



الجامعة الوطنية للتكنولوجيا
Ecole Nationale Polytechnique



الجامعة الوطنية للتكنولوجيا
Ecole Nationale Polytechnique

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département du Génie de l'Environnement**

Pour l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'Etat en génie de l'environnement

Thème :

**Contribution à l'étude d'une biosorption d'un polluant
organique sur charbon actif en batch.**

Elaboré par : Mr. Mohamed Sofiane REMATI

Présidente du jury : Madame A.HELLAL E.N.P.

Directrice de thèse : Madame S.ZEBOUDJ E.N.P.

Examinatrice : Madame O.HAOUCHINE E.N.P.

**Année Universitaire
2009– 2010**

ENP- 10 avenue Hacen Badi – El Harrach - ALGER

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تقديم مساهمة لدراسة إزالة الفينول من الماء عن طريق البيو إمتزاز ، بسودو مونا زاريو جينوزا

دراسة تأثير حجم الحبيبات، سرعة التدوير و التركيز الابتدائي للفينول

تقديم مقارنة رياضية لمعرفة نسبة إمتزاز و بيو تحليله أثناء البيو إمتزاز

كلمات مفاتيح: البيو إمتزاز، الإمتزاز ، البيو تحليل، الفينول ، الفحم المنشط، الفحم المنشط البيولوجي

Résumé :

Le but de ce travail est d'apporter une contribution à l'étude de l'élimination du phénol dans l'eau par la biosorption avec *Pseudomonas aeruginosa*

L'effet de la granulométrie, de la vitesse d'agitation, et de la concentration initiale du phénol sont étudiés.

Une approche mathématique a été établie pour connaître le rapport du phénol adsorbé par rapport au phénol biodégradé lors d'une biosorption.

Mots clés: Biosorption, adsorption classique, bio dégradation, désorption, phénol, *Pseudomonas aeruginosa*, charbon actif en grain, charbon actif biologique

Abstract:

The aim of this work is to bring a contribution to the study of elimination of phenol in water by the biosorption with *Pseudomonas aeruginosa*

The effect of granule size, shake speed and phenol initial concentration was studied

A mathematical approach was established to know the ratio of adsorbed and biodegraded phenol during a biosorption

Key words: Biosorption, adsorption, biodegradation, desorption, phenol, *Pseudomonas aeruginosa*, granular activated carbon, biological activated carbon

REMERCIEMENTS

A Dieu, pour le courage et la volonté sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir le jour.

A mes très chers parents, qui m'ont couvert d'amour et d'affections, qui n'ont ménagé aucun effort pour me voir réussir, et tous les propos que j'utiliserai pour les remercier ne pourront leur restituer les sacrifices, l'éducation et l'attention pour faire de moi l'homme que je suis.

Mes vifs remerciements s'adressent à Ma promotrice Madame S.ZEBBOUDJ qui a bien voulu m'encadrer dans ce mémoire et surtout pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, ainsi que pour sa disponibilité dans tous les instants et ses nombreux et précieux conseils, malgré ses engagements administratifs en sa qualité de directrice du département.

Mes respects et ma gratitude à Madame A.HALLAL qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance, tout en me faisant don d'inestimables conseils pendant mon travail.

Je suis très reconnaissant à Madame O.HAOUCHINE membre du jury, pour l'honneur qu'elle a fait à ce travail en acceptant de l'examiner et de participer au jury.

Je tiens également à adresser mes remerciements à Monsieur M.BENBRAIKA, pour l'appui mental qu'il m'a apporté au cours de l'élaboration de ce travail, mais aussi pour m'avoir considéré comme son fils.

Je tiens à remercier toute l'équipe du laboratoire de Génie de l'Environnement, pour l'ambiance de travail, les conseils, le soutien et l'amitié, mais surtout à Mademoiselle D.HANK que je considère comme une grande sœur.

