de la porosité du CAG

a. Masse volumique absolue :

Le calcul de la masse volumique absolue est effectué en utilisant l'expression suivante :

$$\rho_{abs} = \frac{m}{V_2 - V_1} \dots\dots\dots(37)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.2.

b. Masse volumique apparente :

La masse volumétrique apparente est calculée par l'expression suivante:

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_t} \dots\dots\dots(38)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau V.2.

Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles rencontrées dans la littérature [96].

c. La Porosité

La porosité est calculée par l'expression N° 35 citée en chapitre IV ; l'exploitation des résultats est rapportée dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Masse volumique et porosités des 6 classes de CAG

Classe	ρ_{ap} (g.cm ⁻³)	ρ_{abs} (g.cm ⁻³)	Porosité ε(%)
Mélange	0,4551	1,2628	63,96
d<1,25	0,4488	1,1205	59,95
1,25<d<1,60	0,4478	1,1202	60,02
1,60<d<2,0	0,4576	1,1763	61,10
2,0<d<2,5	0,4356	1,2888	66,20
d>2,5	0,4498	1,4658	69,31

Les valeurs de la porosité sont comprises entre 59% et 69%, valeurs souvent rencontrées dans la littérature [96]. Le mélange a une porosité de 63,96 % comprise entre la classe supérieure et la classe inférieure du CAG. Ces résultats montrent que la porosité du CAG utilisé est d'autant plus grande que le diamètre des grains est élevé.

Il est remarqué que l'augmentation de la taille des grains génère une augmentation de la porosité ; elle favorise d'autre part l'augmentation de la surface spécifique.

La capacité d'adsorption est favorisée dans le cas où la porosité est plus basse. Mais il est remarqué aussi que la différence en porosité n'est pas vraiment importante vu l'écart entre les classes granulométriques du point de vue diamètre.

V.1.4. Influence du taux d'humidité du CAG sur la quantité adsorbée

La cinétique d'adsorption du phénol sur chacun des deux échantillons (sec et humides) montre que les quantités finales adsorbées sont les mêmes. La quantité d'eau présente sur le solide influe légèrement sur la cinétique de transfert mais pas sur la capacité d'adsorption ce qui permet, une faible erreur, de travailler sur le CAG humide dans les manipulations ultérieures.

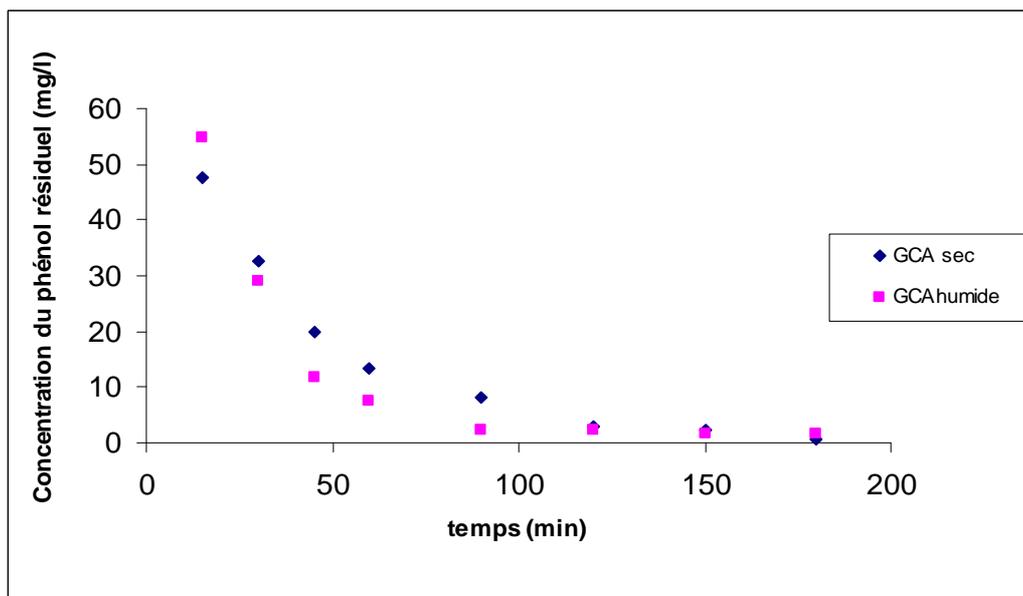


Figure V.2 : Comparaison entre les quantités adsorbées sur le CAG sec et le CAG humide

V.2. Cinétique d'adsorption

V.2.1. Influence des paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation du phénol

La cinétique d'adsorption est étroitement liée aux phénomènes se déroulant en phase liquide pour lesquels l'agitation et la concentration du soluté sont des paramètres prépondérants ainsi que ceux se déroulant à l'intérieur de la phase solide pour lesquels la taille des particules est déterminante.

a. Influence de la concentration du phénol sur la cinétique d'adsorption

L'étude de l'influence de la concentration de l'adsorbat (solution phénolique) sur la cinétique d'adsorption du CAG est réalisée sur une gamme de concentrations variables de 10, 30, 50, 100, 200, 300, 400 et 500 mg.L⁻¹ et pour les différentes classes de diamètre de CAG.

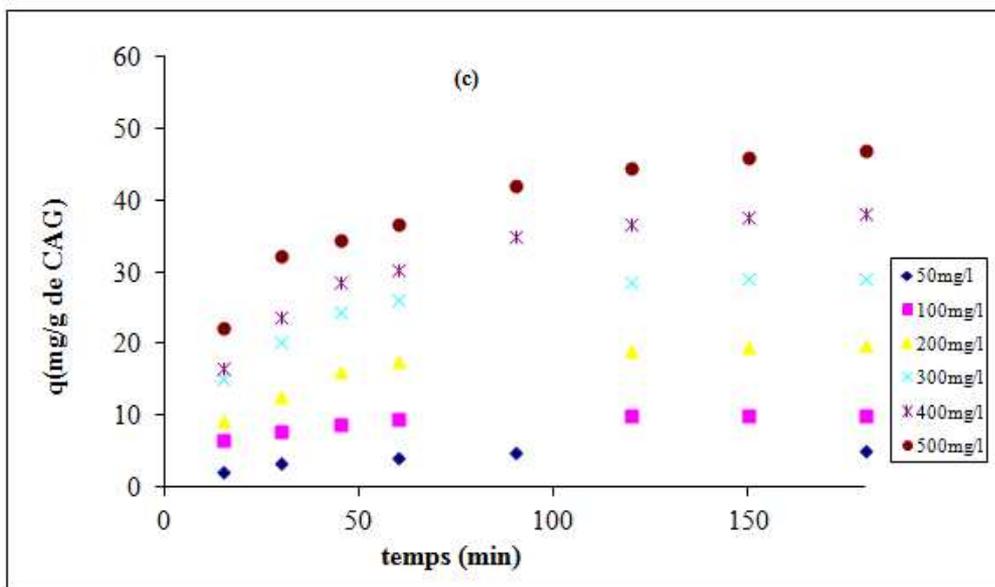
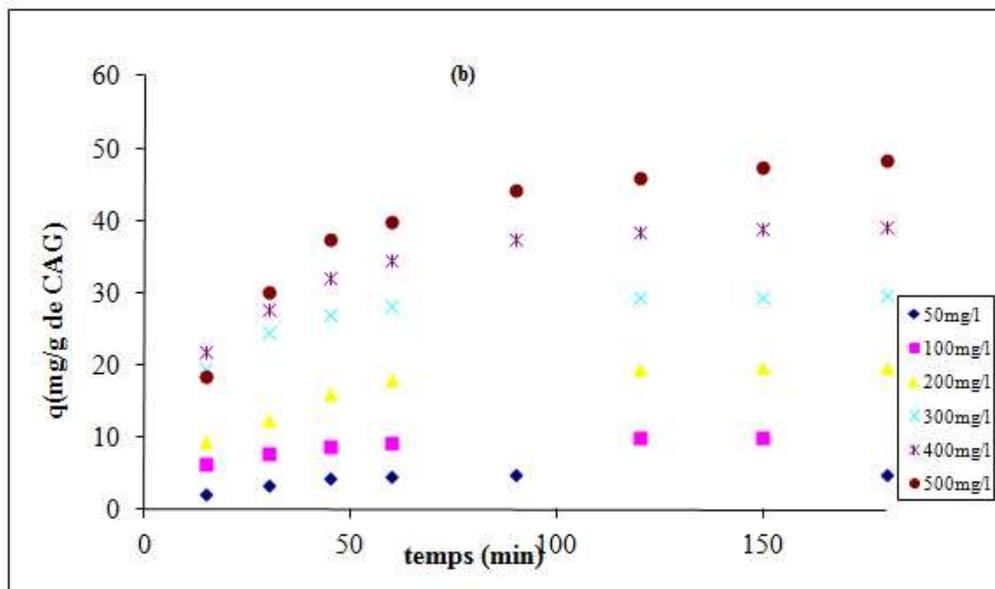
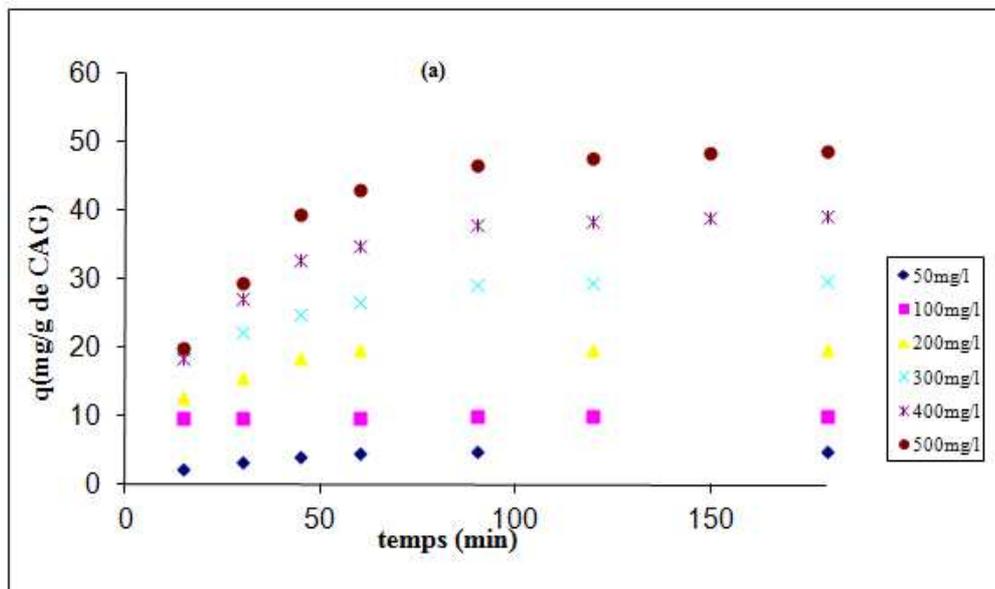
Pour les études de la cinétique et des isothermes d'adsorption, les capacités d'adsorption au temps t (q_t (mg.g⁻¹)) sont calculées à partir de la relation suivante :

$$q_e = \frac{V(C_i - C_t)}{m} \dots\dots\dots(39)$$

où C_i , C_t représentent respectivement la concentration en composé phénolique dans la solution initiale et au temps t , m est la masse de charbon actif (g) et V est le volume de la solution (L).

Par analogie, les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) sont calculées à partir de la même relation (39).

La figure V.3 illustre l'effet de la concentration initiale du phénol sur la cinétique d'adsorption, pour les différentes classes granulométriques.



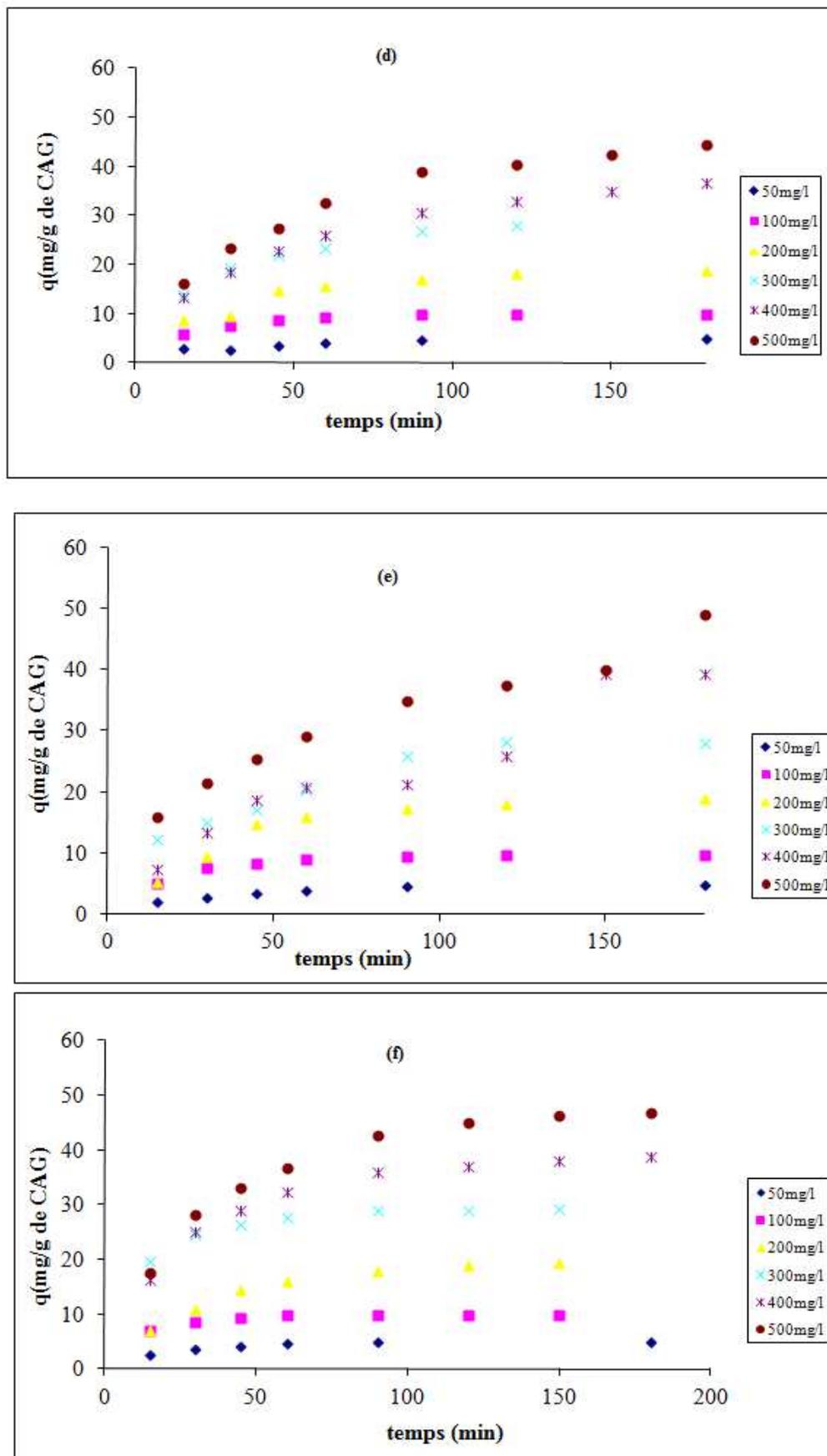


Figure V.3 : Cinétique d'adsorption du phénol sur charbon actif granulé (CAG).