A tous ceux et celles qui ont, de près ou de loin, participé à la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

Sommaire

Remerciements

INTRODUCTION	1
---------------------------	---

I. Recherche bibliographique

Partie A. Adsorption sur charbon actif	2
---	---

1. L'adsorption : approche qualitative	2
---	---

1.1. Définition générale de l'adsorption	2
--	---

1.2. L'adsorbant : structure poreuse et surface spécifique.....	2
---	---

1.3. Les différents processus de transport dans les adsorbants	5
--	---

1.4. L'adsorption sur charbon actif.....	6
--	---

1.4.1. Préparation du charbon actif.....	6
--	---

1.4.2. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption.....	8
--	---

1.4.3. Structure chimique à la surface du charbon actif	9
---	---

1.5. Adsorption du phénol sur charbon actif.....	12
--	----

a. Nature des interactions mises en jeu	12
---	----

b. Adsorption irréversible du phénol	14
--	----

c. Influence du <i>pH</i> sur l'adsorption du phénol.....	14
---	----

d. Influence de la température sur l'adsorption du phénol.....	15
--	----

2. L'adsorption : approche quantitative	15
--	----

2.1. Isotherme d'adsorption en batch.....	15
---	----

2.1.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	15
---	----

2.1.2. Modèles mathématiques en corps pur	16
---	----

Partie B. La biosorption	19
---------------------------------------	----

1 .Dynamique de la biosorption.....	19
-------------------------------------	----

1.1 Mécanisme épuratoire	20
--------------------------------	----

1.2 Les cultures fixées :.....	21
--------------------------------	----

2 .Résultats des principaux travaux antérieurs effectués sur la biosorption	23
---	----

3 .Besoins nutritifs et facteurs physico-chimiques de croissance.....	24
---	----

3.1 Les besoins nutritifs.	24
---------------------------------	----

3.2 Facteurs physico-chimiques de croissance.	24
--	----

3-3 La croissance bactérienne.	25
-------------------------------------	----

3.4 Paramètres de croissance.	26
------------------------------------	----

Sommaire

3.5 La courbe de croissance.....	27
4 .Biomasse sélectionnée : <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	28
4-1 Etude bactériologique	28
4-2 Processus de la biodégradation du phénol.	29
II Systèmes étudiés et Méthodes de dosage	
1 .Systèmes étudiés	31
1.1. Le polluant : le phénol	31
1.2. Le charbon actif	32
1.3. Le micro-organisme.....	33
2 .Méthodes de dosage.....	35
4. méthodologie expérimentale	36
III Résultats et commentaires	
1 .Granulométrie du charbon actif.....	36
2 .Adsorption sur charbon actif	40
3 .Désorption du phénol	46
4 .Biosorption du phénol	48
CONCLUSION	51
Références bibliographiques	
Les annexes	
Liste des tableaux	
Liste des figures	

INTRODUCTION

Parmi toute la panoplie de polluants organiques rejetés dans l'environnement, les composés phénoliques sont un exemple intéressant. Ces composés peuvent être éliminés par différentes méthodes, entre autres l'adsorption et la biodégradation, ou une combinaison des deux, on parle à ce moment là de la **biosorption** qui n'est alors qu'une adsorption couplée à une biodégradation.

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer le rôle d'une activité microbologique dans l'élimination de substrats sur charbon actif (hydrolyse par le biais de d'exo-enzymes, dégradation directe en surface par les micro-organismes ...).

Bien que l'activité microbologique qui se développe à la surface du charbon actif soit considérée comme bénéfique au cours de l'élimination de composés organiques et conduit à des performances accrues du charbon actif à long terme, peu d'informations sont disponibles concernant une éventuelle interférence de cette biomasse sur le phénomène d'adsorption à cause d'un blocage de la porosité du charbon.

C'est dans cette optique que notre travail intervient sous forme d'une contribution à l'étude de la biosorption d'un polluant organique, l'objectif étant d'accéder à une estimation du pourcentage de la biodégradation et de l'adsorption, afin d'apporter une explication des phénomènes intervenant à la surface du charbon actif.

Pour ce, la démarche expérimentale est la suivante :

- Essais d'adsorption du phénol sur charbon actif en batch en faisant varier trois paramètres : la dimensions des grains, la vitesse d'agitation et la concentration du polluant.
- Essais de désorption du phénol sur charbon actif dans le but d'accéder à la quantité adsorbée lors des essais de biosorption.
- Essais de biosorption sur charbon biologique.

PARTIE A : Adsorption sur charbon actif

1. L'adsorption: approche qualitative

1.1. Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

1.2 L'adsorbant : structure poreuse est surface spécifique

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

Micropores, mesopores et macropores

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) [1] et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles, c'est résumé dans le **Tableau I-1**.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (**Tableau I-1**). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau I-1. Répartition des pores d'un adsorbant [1]

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

La surface spécifique des adsorbants :

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (**Figure I1**).

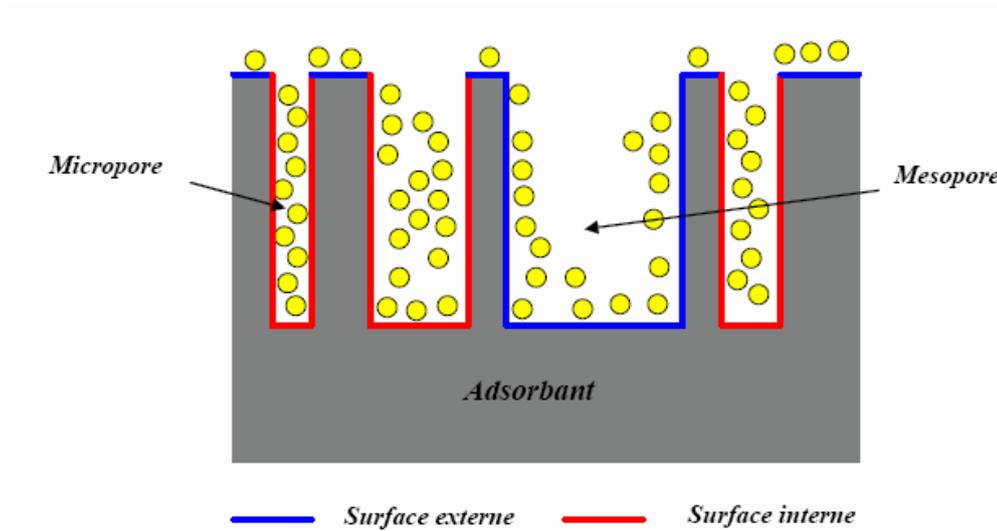


Figure I.1. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ environ.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T. (Gregg et Sing, 1982). [2]

1.3. Les différents processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (**Figure 1.2**).

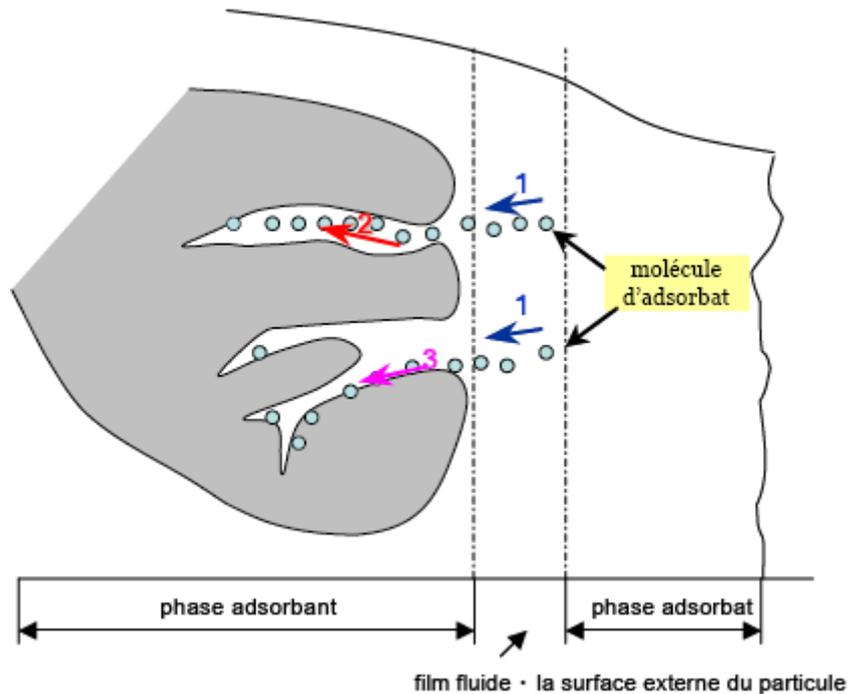


Figure 1.2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain :
1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ;

Les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion qui regroupent plusieurs phénomènes de migration :

- diffusion moléculaire.
- diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores).
- écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges.