Condition : $V_{ag} = 120$ rpm, $m = 1$ g, $pH = 6,5$ et $T = 25$ °C

((a) : $d < 1,25$; (b) : $1,25 < d < 1,6$; (c) : $1,6 < d < 2,0$; (d) : $2,0 < d < 2,5$; (e) : $d > 2,5$; (f): mélange)

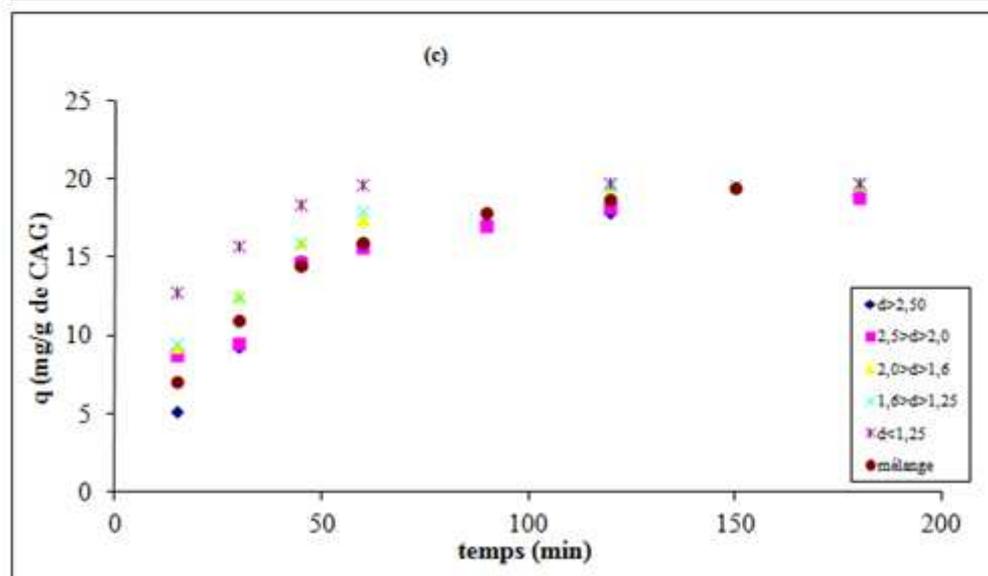
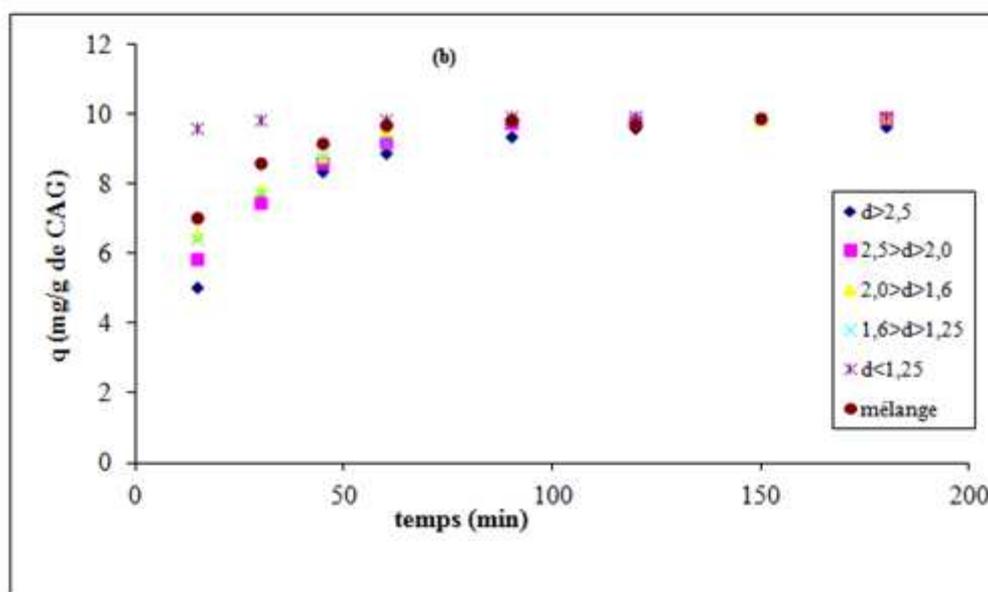
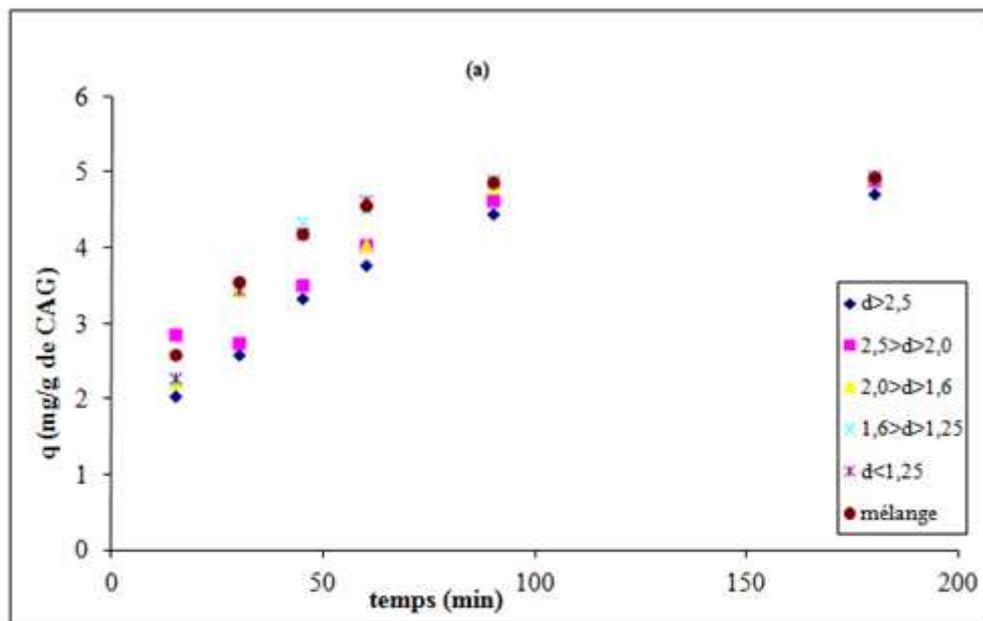
La représentation graphique de l'évolution de la cinétique d'adsorption du phénol sur charbon actif en fonction du temps à 25°C, pour les différentes concentrations et à différents diamètres, a permis de constater les mêmes allures de courbes pour toutes les conditions opératoires.

La concentration la plus faible (50 mg.L⁻¹) présente la cinétique d'adsorption la plus faible, alors qu'elle augmente lorsque la concentration augmente (figure V.3).

Les résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre varie en fonction de la classe du CAG utilisé. Ainsi, l'équilibre est atteint à partir de 60 min pour la classe 1, à partir de 120 min pour les classes 2 et 3, à partir de 180 min pour les classes 4 et 5.

b. Influence de la granulométrie

Dans cette partie de l'étude, l'effet de la granulométrie du CAG sur la cinétique d'adsorption du phénol pour les différentes classes granulométriques est représenté sur la figure V.4.



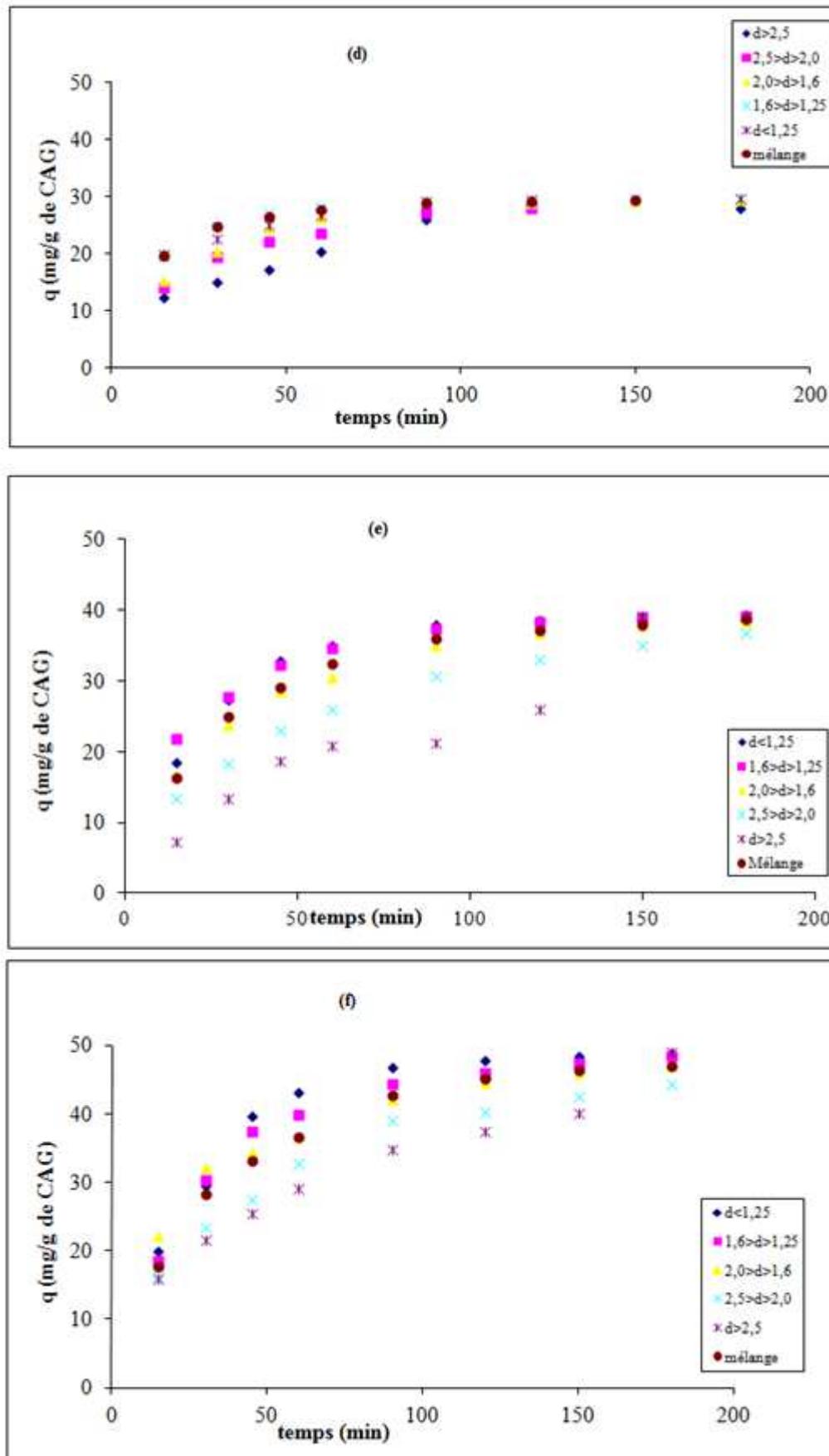


Figure V.4 : Effet de la granulométrie sur l'adsorption du phénol sur CAG.

Conditions : $m = 1 \text{ g}$, $\text{pH} \approx 6,5$ et $T = 20^\circ\text{C}$. $V = 120 \text{ rpm}$.

((a) : 50 mg.L^{-1} ; (b) : 100 mg.L^{-1} ; (c) : 200 mg.L^{-1} ; (d) : 300 mg.L^{-1} ; (e) : 400 mg.L^{-1} ; (f) : 500 mg.L^{-1}).

L'effet de la granulométrie du CAG n'affecte pas l'adsorption dans le cas des concentrations initiales élevées du phénol.

Cela était prévisible, vu que les particules du CAG sont connues pour avoir une porosité élevée et rend donc la résistance au transfert de masse négligeable [97], particulièrement pour des concentrations élevées, comme c'est le cas ici.

À faible concentration initiale de phénol, le taux d'adsorption est légèrement plus élevé en réduisant la taille des granulés comme le montre la figure V.4. (a).

Le mouvement des particules dans le mélange est amélioré. Cela met en évidence l'importance de la diffusion externe en tant que mécanisme dominant généralement à des faibles concentrations [97].

La cinétique d'adsorption semble influencée par la granulométrie des grains du charbon actif ; ainsi le taux d'adsorption est légèrement plus élevé lorsque la taille des granulés diminue, et vice versa.

Il est noté qu'à cause du faible écart entre les différentes classes granulométriques, l'effet de la granulométrie n'apparaît pas considérablement, mais il existe toutefois.

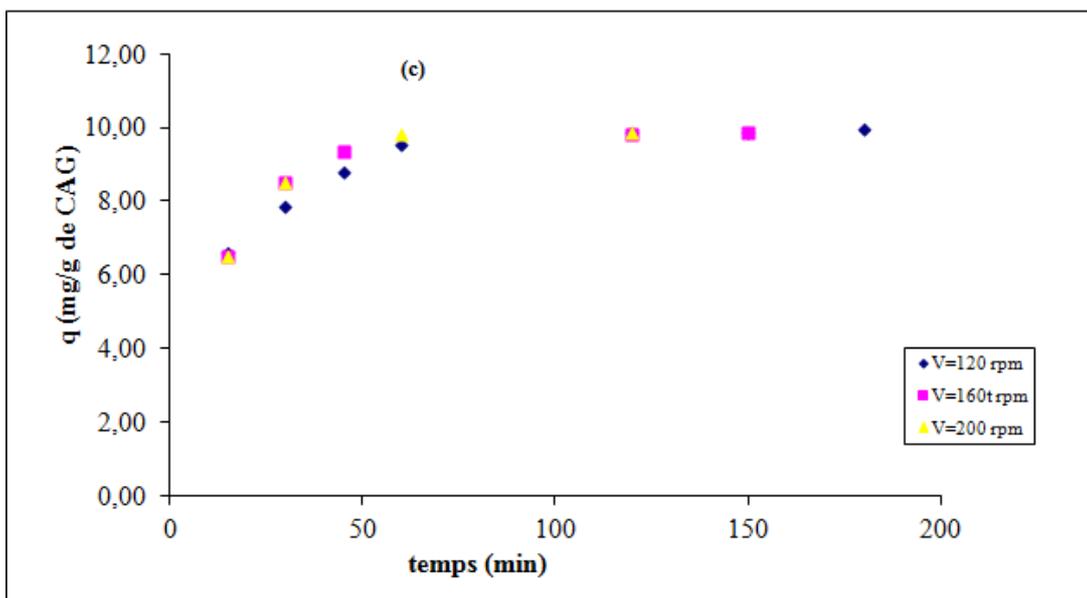
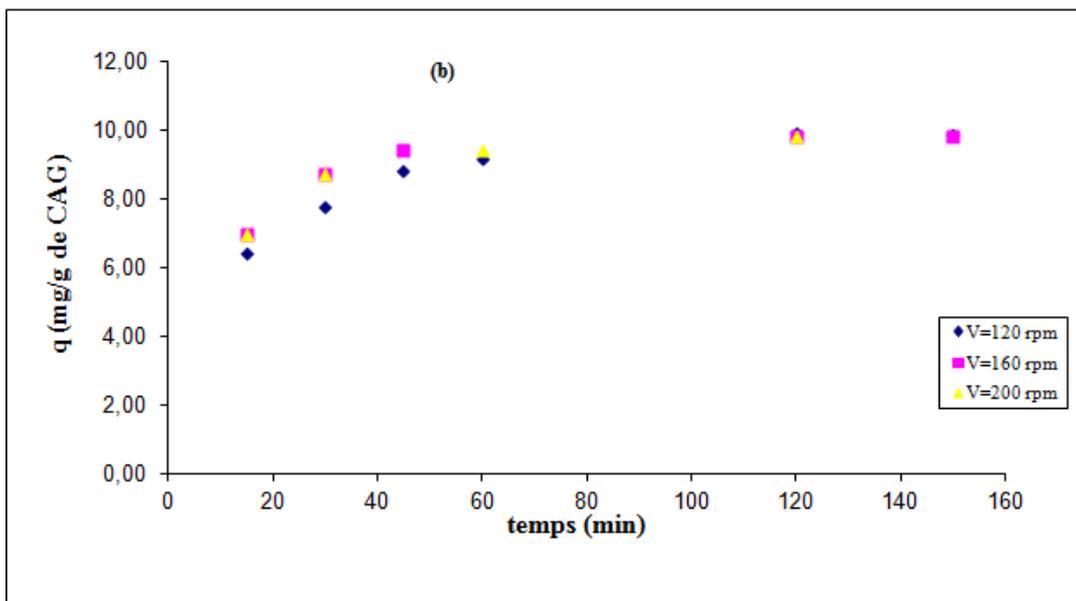
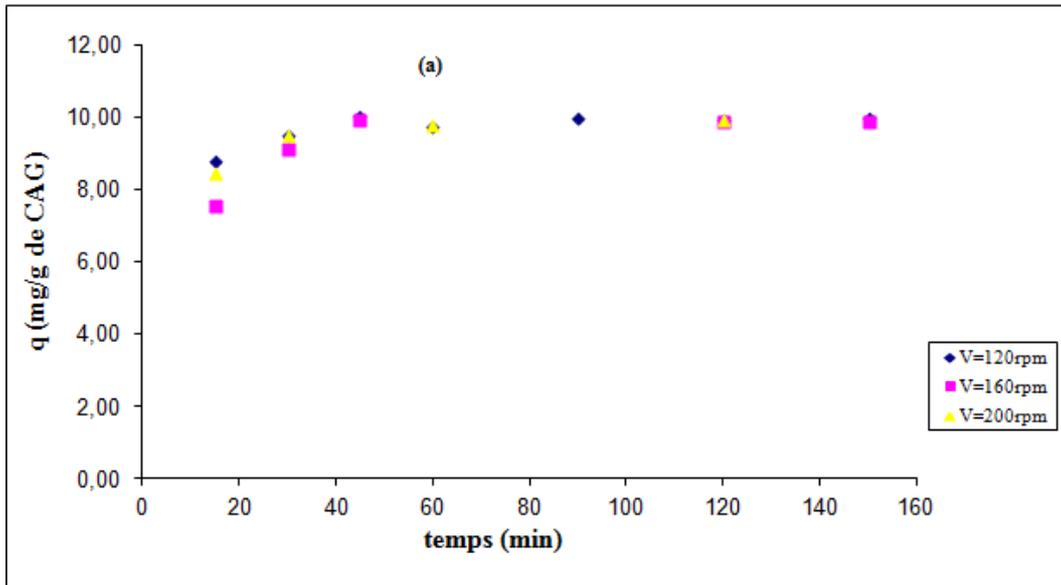
c. Influence de la vitesse d'agitation

Lors de l'étude cinétique d'adsorption, il est important d'assurer une bonne homogénéité de la suspension charbon actif- soluté. L'étape de transfert de soluté vers la surface du charbon est fonction des caractéristiques hydrodynamiques du milieu. Cependant, si les conditions d'agitation sont drastiques, celles-ci risquent d'entraîner des modifications importantes de la granulométrie (phénomène d'érosion).