3. Diffusion de surface

Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux.

1.4. L'adsorption sur charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés et activés.

1.4.1. Préparation du charbon actif

a. Choix du matériau d'origine

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe... La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café [3] ou de la pyrolyse de boues activées [4] L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [5]

b. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation.

c. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO_2 , l'air ou des mélanges de ces gaz.

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. La matière première est généralement le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la répartition poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape.

d. Les différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres.

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μ avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, la vitesse d'adsorption est très rapide .

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques et prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau.

Depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre [6]

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires : imprégnation de substituant variés à des fins catalytiques [7], recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores [8] ou mise en œuvre sous forme de tissus [9].

1.4.2. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption

Dans le cas des charbons actifs, nous considérons que l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface). Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Une modification de la granulométrie du charbon (par broyage par exemple) va augmenter la cinétique effective de l'adsorption : l'accès au cœur du charbon est plus rapide puisque le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible. Le broyage n'a par contre pas affecté la surface spécifique du charbon : la capacité d'adsorption reste la même

([10] ; [11]). La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses.

1.4.3. Structure chimique à la surface du charbon actif

a. Microstructure du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (**Figure I.3**). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatique se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés Pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (**Figure I.4**)

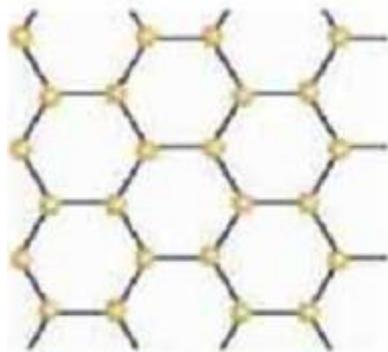


Figure I.3 : une feuille de graphène

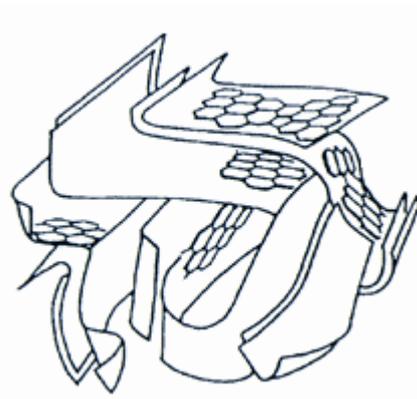


Figure I.4. Représentation schématique des microstructures du charbon actif
[12]

b. Les fonctions de surfaces

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant. Ces fonctions sont principalement des groupements oxygènes, mais l'activation peut aussi former des groupements azotes, soufres ou halogènes. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution. Comme le montre la Figure 1-5, le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsqu'est pris en compte le *PH* de la solution aqueuse de polluant [13]

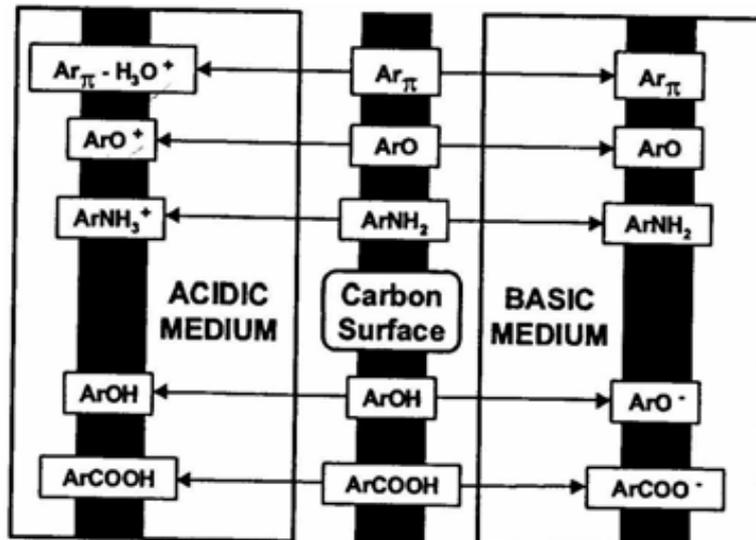


Figure I.5. Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif [14]