Zhou et al [98] ont démontré dans leur étude de l'influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du phénol sur charbon, qu'à une vitesse de rotation supérieure à 300 rpm la constante K_w (constante de transfert) reste indépendante de la vitesse d'agitation ; la résistance du film externe peut donc être négligée.

Afin d'éviter la friabilité du charbon actif granulé, l'utilisation d'un système d'agitation adéquat est indispensable, pour préserver la taille des grains qui restent inchangée, et l'érosion entre les grains devient négligeable.

Les résultats de l'influence de la variation de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du phénol par les différentes classes de CAG sont représentés sur la figure IV.5.



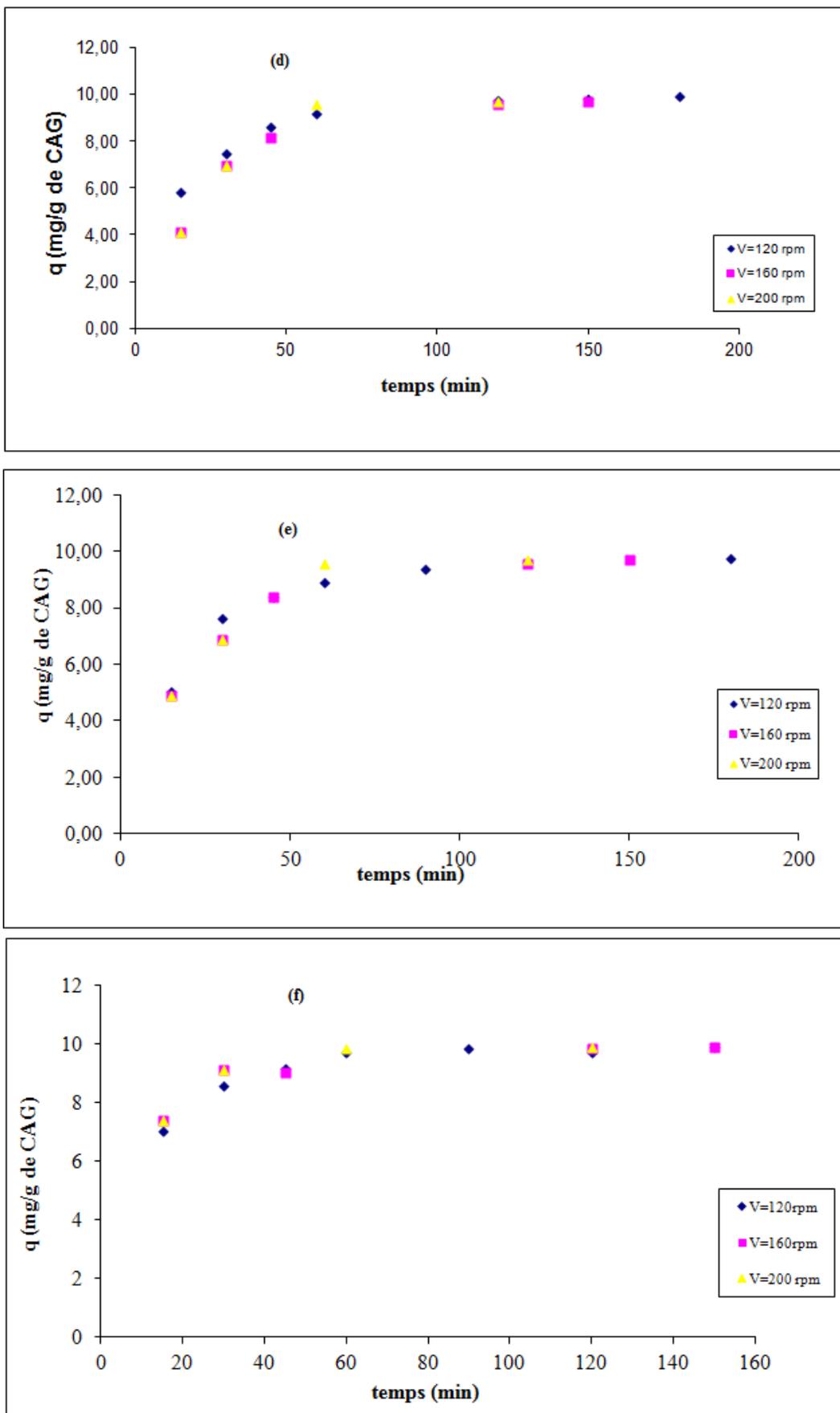


Figure V.5 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du phénol sur CAG
 Conditions : $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $m = 1 \text{ g}$. $\text{pH} \approx 6,5$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Il est à noter que le choix des vitesses d'agitations est limité, car le travail à grande vitesse provoque la création de tourbillon défavorisant ainsi le phénomène d'adsorption.

Cependant, les manipulations impliquant les bactéries nécessitent une vitesse d'agitation modérée afin d'éviter le phénomène de relargage.

Les courbes représentatives de l'effet d'agitation (figure V.5) deviennent presque superposées et sont caractérisées par une très faible amélioration de l'adsorption.

Nous pouvons donc conclure que pour une meilleure adsorption de phénol sur les différentes classes du CAG étudiées, la vitesse optimale d'agitation du mélange réactionnel est de 120 rpm. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que pour des vitesses d'agitations peu élevées, celle-ci agit favorablement sur la capacité d'adsorption des molécules du phénol, en encourageant leur agrégation et en leur fournissant une énergie suffisante permettant de vaincre les forces de répulsion pouvant avoir lieu avec le support (CAG). Cependant pour des valeurs assez élevées de la vitesse d'agitation, l'agglomération des particules est découragée ce qui agit défavorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support, et par conséquent défavorise le processus d'adsorption.

d. Influence de la température

La température est un paramètre majeur dans les processus d'adsorption. La capacité d'adsorption du phénol est réduite de 20% quand on passe de 25 °C à 100 °C [99].

L'effet de la température sur l'adsorption du phénol sur CAG est testé et les résultats sont présentés sur la figure V.6. Il peut être déduit que le procédé d'adsorption du phénol sur CAG est un phénomène exothermique ; une augmentation de température engendre une légère variation de la cinétique d'adsorption.

Le choix du domaine de température testé est dicté par les conditions opératoires lors de la bioadsorption. La bactérie (*Pseudomonas-aeruginosa*) choisie à un mode de culture et de croissance optimal à une température qui avoisine les 37 °C.

Les courbes (figure V.6) indiquent que la température a un effet sur la cinétique d'adsorption du phénol : elle diminue avec l'augmentation de la température.

Il est à noter qu'il existe des interprétations contraires, où une fraction importante des micropores aurait la même taille que la molécule qui ne peut pénétrer dans ces pores que sous certaines conditions de température [100].

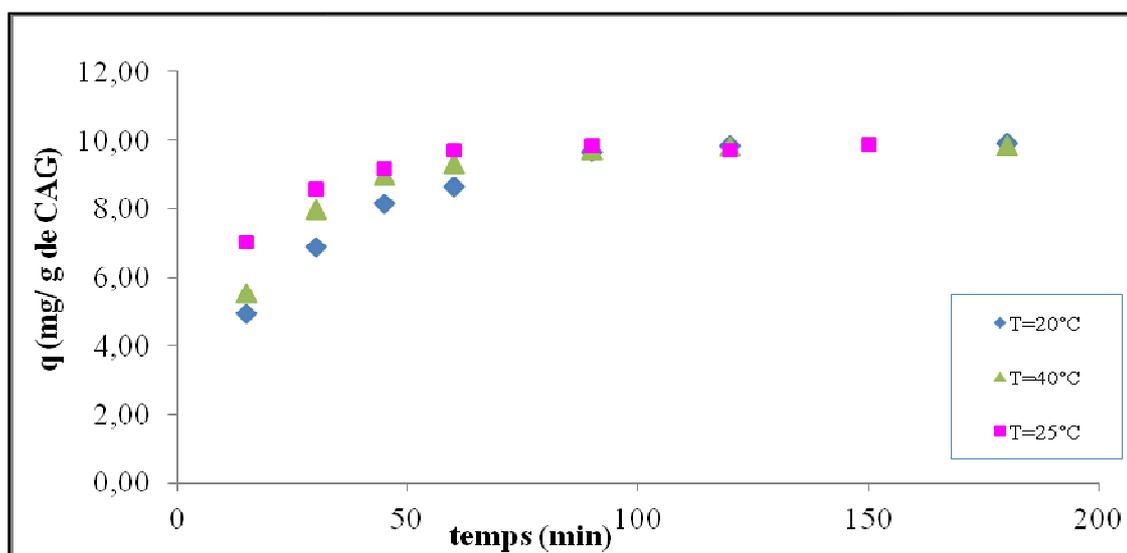


Figure V.6 : Effet de la température sur l’adsorption du phénol sur CAG (mélange)

Conditions : $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $m = 1 \text{ g}$. $\text{pH} \approx 6,5$, $V = 120 \text{ rpm}$.

V.2.3. Les isothermes d’adsorption du phénol sur CAG

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour chaque classe utilisée.

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d’adsorption. Cependant dans cette partie de ce travail, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich (Chapitre II) car ils sont les plus simples et les plus utilisés.

La représentation graphique des isothermes d’adsorption de Langmuir et de Freundlich est obtenue par la fonction suivante :

$$q_e = f(C_e) \dots \dots \dots (40)$$

où :

- q_e : étant la quantité en mg du substrat adsorbée par g d’adsorbant
- C_e : la concentration à l’équilibre en mg.L^{-1} .

L'exploitation de l’expression précédente dans les deux modèles, de Langmuir et également celle de Freundlich ont permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux V.3.

Equation de Langmuir	Equation de Freundlich
$q_e = \frac{Q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$

Les deux paramètres dans les équations de Freundlich et Langmuir peuvent être déterminés graphiquement. Les constantes peuvent être déterminées par une régression non linéaire. Il est nécessaire de proposer un modèle adapté afin d'acquérir une meilleure compréhension de ce mécanisme et à quantifier les modèles d'isothermes obtenus dans les expériences d'adsorption du charbon actif. A cet effet, les modèles de Langmuir et de Freundlich, ont été considérés et comparés aux données expérimentales pour la qualité de l'ajustement.

Afin d'évaluer la qualité obtenue qui correspond à la somme des R^2 en raison des erreurs (SSE), les degrés de liberté résiduels et des erreurs quadratiques moyennes (RMSE) associés aux résultats à la sortie du modèle ont été calculés à l'aide du logiciel MATLAB.

La figure V.7, représente l'évolution des valeurs obtenues à partir de la régression non linéaire et celles expérimentales tracé par MATLAB.

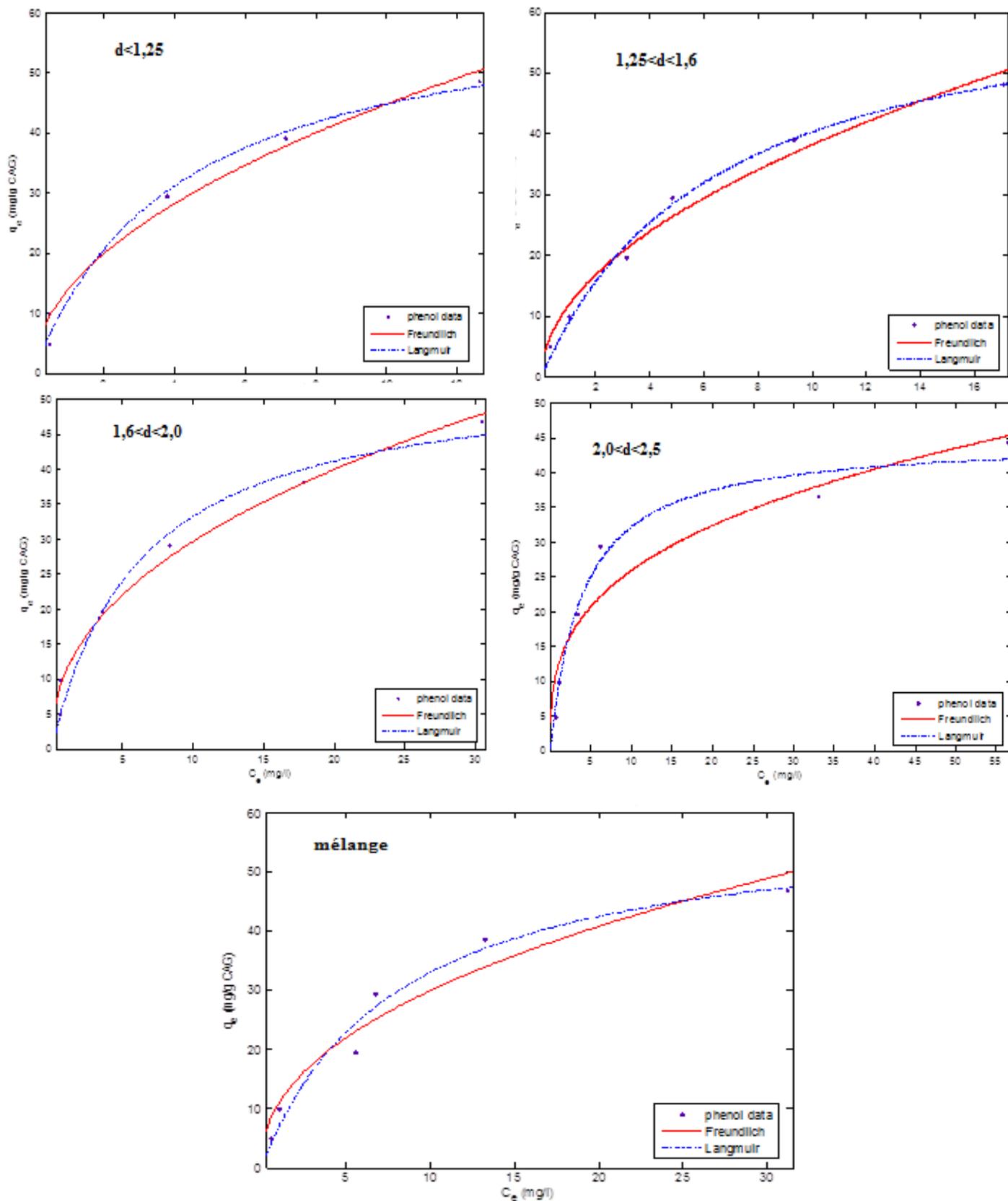


Figure V.7 : Comparaison des isothermes d'adsorption à l'équilibre pour les différents modèle, **Conditions :** $V_{ag}=120$ rpm, $m = 1$ g, $pH = 6,5$ et $T = 25$ °C

Tableau V.3 : Principaux paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption du phénol sur CAG pour les différentes classes

N°	Classe	Equation de Langmuir	Equation de Freundlich
1	d<1,25	$Q_m = 66,98 \text{ mg.g}^{-1}; k_L = 0,207 \text{ L. mg}^{-1}$, $R^2 = 0,995; SSE = 10,570; RMSE = 1,327.$	$k_f = 12,03; n = 1,7398$ $R^2 = 0,968; SSE = 71,960; RMSE = 3,463.$
2	1,25<d<1,6	$Q_m = 70,13 \text{ mg.g}^{-1}; k_L = 0,1337 \text{ L. mg}^{-1}$ $R^2 = 0,992; SSE = 16,137; RMSE = 1,640.$	$k_f = 9,90 ; n = 1,7225$ $R^2 = 0,966; SSE = 75,924; RMSE = 3,557.$
3	1,6<d<2,0	$Q_m = 54,83 \text{ mg.g}^{-1}; k_L = 0,151 \text{ L. mg}^{-1}$ $R^2 = 0,9786; SSE = 40,497; RMSE = 2,846$.	$k_f = 9,93; n = 2,153$ $R^2 = 0,972; SSE = 51,537; RMSE = 3,210.$
4	2,0<d<2,50	$Q_m = 46,41 \text{ mg.g}^{-1}; k_L = 0,197 \text{ L. mg}^{-1}$ $R^2 = 0,962; SSE = 72,290; RMSE = 3,471.$	$k_f = 9,53; n = 2,553$ $R^2 = 0,887; SSE = 217,273; RMSE = 6,017.$
5	Mélange	$Q_m = 60,60 \text{ mg.g}^{-1}; k_L = 0,117 \text{ L. mg}^{-1};$ $R^2 = 0,980; SSE = 41,958; RMSE = 2,644.$	$k_f = 9,15; n = 2,006$ $R^2 = 0,942; SSE = 122,925; RMSE = 4,526.$

En ce qui concerne les différentes classes granulométriques, les coefficients de corrélation (R^2) sont proches de l'unité pour le modèle de Langmuir avec les erreurs quadratiques moyennes (RMSE) les moins faibles. Le modèle de Freundlich peut être aussi applicable ; les coefficients de corrélations (R^2) sont de l'ordre de 0,9 pour les petits diamètres, avec des coefficients (RMSE) moins importants.

Pour le modèle de Freundlich, $1/n$ est compris entre 0,3 et 0,6 pour l'ensemble des classes granulométriques, ce qui représente une bonne adsorption du phénol sur ces supports [101].

D'après le tableau V.3, nous constatons que la classe N°1 a la valeur la plus élevée de k_f , ce qui indique qu'elle a la plus grande capacité d'adsorption (12,03).

Nous remarquons aussi que la quantité maximale adsorbée Q_m dans le modèle de Langmuir est plus grande pour la classe N°2, où elle est égale à $70,1 \text{ mg.g}^{-1}$; par contre, la capacité la plus faible est obtenue par la classe N°4 est égale à $46,4 \text{ mg.g}^{-1}$. On peut déduire qu'une meilleure adsorption du phénol est obtenue sur la granulométrie la plus faible.

Nous pouvons conclure que l'adsorption du charbon actif granulé sur les différentes classes de granulométrie étudiées suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

V.2.4. Le facteur de séparation

A partir des résultats obtenus précédemment (isotherme de Langmuir), nous pouvons définir le paramètre adimensionnel de l'équilibre ou le facteur de séparation R_L , défini par l'équation suivante [102]:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \dots\dots\dots(41)$$

où :

K_L : constante de Langmuir (L. mg⁻¹)

C_0 : concentration initiale en phénol (mg. L⁻¹)

Le facteur R_L est considéré comme indicateur de l'adsorption :

- $R_L > 1$: isotherme défavorable,
- $R_L = 1$: isotherme linéaire,
- $0 < R_L < 1$: isotherme favorable,
- $R_L = 0$: isotherme irréversible.

Le tableau IV.6 indique les valeurs de R_L obtenus pour chaque classe étudiée :

Tableau V.4 : Valeurs de coefficient de séparation R_L pour chaque classe du CAG étudiés

	d<1,25	1,25<d<1,6	1,6<d<2,0	2,0<d<2,50	Mélange
R_L	0,09	0,13	0,12	0,09	0,15

A partir du tableau V.4, nous constatons que l'adsorption est favorable pour l'ensemble des classes granulométriques du CAG étudiés.

V.3. Les modèles cinétiques d'adsorption du phénol sur CAG

Plusieurs modèles cinétiques sont développés dans la littérature afin de mettre en évidence les paramètres intrinsèques des cinétiques d'adsorption. L'adsorption du phénol peut être modélisée en utilisant les équations du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre (voir chapitre II).

- Si la cinétique est du pseudo-premier ordre, elle sera donc exprimée par la relation (15) suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 \times t}{2.303} \dots\dots\dots(15)$$

Cette relation doit être vérifiée chaque fois que la cinétique est du premier ordre. A cet effet, le tracé de $\log (q_e - q_t) = f (t)$ est représenté sur la figure V.8.

- Si la cinétique est du pseudo-second ordre, l'équation représentative de cette dernière est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(16)$$

L'exploitation de la forme linéaire de cette formule par le tracé de $\frac{t}{q_t} = f(t)$ est représenté sur la figure V.9.

Ainsi, afin de vérifier l'ordre quelconque d'une cinétique d'adsorption, il suffit de porter sur le graphique les allures représentatives des équations (15 et 18,) du chapitre II.

Les résultats des deux suppositions (ordre 1 et 2) obtenus avec les différentes concentrations sont représentés sur les figures V.8 et V.9.

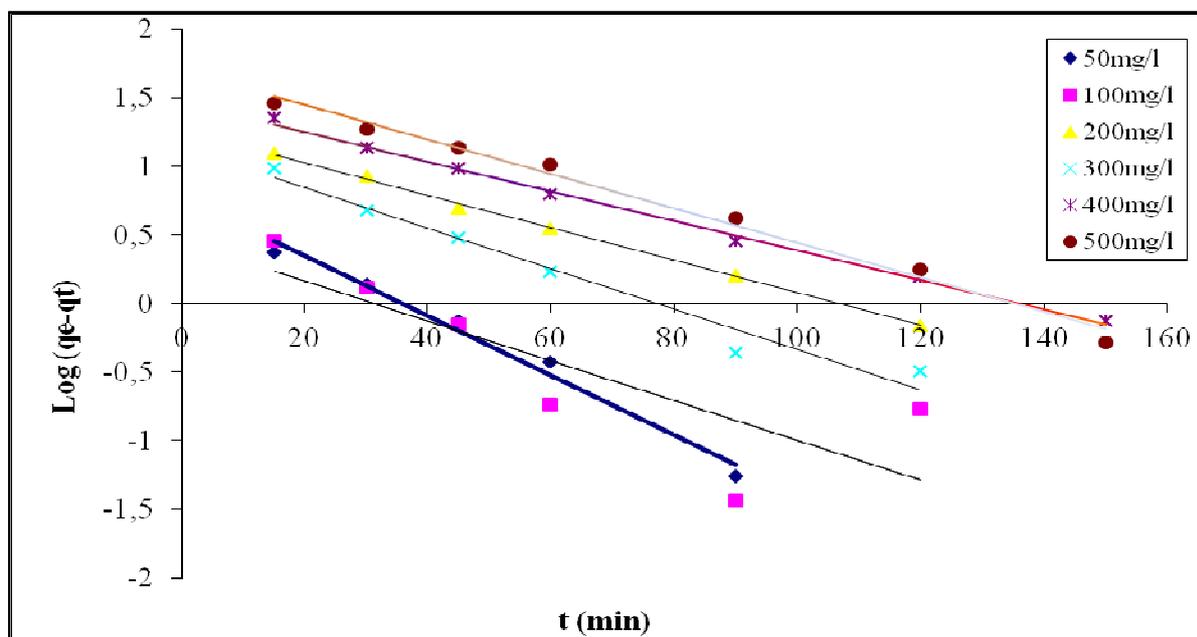


Figure V.8 : Modèle cinétique de pseudo-premier ordre d'adsorption du phénol sur CAG

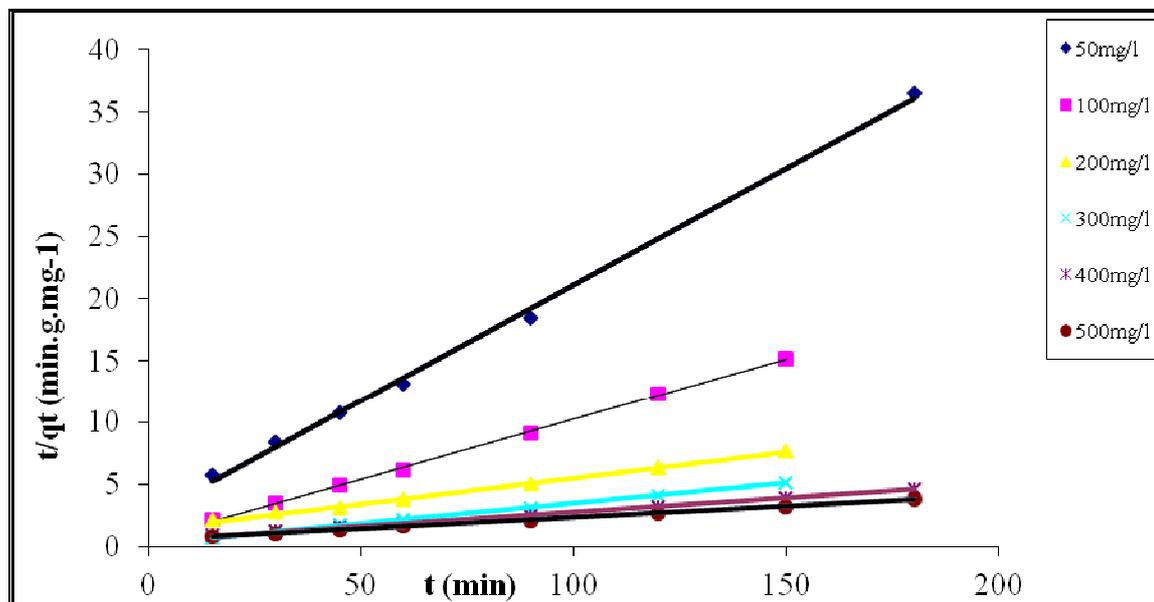


Figure V.9 : Modèle cinétique de pseudo-second ordre d'adsorption du phénol sur CAG

Cette série de cinétique d'adsorption nous a permis de calculer les constantes cinétiques de chaque modèle pour les différentes concentrations du phénol utilisé.

L'ensemble de ces paramètres est déterminé à partir des figures V.8, V.9. Ils sont rassemblés dans les tableaux V.5 et V.6.

L'erreur relative entre la quantité adsorbée à l'équilibre, obtenue expérimentalement et celle déduite par les modèles théoriques est donnée par la relation :

$$e = \frac{q_e(\text{exp}) - q_e(\text{modèle})}{q_e(\text{exp})} \dots\dots\dots (42)$$

A partir des valeurs rassemblées dans les tableaux V.5 et V.6, on constate que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle du deuxième ordre sont plus proches de l'unité que ceux du modèle du premier ordre. L'erreur relative moyenne des modèles I et II sont respectivement de 32 % et 14% ; ainsi on remarque que le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

Nous pouvons conclure que l'adsorption du phénol sur CAG est bien décrite par une cinétique du 2^{ème} ordre avec une constante cinétique $K_2 = 0,0065 \text{ g.mg.min}^{-1}$.

Tableau V.5 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du phénol (ordre 1) sur CAG.

Conditions : $V_{ag} = 120$ rpm, $m = 1$ g, $pH = 6,5$, $T = 20$ °C, (mélange).

Ordre 1						
$C_{phénol}$ (mg.L ⁻¹)	équation	R^2	q_e (exp) (mg.g ⁻¹)	q_e (model) (mg.g ⁻¹)	$ e_{relative} $	K_1 (min ⁻¹)
50	$y=-0,0217x+0,778$	0,983	4,43	5,99	0,35	0,050
100	$y=-0,0145x+0,4491$	0,677	9,89	2,81	0,72	0,033
200	$y=-0,0119x+1,2634$	0,982	19,45	18,34	0,06	0,027
300	$y=-0,0147x+1,1367$	0,969	29,32	13,69	0,53	0,029
400	$y=-0,0108x+1,4702$	0,996	38,68	29,52	0,24	0,024
500	$y=+0,0126x+1,6977$	0,989	46,88	49,85	0,06	0,029

Nous remarquons que les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,96 sauf pour le cas de la concentration de 100 mg.L⁻¹, où il est très loin de l'unité, probablement dû à des erreurs de manipulations. La constante de vitesse dans ce modèle, varie en fonction de la concentration initiale ; elle est au maximale pour la concentration la plus faible et inversement proportionnelle. Une constante moyenne est de l'ordre de 0,032 min⁻¹.

Tableau V.6 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du phénol (ordre 2) sur CAG

Conditions: $V_{ag} = 120$ rpm, $m = 1$ g, $pH = 6,5$ et $T = 20$ °C, (mélange).

Ordre 2						
$C_{phénol}$ (mg.L ⁻¹)	équation	R^2	q_e (exp) (mg.g ⁻¹)	q_e (model) (mg.g ⁻¹)	$ e_{relative} $	K_2 (g.mg.min ⁻¹)
50	$y=0,1867x+2,4662$	0,997	4,43	5,36	0,21	0,014
100	$y=0,0973x+0,5348$	0,999	9,89	10,28	0,04	0,018
200	$y=0,0417x+1,376$	0,997	19,45	23,98	0,23	0,001
300	$y=0,0323x+0,2549$	0,999	29,32	30,96	0,06	0,004
400	$y=0,0228x+0,5204$	0,999	38,68	43,86	0,13	0,001
500	$y=0,018x+0,5372$	0,998	46,88	55,56	0,19	0,001

En appliquant le modèle de pseudo-second ordre, les coefficients de corrélation sont très proches de l'unité cette fois ci (0,999) ; la constante de vitesse diminue en augmentant la concentration initiale du phénol. Une moyenne de ces constantes de vitesse est de l'ordre de 0,0065 g.mg.min⁻¹

V. 3.1. La diffusion des molécules

La diffusion des molécules de phénol dans les pores du charbon actif granulé pourrait être étudiée simplement par la relation de Weber :

$$\frac{q}{m} = f(\sqrt{t}) \dots\dots\dots(43)$$

On rappelle que (q/m) est la quantité du substrat adsorbée par masse d'adsorbant [103]. Les résultats sont représentés sur la figure V.10. L'étude de cette figure montre qu'il existe trois phases.

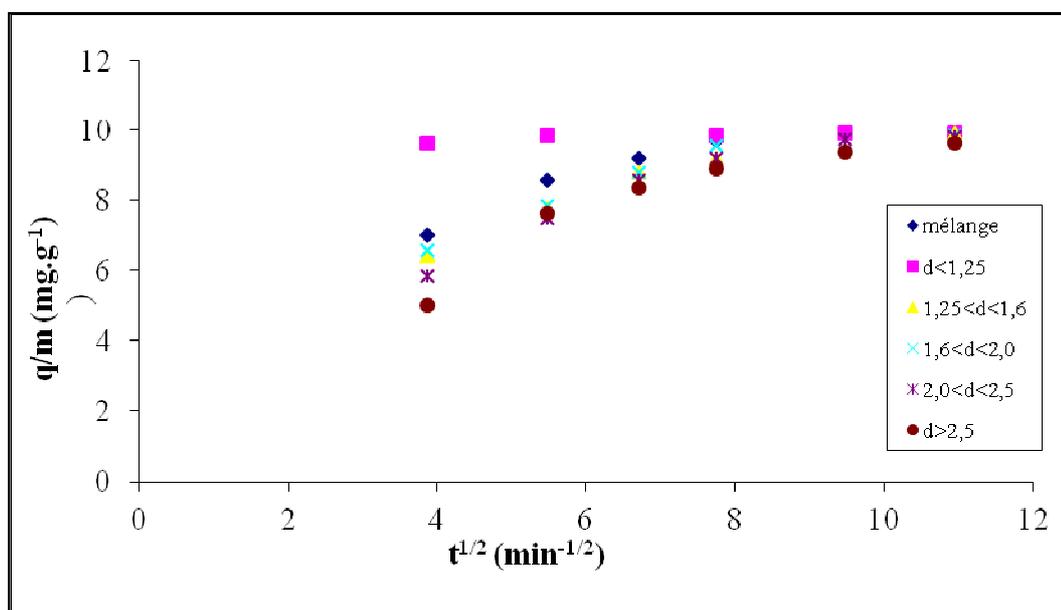


Figure V.10 : Représentation graphique de la diffusion du phénol dans les pores du CAG.

Conditions : $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{ag} = 120 \text{ rpm}$, $m = 1 \text{ g}$, $\text{pH} = 6,5$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le modèle de Weber n'a pas donné de résultats concluants. On ne peut avoir la forme linéaire de ce modèle dans notre cas, ce qui serait le signe de l'absence d'une diffusion intra particulaire.