Notons que la quantité d'oxygène dissous disponible en solution complexifie encore plus la nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption [15].

b.1 Caractère acide d'un charbon actif

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles ([12]; [16]). Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface minuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [17-23]

b.2 Caractère basique d'un charbon actif

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygènes de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de

Lewis en acceptant des protons [6] D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde (O_2^-). Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques [24]

1.5. Adsorption du phénol sur charbon actif

a. Nature des interactions mises en jeu

La plupart des auteurs considèrent que l'adsorption du phénol se fait « à plat » sur les couches de graphène. Seuls quelques auteurs proposent un mécanisme différent à forte concentration, avec une orientation verticale des molécules par des interactions latérales entre les molécules de phénol [25]. La nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption sur charbon actif a été l'objet de nombreuses études. Globalement, trois mécanismes ont été proposés pour expliquer l'adsorption du phénol sur charbon actif : les interactions dites π - π , la formation d'un complexe donneur-accepteur et l'effet de solvant

a.1. Interactions « π - π »

Ces interactions dites dispersives ont lieu entre les électrons π du noyau aromatique (déficient en électrons) et les électrons π en surface du charbon actif (riche en électrons). Les groupements en surface du charbon vont directement avoir une action sur ce type d'interaction, car leur présence va avoir tendance à délocaliser les électrons π des molécules de graphène. Un groupement donneur d'électrons concentre les électrons π du graphène le rendant plus réactif ; par contre un groupement attracteur désactive le système π du graphène. Certains auteurs pensent que ce mécanisme est favorisé dans les micropores de petites dimensions [25]. Compte tenu de la nature des interactions, ce mécanisme est réversible.

Il est reconnu que la présence des groupements carboxyliques et hydroxyles inhibe l'adsorption du phénol [17-26] ; Ce sont les interactions π - π qui sont affectées. La présence de ces groupements attracteurs d'électrons a tendance à attirer les électrons du système π du charbon : il devient moins concentré en électrons, les interactions π - π sont moins fortes [27]. Le même phénomène se retrouve suite à l'oxydation d'un

charbon actif : sa capacité d'adsorption en phénol diminue. Les fonctions carbonyles sont oxydées en fonctions carboxyliques qui ne favorisent pas l'adsorption ([27]; [22])

a.2 Formation d'un complexe donneur – accepteur

Mattson et collaborateur [28] ont développé une théorie selon laquelle l'adsorption du phénol serait due aussi à la formation d'un complexe donneur - accepteur. Le noyau aromatique du phénol, déficitaire en électrons, forme un complexe donneur - accepteur avec le groupement carbonyle C=O présent à la surface du charbon actif. L'oxygène est dans ce mécanisme donneur de paires d'électrons. La liaison formée est partiellement covalente (moins de 10%) et partiellement de nature Coulombienne. Les énergies de liaison sont faibles (entre 10 et 60 kJ.mol⁻¹) : en théorie, ce type de liaison est réversible. Ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi la présence de fonctions carbonyles sur un charbon favorise l'adsorption alors que les groupements de type carboxyliques et hydroxyles ont tendance à la diminuer. Dans ce mécanisme, seuls les groupements carbonyles peuvent former un complexe donneur-accepteur. L'effet néfaste des groupements fortement acides n'intervient que dans le mécanisme d'interaction π - π décrit précédemment [28]. Ce second mécanisme se produit dans les micropores de plus grande dimension [25].