En conclusion, le modèle de pseudo-second ordre, est le modèle approprié pour la cinétique d'adsorption du phénol sur CAG dans ces conditions.

V.3.2. Détermination de la surface spécifique (S_L)

L'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de cet adsorbant pour un soluté donné. La molécule de ce soluté devrait avoir une surface acceptable. Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

La connaissance des principaux paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption du phénol sur les différentes classes du CAG étudiés, conduits à la détermination de la surface S_L par la relation :

$$S_L = a_m \cdot n_{mole} \cdot N \dots\dots\dots(44)$$

où $N = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (nombre d'Avogadro), $a_m = 42 \text{ \AA}^2$ (aire occupée par une molécule du phénol) et n_{mole} le nombre de moles de phénol nécessaire pour saturer une monocouche, déduite des résultats du tableau V.3.

Tableau V.7 : Valeurs de la quantité a et de la surface spécifique S_L pour chaque classe du CAG étudiés

N°	Diamètre (mm)	$S_L \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$
1	$d < 1,25$	287,12
2	$1,25 < d < 1,6$	300,50
3	$1,6 < d < 2,0$	235,00
4	$2,0 < d < 2,5$	198,91
5	$d > 2,5$	-
6	mélange	259,73

V.4. Etude de la désorption du phénol sur CAG

L'étude de la désorption vient pour éclairer le mécanisme du processus, ainsi que la récupération du phénol préalablement adsorbé dans cette étude. Le NaOH a été utilisé comme réactif à cette fin.

Des essais ont été réalisés pour désorber le phénol à partir du CAG par contact d'une solution d'hydroxyde de sodium à différente normalité, après la saturation de CAG avec du phénol d'une concentration initiale de $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Les taux de désorption du phénol ont été calculés à partir des masses adsorbées et désorbées. Le calcul est donné par l'équation (45).

$$\text{Taux de désorption} = \left(\frac{m_{\text{phénol}}^{\text{désorbé}}}{m_{\text{phénol}}^{\text{adsorbé}}} \right) \times 100 \dots\dots\dots(45)$$

La figure V.11 montre la quantité de phénol désorbé en fonction du temps et à divers normalités de NaOH. Il est constaté que le taux de désorption augmente en augmentant la normalité de la soude ; le pourcentage le plus élevé est obtenu en utilisant une normalité de 0,25 N. Cette normalité est nécessaire pour une désorption quantitative maximale du phénol. La fraction désorbé du phénol est de l'ordre de 37%.

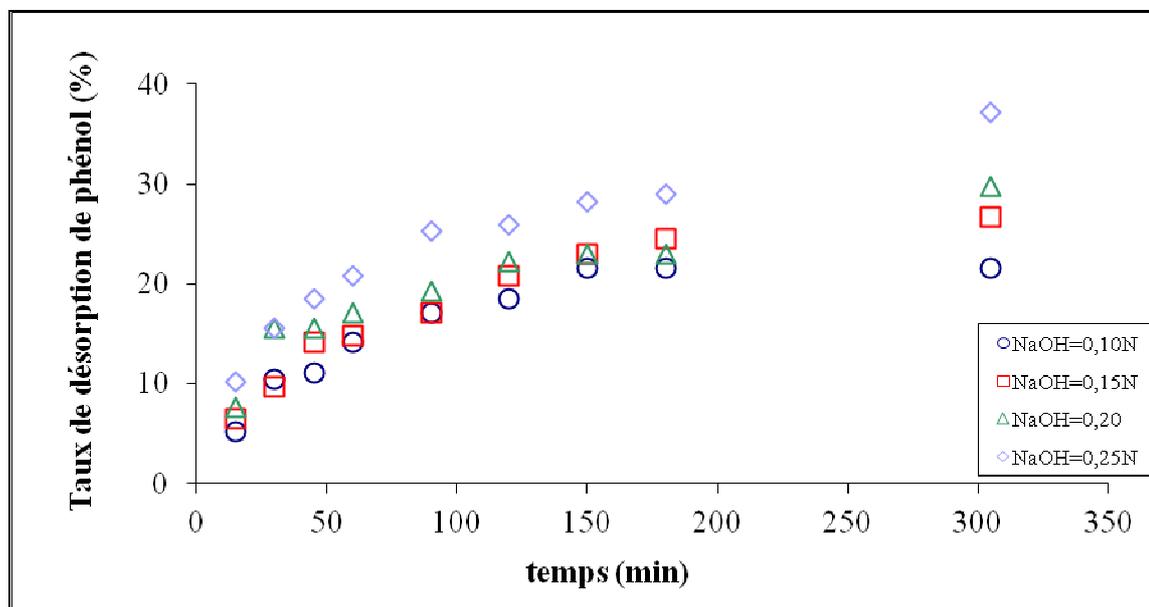


Figure V.11. Désorption du phénol par la soude

Cette méthode de désorption par remplacement du surnageant est la plus simple et largement utilisée, mais n'extrait toutefois qu'une faible part du phénol initialement présent. Il est recommandé d'exploiter d'autres solvants.

V.5. Cinétique de la biodégradation du phénol

Les résultats obtenus pour la cinétique de biodégradation du phénol pour les différentes adaptations bactériennes sont regroupés sur les figures V.12, V.13, V.14 et V.15.

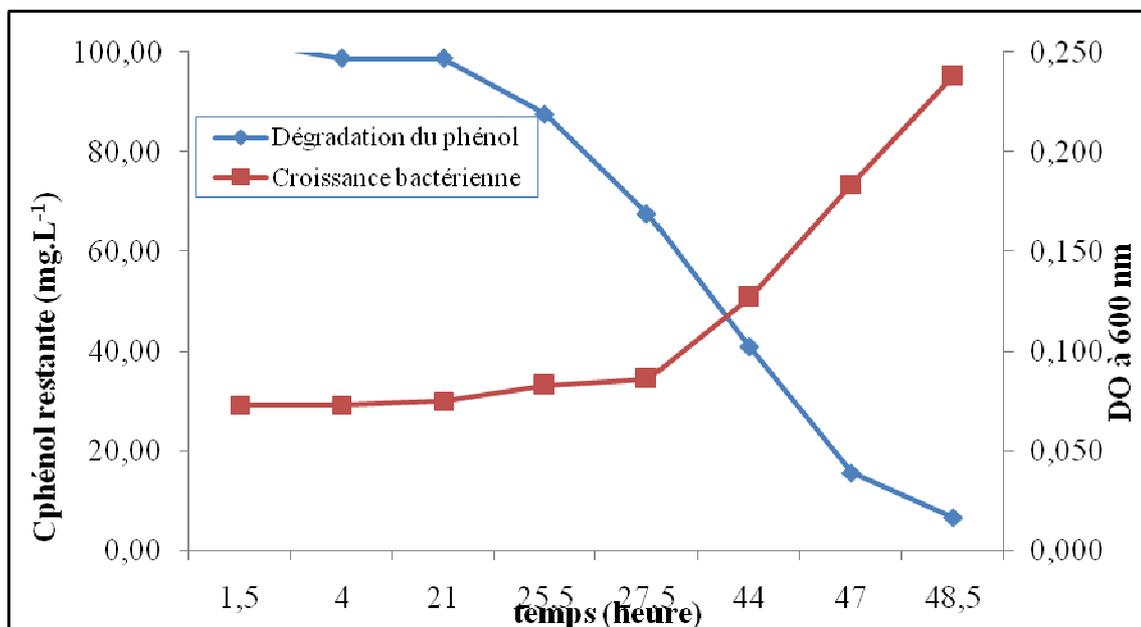


Figure V.12: Biodégradation bactérienne du phénol ($C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) solution de 500 mL du milieu minéral, bactérie non adaptée.

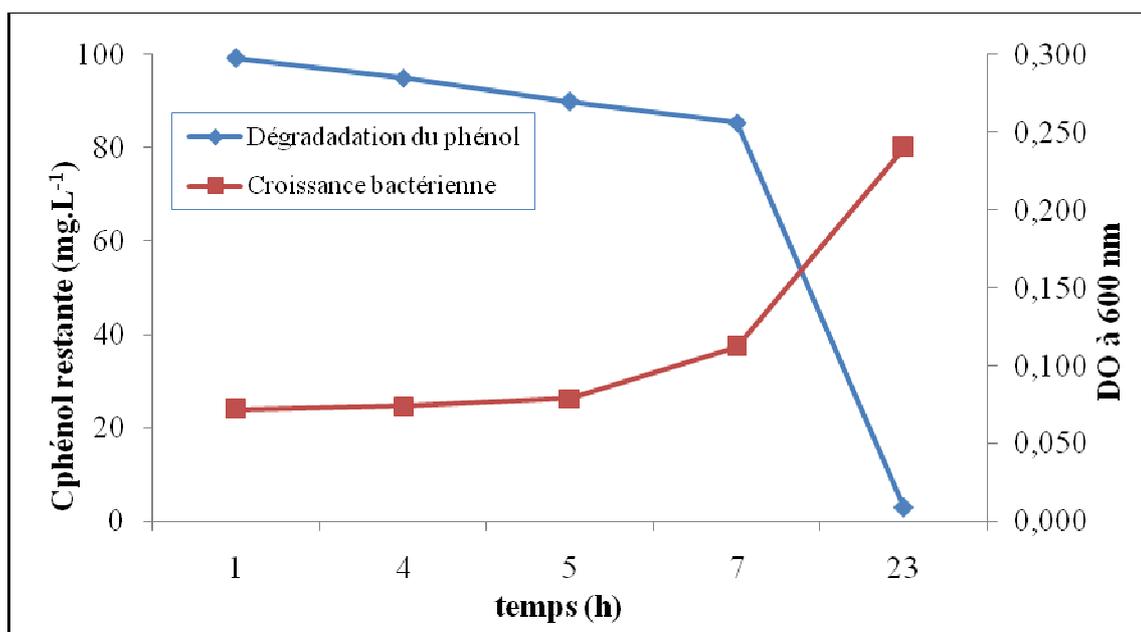


Figure V.13: Biodégradation bactérienne du phénol ($C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) solution de 500 mL du milieu minéral, bactérie adaptée à 300 mg.L^{-1} .

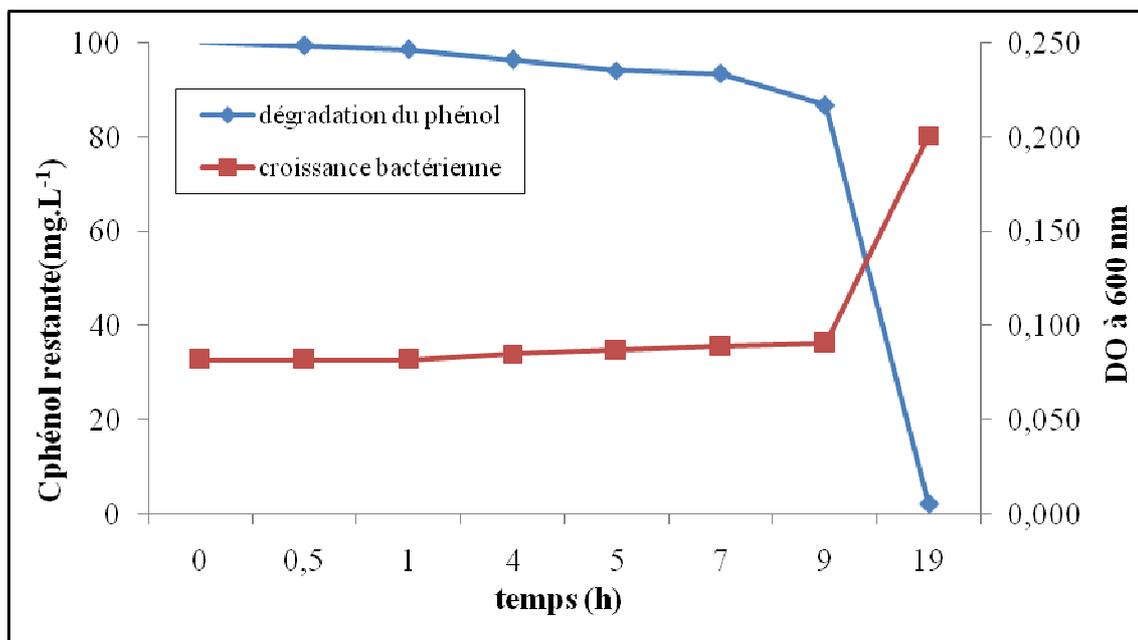


Figure V.14: Biodégradation bactérienne du phénol ($C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) solution de 500 mL du milieu minéral, bactérie adaptée à 400 mg.L^{-1} .

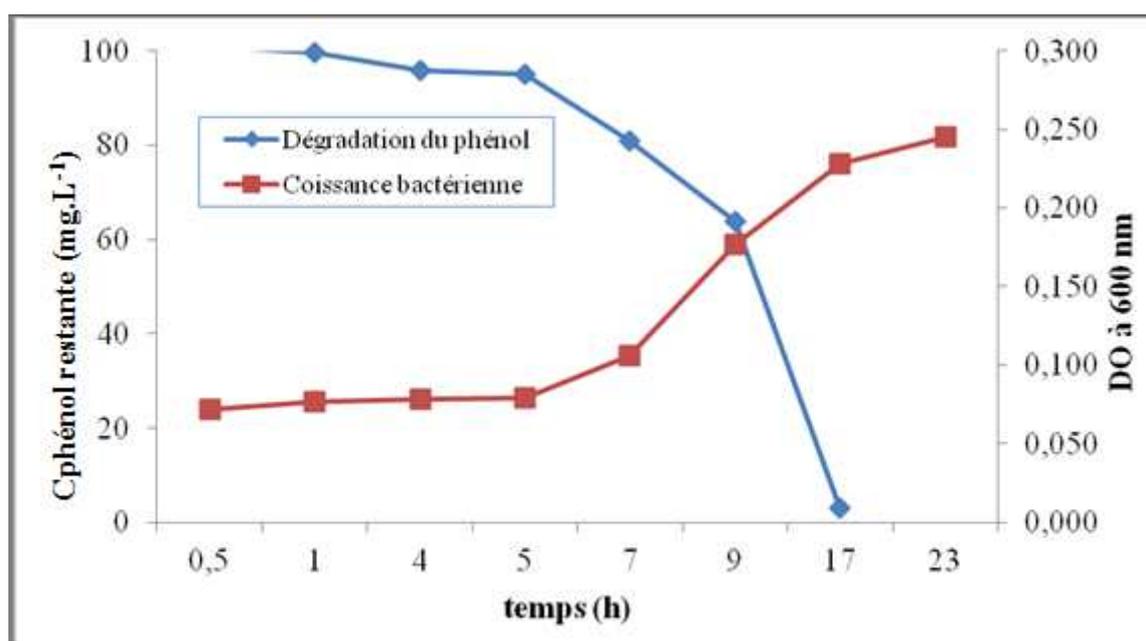


Figure V.15: Biodégradation bactérienne du phénol ($C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) solution de 500 mL du milieu minéral, bactérie adaptée à 500 mg.L^{-1} .

Les allures des courbes correspondent aux courbes classiques obtenues par le modèle de Monod. L'allure des graphes montre bien que le mode de croissance bactérienne et la biodégradation du phénol se déroulent selon deux mécanismes reliés entre eux. La croissance bactérienne ne peut

avoir lieu sans la consommation de la source de carbone qui n'est autre que le phénol présent dans le substrat.

Pour les bactéries non adaptées à la présence du phénol, leur mode de croissance est très long comparé à celui des bactéries préalablement adaptées à la présence du phénol. Ces bactéries nécessitent un temps important (48 h) pour la dégradation totale du phénol présent en solution.

Par contre la croissance des bactéries adaptées à 300, 400 et 500 mg.L⁻¹, se manifeste après 5 h de la réaction. La dégradation du phénol par ces bactéries adaptées s'opère après la 7 h, une dégradation totale du phénol est obtenue après 17 h par les bactéries adaptées à 500 mg.L⁻¹.

La bactérie adaptée à 500 mg.L⁻¹ est dorénavant la bactérie choisie pour le reste de cette étude.

V.5.1. Modélisation mathématique

Les cinétiques de consommation du substrat peuvent être décrites par diverses expressions mathématiques de complexité croissante. L'interaction entre la concentration en substrat *S* et la densité de biomasse *X* fait que la cinétique de biodégradation peut être décrite par différents modèles.

Le modèle de Monod décrit la relation entre la croissance bactérienne et la consommation du substrat selon les relations présentées en chapitre III et développées comme suit :

La vitesse de croissance de la biomasse s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{dX}{dt} = (\mu_0 - b)X \dots\dots\dots(47)$$

Dans l'intervalle de la croissance exponentielle de la biomasse, le coefficient de mortalité *b* est négligeable. En intégrant l'équation, on obtient la vitesse maximale de croissance :

$$X = X_0 e^{\mu_0 t} \dots\dots\dots(48)$$

La vitesse d'assimilation du substrat s'exprime par :

$$-\frac{dS}{Xdt} = \frac{\mu_0}{Y} \dots\dots\dots(49)$$

Vu le faible nombre de points expérimentaux relevés, qui représentent la courbe exponentielle cette étude ne peut être exploité.

Notons que des travaux ultérieurs [104 ; 105] révèlent qu'au delà de 500 mg.L⁻¹, l'augmentation importante de la concentration provoque une forte pression osmotique du milieu. L'effet inhibiteur du phénol peut se manifester :

- 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.
- Apparition de réactions parasites.
- Accumulation de métabolites intermédiaires et leurs effets néfastes sur la cinétique de croissance.

V.6. Cinétique de l'adsorption des bactéries sur CAG

D'après la figure V.16, la matière sèche donne une courbe d'allure logarithmique en fonction du temps de contact. L'adsorption des bactéries sur le charbon actif est importante à partir de la 4^{ème} heure de mise en contact. Une saturation maximale est atteinte au bout de 24h de contact ; elle est de l'ordre de 0,15 g.g de CAG.

Ces conditions seront utilisées dans la partie bioadsorption. Les bactéries sont fixées sur le support organique et forment un biofilm.

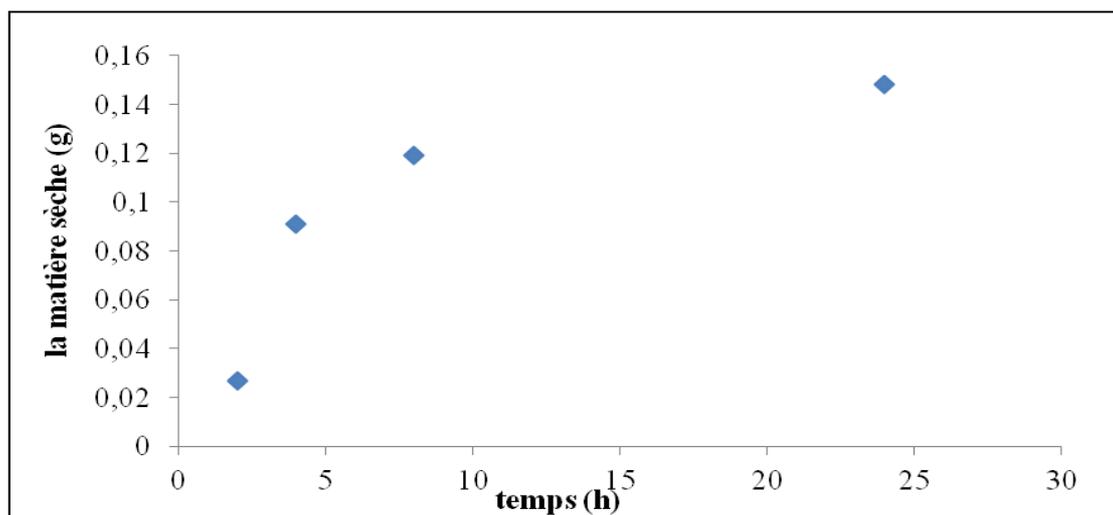


Figure V.16: Adsorption des bactéries sur CAG (mélange), $V_{ag} = 120$ rpm, $m = 1$ g, (Bouillon + bactéries (adaptées à 500 mg.L^{-1}) = 5 mL, $T = 37$ °C.

La fixation des bactéries sur le CAG est un phénomène physique qui peut être décrit par des équations d'adsorption (Modèles de Langmuir et de Freundlich) [106; 107].

Cette étape de fixation des bactéries à la surface du charbon actif est considérée comme une rétention physique.

Selon DE LAAT [108], la véritable fixation des micro-organismes se vérifie lors de périodes de contact longues. Il existe trois étapes :

- 1) Fixation physique, rapide et réversible qui fait intervenir des forces de Van der Waals.
- 2) Fixation irréversible des bactéries, lente, sous forme de polysaccharides sécrétés par les bactéries adsorbées.
- 3) Etape de colonisation du support par croissance bactérienne et installation d'une microfaune.

Une caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB), a conduit à voir l'aspect général de la surface du charbon (figure V.17). Elle présente une rugosité assez importante et de nombreuses cavités. Ces cavités sont des sites potentiels accessibles par les bactéries pour leur fixation et leur développement.

Les pores sont les principaux responsables de l'adsorption de composé organiques de faible taille moléculaire comme celle de phénol (42 \AA^2), mais ils seraient aussi les plus facilement obstrués lors d'un développement bactérien lors du processus de la bioadsorption.

La structure de ce charbon offre une importante surface poreuse pour l'adsorption de molécules organiques. De plus, l'existence d'un nombre important de macropores et de cavités représente un excellent environnement pour le développement d'une activité biologique.

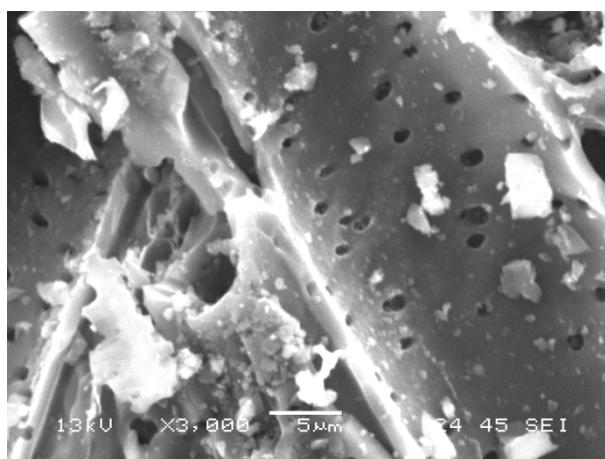


Figure V.17. MEB ($\times 3,000$). Cavité et macropores du CAG

V.7. Cinétique de la bioadsorption du phénol sur CAB

Cette partie a pour objectif de mettre en œuvre l'élimination du phénol par procédé combiné, adsorption-biodégradation : la bioadsorption.

La figure V.18 représente la cinétique de bioadsorption pour différentes concentrations du phénol.

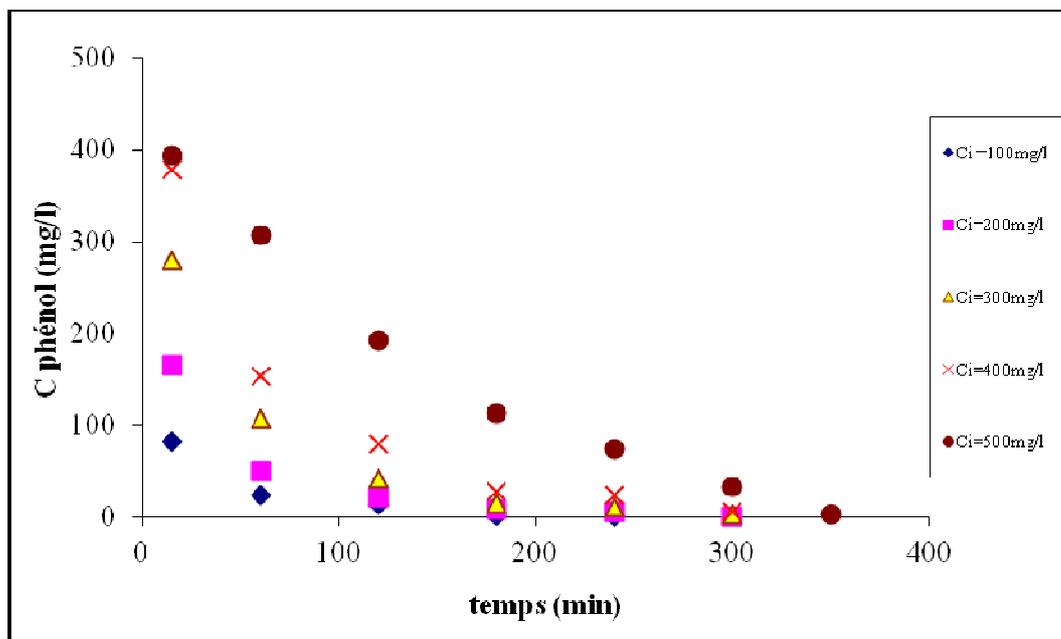


Figure V.18: Bioadsorption du phénol sur CAG (mélange), $V_{ag} = 120$ rpm, $m = 5$ g, milieu minéral = 500 mL, (Bouillon + bactéries (adaptées à 500 mg.L^{-1}) = 25 ml, $T = 37$ °C

On relève que pour la concentration la plus faible (100 mg.L^{-1}), la cinétique de bioadsorption est la plus faible, alors qu'elle augmente lorsque la concentration augmente.

Par ailleurs, le temps nécessaire pour une bioadsorption complète du phénol varie également selon la concentration initiale du phénol mis en solution.

Ainsi, au bout de 180 min, la bioadsorption est complète pour l'ensemble des essais utilisés sauf pour le cas d'une concentration initiale de 500 mg.L^{-1} , pour laquelle la bioadsorption est complète à 300 min environ.

La figure V.19 montre l'aspect de la surface du charbon après un processus de bioadsorption.

On remarque que les cavités et les pores, déjà vu en figure IV.17, ne sont pas visibles ; un tissage bactérien occupe l'ensemble de la surface caractérisée ; ce tissage est le résultat d'une colonisation des pores par les bactéries (*Pseudomonas*) et leur croissance.

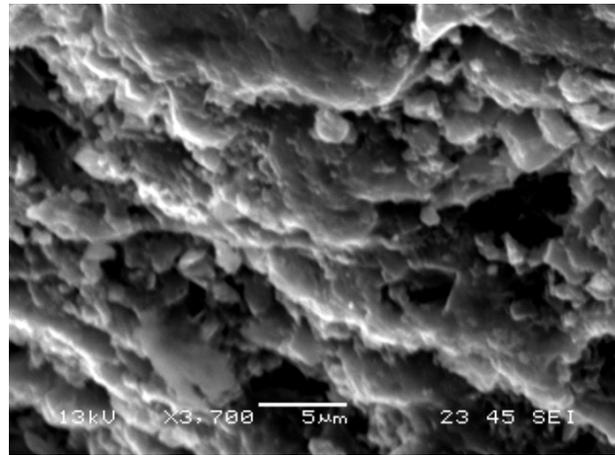
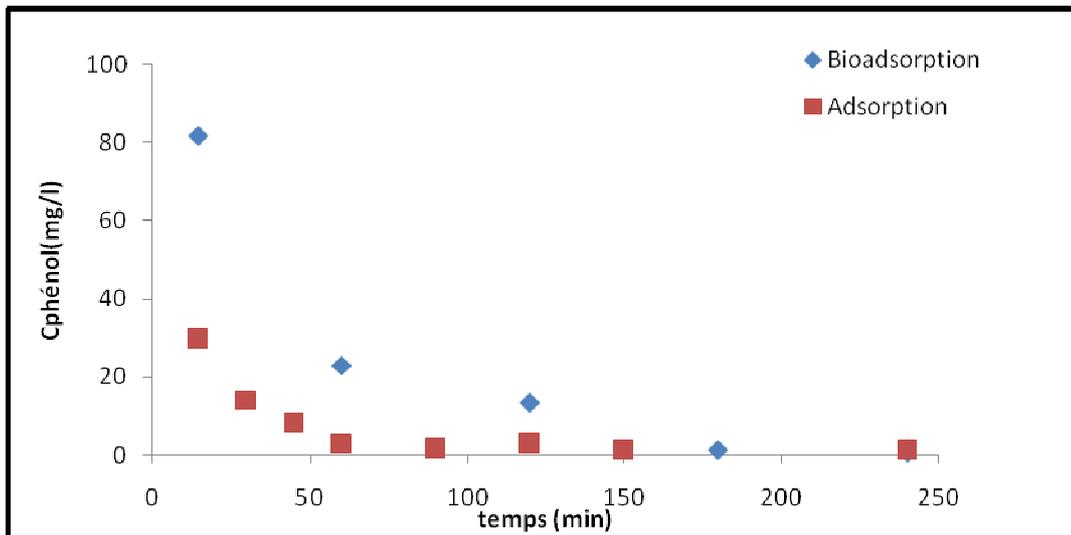


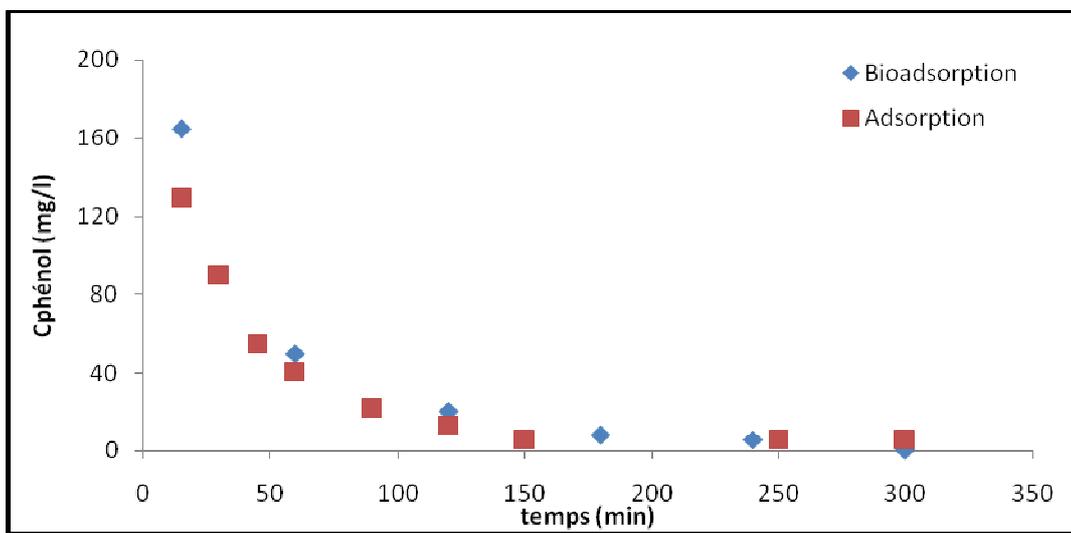
Figure V.19. MEB ($\times 3,700$). Surface du CAG après une bioadsorption

V.8. Comparaison entre l'adsorption sur CAG et la bioadsorption sur CAB du phénol.

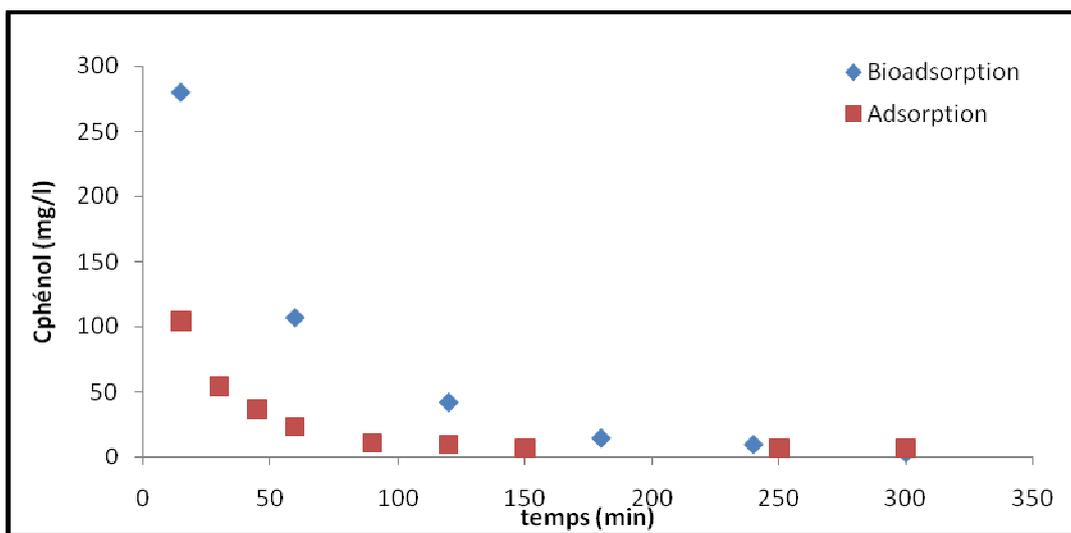
En se basant sur les résultats trouvés dans la partie adsorption, et celles de la partie bioadsorption, la figure V.20 représente les cinétiques d'élimination de phénol par les deux méthodes utilisées dans ce travail : adsorption sur CAG puis par bioadsorption sur CAB.



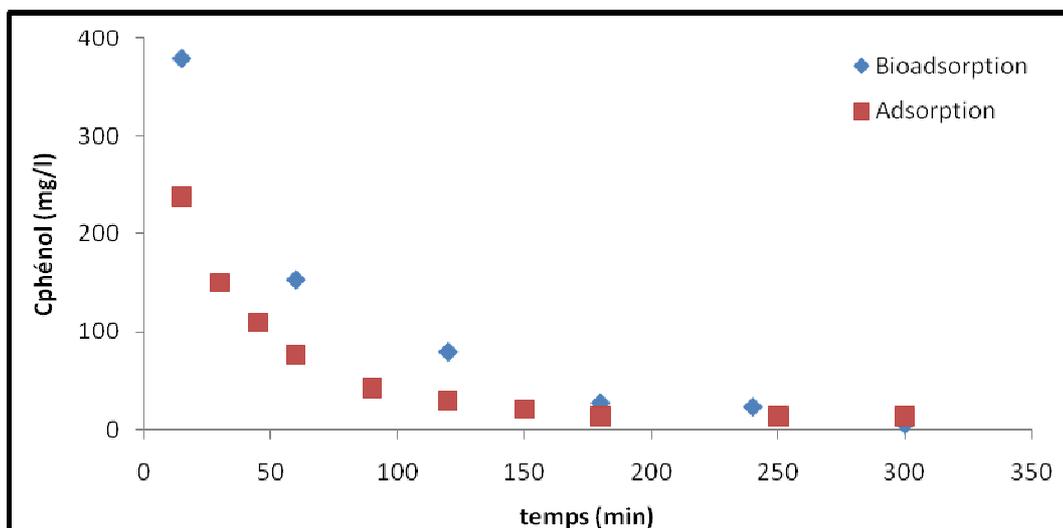
(a)



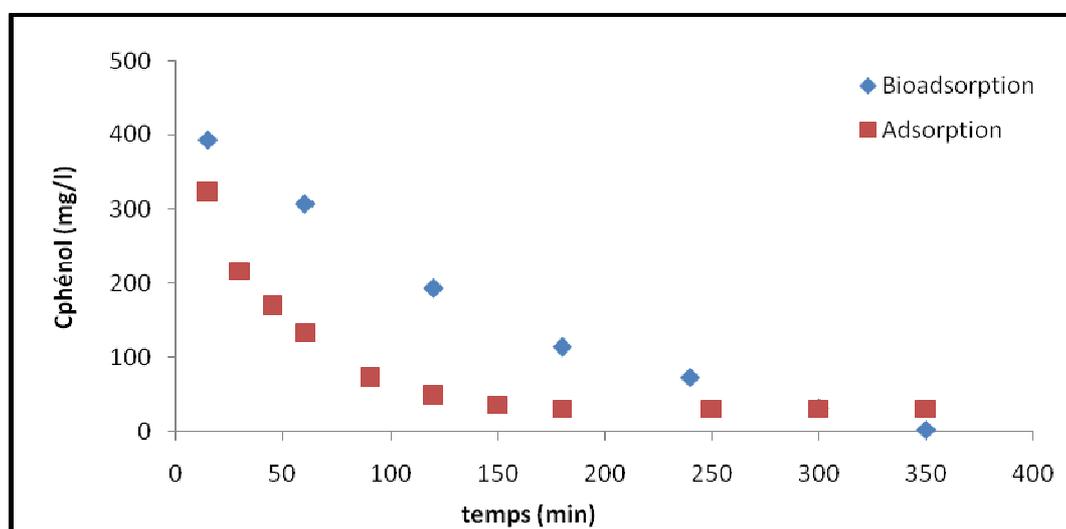
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure V.20 : Cinétique d'élimination du phénol par adsorption et bioadsorption sur CAG

Conditions : $V_{ag} = 120$ rpm, pH = 6.5 et T = 37 °C

$C_{phénol}$ (mg.L⁻¹) ((a): 100; (b): 200; (c): 300; (d): 400; (e): 500)

Ces résultats montrent que les vitesses d'élimination du phénol sont plus faibles lors de la bioadsorption. Cela est mis en évidence par les écarts qui existent entre la cinétique effectuée avec l'adsorption et la bioadsorption.

- Les résultats de biodégradation ont permis d'établir que la croissance des bactéries adaptées à 500 mg.L⁻¹, se manifeste après 5 h de réaction, la dégradation du phénol par ces bactéries adaptées s'opère après 7 h.
- Les résultats de l'adsorption des bactéries sur CAG ont montré que l'adsorption des bactéries sur le charbon actif est importante à partir de la 4^{ème} heure de mise en contact. Une saturation maximale est atteinte après 24 h de contact,

Ceci étant dit, la cinétique de biodégradation a été effectuée sur une durée de 400 min, durant laquelle ni la biodégradation des bactéries ni leur adsorption n'ont eu le temps de s'opérer de manière sensible.

Le phénol étant une source de carbone pour les bactéries, l'augmentation de la concentration doit favoriser la croissance bactérienne. Cette croissance ne peut cependant pas être considérée comme importante avant plusieurs heures de contact avec le phénol.

Ainsi, la comparaison entre les résultats obtenus pour l'adsorption seule et pour la bioadsorption révèle des écarts en faveur de l'adsorption.

- La quantité de phénol éliminée lors de l'adsorption est due à sa fixation sur le CAG.
- La quantité de phénol qui a disparu lors de la bioadsorption est plus faible pour les temps d'opération que l'adsorption. Dans ce cas, une partie de la surface du charbon est occupée par les bactéries et la biodégradation est encore faible puisque la croissance bactérienne n'a pas encore eu le temps de s'opérer.

L'amélioration de ces résultats peut se faire en favorisant la cinétique de biodégradation pour que les réactions enzymatiques prennent place dans la bioadsorption. D'un autre côté, cette croissance permettra aux bactéries d'occuper des sites sur le CAG au détriment de l'adsorption du phénol

Il est cependant clair que ces résultats méritent d'être développés et que la bioadsorption offre l'avantage de dégrader le phénol et non simplement le déplacer comme c'est le cas dans l'adsorption.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif la contribution à l'étude de l'élimination du phénol présent dans les effluents par les procédés d'adsorption et de bioadsorption. Il comporte trois volets. Le premier s'est axé sur l'adsorption du phénol sur le charbon actif granulé. Dans le deuxième volet, nous nous sommes intéressés à la biodégradation du phénol par les bactéries choisies (*Pseudomonas aeruginosa*). Le dernier volet, est la combinaison des deux procédés, appelé bioadsorption. Les résultats essentiels sont résumés comme suit :

Adsorption et désorption du phénol sur CAG

L'étude de l'influence de certains paramètres (C_i phénol, granulométrie, vitesse d'agitation, température) sur l'adsorption a permis d'identifier les conditions opératoires optimales.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que:

- La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme du pseudo-second ordre, $K_2=0,0065 \text{ (mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$.
- Les isothermes d'adsorption obéissent au modèle de Langmuir, avec $Q_m = 60,66 \text{ mg.g}^{-1}$, $k_L = 0,11 \text{ mg}^{-1}$.
- L'élévation de la température défavorise l'adsorption.
- 38% du phénol est désorbé par NaOH à 0,25N.

La biodégradation du phénol

L'étude de la biodégradation du phénol par les bactéries a permis de mettre en évidence plusieurs résultats.

- Les bactéries non adaptées au phénol dégradent lentement le phénol (48h).
- Les bactéries préalablement adaptées à 500 mg.L^{-1} , dégradent plus rapidement le phénol en solution (17h).
- La croissance bactérienne est positivement proportionnelle à la dégradation du phénol.

La bioadsorption du phénol

La dernière partie est la combinaison des deux procédés utilisés précédemment. Les résultats obtenus révèlent que, dans les conditions opératoires choisies, la quantité de phénol qui a été éliminé lors de la bioadsorption est plus faible que celle obtenue lors de l'adsorption. Une partie de la surface du charbon serait occupée par les bactéries et la biodégradation est faible, la croissance bactérienne n'ayant pas encore eu le temps de s'opérer.

L'amélioration de ces résultats peut se faire en favorisant la cinétique de biodégradation pour que les réactions enzymatiques prennent place dans la bioadsorption. Les résultats obtenus sont une contribution pour le développement du procédé de bioadsorption et méritent d'être développés.

C'est ainsi que s'ouvrent des perspectives par l'introduction de l'effet de la température, l'utilisation d'un CAG avec des rayons moyens plus élevés ainsi qu'une autre souche bactérienne avec un mode de croissance plus rapide. L'optimisation des conditions opératoires permettrait d'envisager la bioadsorption en dynamique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] <http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/phenolsd.htm>
- [2] J. Metzger, « Phénols », DVD Encyclopédie Universalis version 10 (2004).
- [3] K.Werisermel, H.J.Arpe, « Chimie organique industrielle : principaux produits de base et intermédiaire : produits d'oxydation du benzène et leurs dérivés », Masson, pp.320-321 (1981).
- [4] N. T. Ahn, Introduction à la chimie moléculaire, Ellipses (Caractéristique du phénol) (1994).
- [5] A.Pichard, « Phénol » INERIS, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, version N°2-1, INERIS-DRC-01-25590-ETSC-APi/SD, N°01dr021.doc. pp.1-40 (mai 2005).
- [6] Société Française de Chimie,<http://www.Sfc.fr/donnees/orga/cumenetexcum.htm>
- [7] C.Ouahes, « Chimie organique : sciences biomédicales et sciences de la nature », office des publications universitaires – Alger, pp.293-304 (2003).
- [8] J. Rodier et Coll, « L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : chimie, physico-chimie - microbiologie, biologie - interprétation des résultats», 8^e édition, Dunod, Paris, pp421-426 ; pp1125-1165 (2005).
- [9] Santé Canada, « Phénol », Santé de l'environnement et du milieu de travail: Liste des substances d'intérêt prioritaire – Rapport d'évaluation pour le phénol, (2004).
http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl2-lsp2/phenol/index_f.html
- [10] Ministère Fédéral Allemand de la Coopération économique et du Développement, « Catalogue des normes antipollution : volume III », Substances chimiques et groupes de substances/registre des substances, ISBN 3-528-02312-0
<http://www.gtz.de/uvp/publika/french/vol>.
- [11] Institut Scientifique de la Santé Publique, (2001)
<http://www.cdc.gov/niosh/images/issplogo.gif>.
- [12] Rapport de la Commission d'Orientation du Plan National Santé Environnement : Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnement (AFSSE) février 2004.
- [13] JORADP, Journal officiel de la république algérienne. N° 26. (Le 23 avril 2006).
- [14] A.Viala, « Eléments de toxicologie », édition Médicales Internationales, TEC & DOC, page135 (1998).
- [15] E. Koller, « Traitement des pollutions industrielles : Eau, Air, Déchets, Sols, Boues », l'usine nouvelle, Dunod, Paris, pp37-75 (2004).
- [16] M.D.Gurol, R. Vartisats, « Photolytic ozonation of phénol », Wat. Sci.Tech., Vol. 19, pp.1177-1180 (1987).

- [17] K.E.Bal, Y.Bal, A.Lallam, « Etude de la biosorption du Zinc (II) par biomasse mycélienne de type *Streptomyces Remosus Filamentose* : application au traitement des effluents industriels », 2ND Mediterranean Colloquim on Water and Environment, ENSH, pp252-253 (2002).
- [18] G.Crini, P.M.Badot « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées » pp 24 (2007).
- [19] E.Koller, Traitement des pollutions industrielles : Eau, Air, Déchets, Sols, Boues. L'usine nouvelle, Dunod, Paris. pp37-75(2004).
- [20] Y.Chergui « Etude de l'élimination du phénol dans un bioréacteur continu a culture fixe » Mémoire de Magister ENSP, 2008.
- [21] R.Desjardins, Le traitement des eaux 2^{ème} édition revue. Edition de l'école polytechnique de Montréal, (1990).
- [22] M.El Azzouzi, Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. (1999).
- [23] M.Arias, M.T.Barral, J.C.Mejuto, *J. Chemosphere*, 48, 1081–1088, (2002)
- [24] M.H.Rachidi, Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. (1994).
- [25] E.Mechrafi, Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat (2002).
- [26] M.El Madani, Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état (2004).
- [27] M.Mekaoui, Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état. (2001).
- [28] H.Montacer, Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état (1999).
- [29] Vertigo – La Revue électronique en sciences de l'environnement, Vol7no2, septembre 2006.
- [30] S.Bekouche, Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂, Université Mentouri Constantine, mémoire de Magister (2003).
- [31] L.Pussemier, *J. Revue de l'agriculture*, 31, 405-411, (1978).
- [32] J.P.Gao, J.Maguhn, P.Spitzauer, *J. Water Research*, 32, 1662-1672, (1998).
- [33] M.El m'rabet, Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, Aguadir, (2002).
- [34] J.N.Seiber, (Ed) .Ragsdale N.N. and Kuhr R. J., *Acs. Symposium series*, N °336, 80-105. (1987).
- [35] L.Bois, A.Ribes, M.Petit-Ramel, M.F.Grenier-Loustalot, *J. Chem. And Eco.*, 19, 263-

- 273, (2003)
- [36] A.Houas, M.Bakir, M.Ksibi, E.Elaloui, *J.Chim.Phys.*, 96, 497-486, (1996).
- [37] Slejko E. L. and Dekker M., Adsorption Technology; A step by step approach to process avaluation and application (Chap 2,p 37) Ed M.Dekker, New York (1985).
- [38] Monarrez I. M., Rétenion de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse doctorat, institue agronomique Paris – Grignon (2004).
- [39] Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L.E,*J. Water Research*,25,499-528,(1991).
- [40] Dipa G., Krishna G. B., *J. Applied Clay Science*, 20, 295-300, (2002).
- [41] Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., *J. African journal of science and technology*, 2, 1-7, (2001).
- [42] Demirbas A., Sari A., Isildak O., *J. hazardous Materials B*, 135, 226-231, (2006).
- [43] Giles C.H., MC Evant M., Nakhawas S.W. and Smith D. J., *J. Chem. Soc.*, 3973, (1960).
- [44] Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., *J. Chemosphere*, 48, 1081–1088, (2002).
- [45] Destriau M., Dorthe G., Ben-Aim R. Cinétique et dynamique chimique. *Editions technip Paris*, (1981).
- [46] W. Fritz, E.U. Schlunder, *Chem. Eng. Sci.* 29 (1974) 1279–1282.
- [47] C.J. Radke, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 11 (1972) 445–451.
- [48] J. Toth, *J. Colloid Interf. Sci.* 225 (2000) 378–383.
- [49] A.R. Khan, R. Atallah, A. Al-Haddad, *J. Colloid Interface Sci.* 194 (1997) 154–165.
- [50] N.J,Barrow , 1983a. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *J. Soil Sci.*, 34:733-750.
- [51] N.S.Bolan, N.J Barrow, A.M Posner, 1985.Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxydes. *J. Soil Sci.*, 36: 187-1 97.
- [52] E.Anwar « Réactivité Thermique et cinétique de dégradation du bois d’arganier application à l’élaboration de charbon actif par activation chimique à l’acide phosphorique » Thèse de Doctorat Rabat (2007).
- [53] E. Barriuso, D.A.Laird, W.C.Koskinen, R.H.Dowdry, 1994. Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:1632-1638.
- [54] M.Schiavon, E.Barriuso, J.M.Portal,F.Andreux,J.Bastide, C.Coste,A.Millet, 1990. Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les *sols*, l’une massivement (l’atrazine) et l’autre à l’état de traces (le metsulfuronméthyl), à l’aide de molécules marquées au 14C. Rapport de fin de contrat, SRETIE/MERE ni 7219, Opération 237 O1 87 40131, 75p.

- [55] A.Pacault, *Les carbones* (Masson et Cie, Paris). (1965).
- [56] R.C.Bansal, J.B.Donnet H. F.Stoeckli, “*Active Carbon*”, New-Yok: Marcel Dekker (1988).
- [57] E.A.Flood, *The Solid-Gas Interface* (Marcel Dekker INC, New-Yok). (1967).
- [58] L.Meljac, « Etude d’un procédé d’imprégnation de fibres de carbone activées Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d’hydrogène » Thèse de Doctorat de Université Jean Monnet de Saint Etienne, 2004.
- [59] T.Wigmans ; *Carbon*, 27, 13, (1989).
- [60] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969)
- [61] J.De Laat , Contribution à l’étude du mode de l’élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d’adsorption et de biodégradation. Université de Poitiers, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, (1988).
- [62] S.Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, 1898, Band 24, No. 4, p. 1-39.
- [63] F.Al Mardini « Etude de l’adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles » Thèse de Doctorat L’Université de Poitiers 2008.
- [64] A.Nuhoglu, B. Yalcin, Modeling of phenol removal in a batch reactor, *Process Biochem.* 40 (2005) 1233–1239.
- [65] R.D.Yang, A.E.Humphrey, Dynamic and steady studies of phenol biodegradation in pure and mixed culture, *Biotechnology Bioeng.* 17 (1975) 1211-1235.
- [66] 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.
- [67] H.Muftah, A.Shaheen, S.Makhlouf, Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 720–725.
- [68] M.Abouseoud, R.Maachi, « Biodégradation du phénol par cellules de *Pseudomonas* SP libres et immobilisées dans l’alginate de calcium », 3^{ème} congrès Algérien de génie des procédés, pp.324-334 (2001).
- [69] J.Radnoti De Liphay et all, « Utilization of phenoxyacetic acid, by strains using either the ortho or meta cleavage of catechol during phenol degradation, after conjugal transfer of *tfdA*, the gene encoding a 2,4-dichlorophenoxyacetic acid/2-oxoglutarate dioxygenase », *Appl Microbiol. Biotechnol*, vol.51, pp.207-214 (1999).
- [70] O.Ali, « Etude de l’influence des paramètres opératoires sur la dégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* en fermenteur », mémoire de magister, ENP-Alger, pp.24-25 (2005).
- [71] A.Benahamed Djilali, « Biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé dans l’alginate de calcium », mémoire de magister, ENPAlger, pp.8-11 (2005).

- [72] A.Frappier « Microbiologie de l'environnement », Université du Québec, INRS - institut; www.iaf.inrs.ca/gmre/.
- [73] P.Juteau et all, « *Cryptanaerobacter phenolicus* gen. nov., sp. nov., an anaerobic bacterium transforming phenol to benzoate via 4-hydroxybenzoate », *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 55(1), pp.245-250 (2005).
- [74] J.Letowski et all, « Separation of a phenol carboxylating organism from a two member, strict anaerobic co-culture », *Can. J. Microbiol.* 47, pp.373-381 (2001).
- [75] S.Breinig, E. Schiltz, G. Fuchs, Genes Involved in Anaerobic Metabolism of Phenol in the Bacterium *Thauera aromatic*, *J. Bacteriol.* 182 (2000) 5849–5863.
- [76] C.Delarras, Surveillance sanitaire et microbiologique des eaux pp106-108 (2003).
- [77] Janice Haney Carr, Centers for Disease Control and Prevention, part of the United States Department of Health and Human Services <http://phil.cdc.gov/phil/detail.asp?id=232;>
- [78] G.Soberon-Chavez, F.Lepine,E.Deziel,« Production of rhamnolipids by *Pseudomonas aeruginosa* », *Appl Microbiol. Biotechnol.* 68(6):718-25 (2005).
- [79] A.Namane,«Adsorption Biodégradation du phenol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilise sur du charbon actif en grains».Thèse de doctorat ENP Alger, pp 63-66 (2006).
- [80] A.Filloux, « Biofilm : mise en place et organisation d'une communauté bactérienne», éditeurs: Société de la revue médecine/sciences et Éditions EDK.<http://www.erudit.org> ; <http://medecine-sciences.com>.
- [81] J.C.Boeglin, « Traitement biologique des eaux résiduaires », *Techniques de l'ingénieur*, J 3 942 ; pp.1-18 (1998).
- [82] Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement (Lbe), INRA, Narbonne, «Biofilms et flocs en réacteur : Les biofilms dans les réacteurs » <http://www.monpellier.inra.fr/narbonne/francais/objetsthematique>.
- [83] L.M.Prescott, J.P.Harley,D.A.Klein, « Microbiologie », 2e édition française, éditions De Boeck Université, pp.112-135 (2003).
- [84] M.Chevrou, A. Roudiere, « Les biofilms », ENSC de Rennes, Projet binomé, option méthodologies d'analyses EI3, pp.4-5 (2004).
- [85] F.Edeline, « L'épuration biologique des eaux résiduaires : théorie et technologie», éditions CEBEDOC, pp.89-95 (1980).
- [86] W.J.Masschelein, « Processus unitaires du traitement de l'eau potable » Cebedoc Editeur, pp.9-15 (1997).
- [87] K.E.Bal, Y.Bal, A.Lallam, « Etude de la biosorption du Zinc (II) par biomasse mycélienne de type *Streptomyces Remosus* Filamenteuse : application au traitement des effluents industriels », 2ND Mediterranean Colloquim on Water and Environment, ENSH, pp252-253 (2002).

- [88] J.F.Blais, S.Dufresne & G.Mercier, « Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels », Rev. Sci. Eau 12 (4) : 687-711 (2000).
- [89] A.E. Perotti, C.A. Rodman, Factors involved with the biological regeneration of activated carbon, AICHe Symposium Series 70 (1974) 317-325.
- [90] 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.
- [91] W.Ying, W.J. Weber « Bio-physiochemical: adsorption model systems wastewater treatment », J.WPCF.51 (11) (1979), 1661-1677.
- [92] Kindzierski et Coll, « Activated carbon and synthetic resins as support material for methanogenic phenol-degrading consortia », Water and Environmental Research, (1992), 64(6), 766-777.
- [93] H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system. J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1664-1676.
- [94] O. Ali, Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la dégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* en fermenteur, Thèse de Magister (2005) ENP.
- [95] W.J.Jr.Weber, J.Morris. J.Sanit.Eng.Div.(89),31-59 (1963).
- [96] C. Manole Creanga « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) » Thèse Docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse 2007.
- [97] M.H.El-Naas, S.A.Al-Muhtaseb, S.Makhlouf « Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinylalcohol (PVA) gel » Journal of Hazardous Materials 164 720-725 (2009).
- [98] M.L.Zhou « Modélisation de l'adsorption sur charbon actif » Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, N° d'ordre 724 (1992) ;
- [99] I.Polaert, A.M.Wilhelm, H.Delmas, Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption-oxidation process on activated carbon, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1585-1590 (2002).
- [100] E.Costa, G.Calleja, L.Marijuan, Comparative adsorption of phenol, p-nitrophenol and p-hydroxybenzoic acid on activated carbon, *Adsorp. Sci. Technol.*, 5, 213-229 (1989).
- [101] R. Liu Zhi, M. Zhou Li, P. Wei, K. Zeng, C. Wen, H. Lan, , Competitive adsorption of heavy metal ions on peat, journal of China university of mining & technology, Ed. Elsevier, pp 255-260 (2008), China.
- [102] M. Shirvani, H. Shariatmadari, M. Kalbasi, F. Nourbakhsh, B. Najafi, Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics, journal of colloids and surfaces, Ed. Elsevier, pp 182-190 (2006) Iran.
- [103] S. Khare, K.Pondy, R.M. Srivastara, N.N.Singh, J. Env. Technol., 9, 1163-1172, (1988).
- [104] V.H. Edwards, The influence of high substrate concentration on microbial kinetics. Biotechnol. Bioeng. 12 (1970) 679- 712.

- [105] P.J. Alsop, Y. Chisti, M.M. Young, G.R. Sullivan, Dynamics of phenol degradation by *Pseudomonas puttida*, *Biotechnol. Bioeng.* 41 (1993) 575-580. .
- [106] K.Kutics, M. Suzuki, Attachment and growth of biomass on surface-modified activated carbon filters. *Water Sci.Technol*, 26, 665 (1992).
- [107] W.B Kindzierski, M.R Gray,P.M Fedorak, S.E Hrudey “ Activated carbon and synthetic resins as support materiel for methanogenic phenol degrading consortia – comparison of surface characteristics and initial colonization” *Water Environment Research* 64(6) 7666-775. (1992).
- [108] De Laat « Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grains : interactions entre les processus d'adsorption et de biodégradation ». Thèse de Docteur d'Etat, Université de Poitiers, N° d'ordre : 485.

Annexe I

1. Caractéristiques du charbon actif

L'adsorbant utilisé est le charbon actif de type KEMISORB 530 GR, sous la forme de particule.

Principales caractéristiques de charbon actif.

Humidité	4,21%
% de cendre	5,25%
Densité réelle	1,59 g/cm ³
Densité apparente	0,5 g/cm ³
V.P.T	1,38 cm ³ /g
Surface spécifique	1183 m ² /g
Indice d'iode	1441 mg/g

2. Réactifs de dosage du phénol :

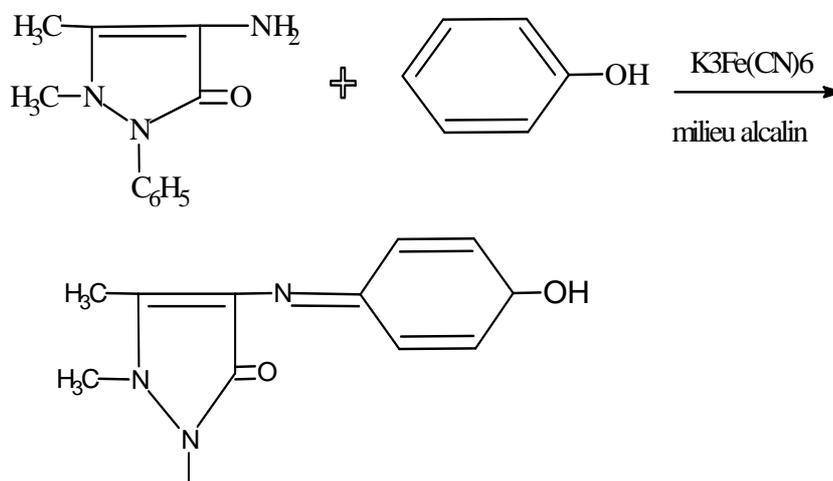
- Solution d' amino-4-antipyrine à 2%.
- Solution de ferricyanure de potassium à 8%.
- Solution tampon à pH = 10.

(Dissoudre 6,76g de NH₄Cl dans 57,2mL de NH₄OH, et compléter à 100mL avec de l'eau.

3. Dosage du phénol

Le phénol a été quantifié par méthode colorimétrique basée sur la condensation du 4-amino-antipyrène avec le phénol en présence d'un agent oxydant ferricyanure de potassium dans un milieu alcalin pour donner un complexe de couleur rouge, intensité de cette dernière dépend de la concentration du phénol NF (T 90-204), cette méthode à une limite de détection du phénol de 5 mg/l

La réaction est la suivante :

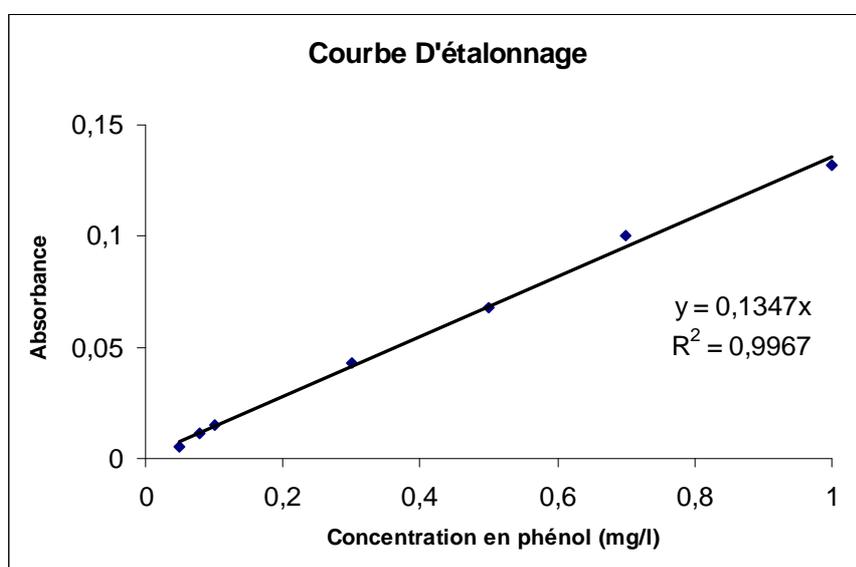


4. Courbe d'étalonnage du phénol

Selon la norme NF NF (T90-204)₂ basée sur la réaction entre le phénol et le 4-amino-antipyrine en présence de ferrocyanure à 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 :

$$Abs = 0.1347 \times C$$



Annexe II

1. Courbe d'étalonnage de la matière sèche

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, la relation donnant la matière sèche en fonction de la densité optique est :

$$B = 434,8 \text{ DO (mg/l)}.$$

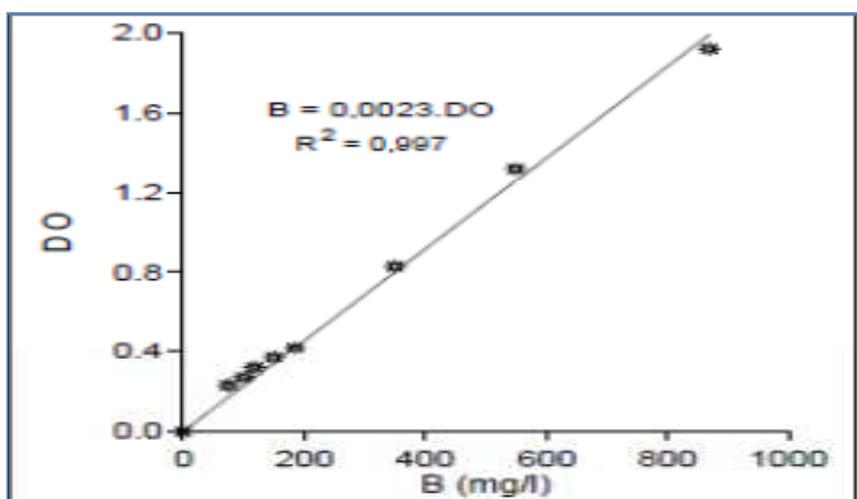


Figure : courbe d'étalonnage de la biomasse à 600 nm

2. Suivi de l'adaptation bactérienne

Dégradation bactérienne du phénol (C=100 mg/l) solution de 100 ml du MM, bactéries non adaptées.

Temps (h)	Abs	C _{réelle}	DO à 600nm
18	17,961	129,2	
21	20,961	129,2	0,265
24	23,961	111,4	0,26
25	24,961	95,0	0,25
68	67,961	14,8	0,334

Dégradation bactérienne du phénol (C=200mg/l) solution de 100 ml du MM, bactéries adaptées à 100 mg/l.

Temps (h)	Abs	C _{réelle}	DO à 600nm
0,5	0,461	218,3	
5,5	5,461	206,4	
27	26,961	142,5	0,254
47	46,961	14,8	0,43
49	48,961	8,9	

Dégradation bactérienne du phénol (C=300mg/l) solution de 100 ml du MM, bactéries adaptées à 200 mg/l.

Temps (h)	Abs	C _{réelle}	DO à 600nm
22	21,961	176,7	0,375
27	26,961	158,9	
29	28,961	142,5	0,408
46,5	46,461	18,6	0,611
48	47,961	15,2	0,628
50,5	50,461	8,5	0,628

Dégradation bactérienne du phénol (C=400mg/l) solution de 100 ml du MM, bactéries adaptées à 300 mg/l.

Temps (h)	Abs	C _{réelle}	DO à 600nm
0,5	0,461	356,3	0,115
24	23,961	319,2	0,284
42,5	42,461	157,4	0,577
47,5	47,461	130,7	0,59
48	47,961	185,6	0,59
64	63,961	40,8	0,692
64	63,961	26,7	0,692

Dégradation bactérienne du phénol (C=500 mg/l) solution de 100 ml du MM, bactéries adaptées à 400 mg/l.

Temps (h)	Abs	C _{réelle}	DO à 600nm
4,5	4,461	567,9	0,124
22,5	22,461	586,5	0,204
29,5	29,461	541,9	0,214
46	45,961	441,7	0,292
50,5	50,461	389,8	0,316
53	52,961	378,6	0,351
70,5	70,461	219,0	0,496
74	73,961	204,2	0,486