a.3 Effet de solvant

Un autre mécanisme jusqu'à aujourd'hui négligé est l'effet de solvant. D'après certains auteurs l'influence de l'eau serait même prépondérante dans le mécanisme d'adsorption du phénol en solution aqueuse [6]; [26] L'effet de solvant concerne des interactions de nature électrostatique entre les fonctions carboxyliques acides situées sur le charbon et les molécules d'eau formant ainsi des liaisons hydrogène. Les molécules d'eau sont elles aussi adsorbées, certains sites ne sont plus accessibles au phénol [29] cité par [30]; [25] . Certains auteurs précisent que la nature des interactions est la même pour l'eau et le phénol : une liaison hydrogène entre le proton de chacune de ces molécules et l'oxygène de la fonction acide sur le charbon (Garcia-Araya, 2002).

Cette compétition entre l'eau et le phénol a été mise en évidence par [6] Cet auteur a étudié l'adsorption du phénol dans du cyclohexane pour deux charbons ne différant

que par leurs fonctions acides. Contrairement au cas de solutions aqueuses, la quantité de phénol adsorbée sur le charbon le plus acide est plus élevée.

b. Adsorption irréversible du phénol

Une partie du phénol adsorbée sur charbon actif ne peut être désorbée ni avec l'eau ni par traitement à des températures supérieures à 800°C [27]; [28] ; [31] ; [32]. [33] ont montré que le phénol est en partie polymérisé par une réaction radicalaire.

Les produits de réaction d'oxydation du phénol par une réaction appelée couplage oxydant en présence d'oxygène libre dissous sont habituellement des dimères et polymères. Ce phénomène est confirmé par [25] [15], cité par [34], qui montrent une diminution de l'adsorption irréversible dans les solutions aqueuses sans oxygène dissous. L'adsorption irréversible du phénol ne peut pas être éliminée par régénération thermique sous atmosphère inerte : au cours de ce traitement, d'autres polymères se forment réduisant ainsi la capacité d'adsorption du phénol [6]

b. Influence du pH sur l'adsorption du phénol

Selon le pH , le phénol peut prendre deux formes : sa forme initiale non chargée et une forme anionique appelée phénolate. Pour un charbon donné, la nature des interactions et la capacité d'adsorption vont être modifiées en fonction de la valeur du pH . Snoeyink, V.L. et ses collaborateurs ont montré que les quantités de phénol adsorbées diminuent si l'adsorption se fait à pH supérieur au pKa (9,89) ou à pH très faible. Pour un $pH > pKa$, le phénol prend la forme phénolate chargé négativement. La répulsion entre la couche de la surface du charbon actif (voir Figure I-5) et l'anion entraîne une diminution de l'adsorption. Dans ce cas, les interactions de type électrostatique prennent une importance particulière [35], cité par [30]. En milieu très acide, les protons s'adsorbent sur les sites carbonyles rivalisant ainsi avec le phénol [36], cité par Dabrowski.A.

d. Influence de la température sur l'adsorption du phénol

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Dans le cas du Phénol, la capacité d'adsorption se réduit de 20% quand on passe de 25°C à 100°C [37]: La température affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Comme l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Dans le cas du phénol et de ses dérivés substitués, il peut exister le phénomène contraire. Une première explication serait l'influence de la taille des pores. Une fraction importante des micropores a la même taille que la molécule qui ne peut pénétrer dans ces pores que sous certaines conditions de température [38], cité par [39]. Une autre explication serait l'effet favorable de la température sur l'adsorption irréversible de ces molécules adsorbées [40] cité par [39]

2. L'adsorption : approche quantitative

2.1. Isotherme d'adsorption en batch

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

2.1.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q (exprimée en mol par kg d'adsorbant ou g.g^{-1}) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mol.m^{-3}) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m_{\text{adsorbant}}} \text{ (mol.kg}^{-1}\text{ adsorbant)}$$

Où C_0 est la concentration initiale de la solution (mol.m^3) ;

$m_{\text{adsorbant}}$ – la masse initiale d'adsorbant (kg) ;

V– le volume de solution (m^3) ;

2.1.2. Modèles mathématiques en corps pur

a. modèle de Langmuir

La théorie proposée par [41] repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place [42] Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

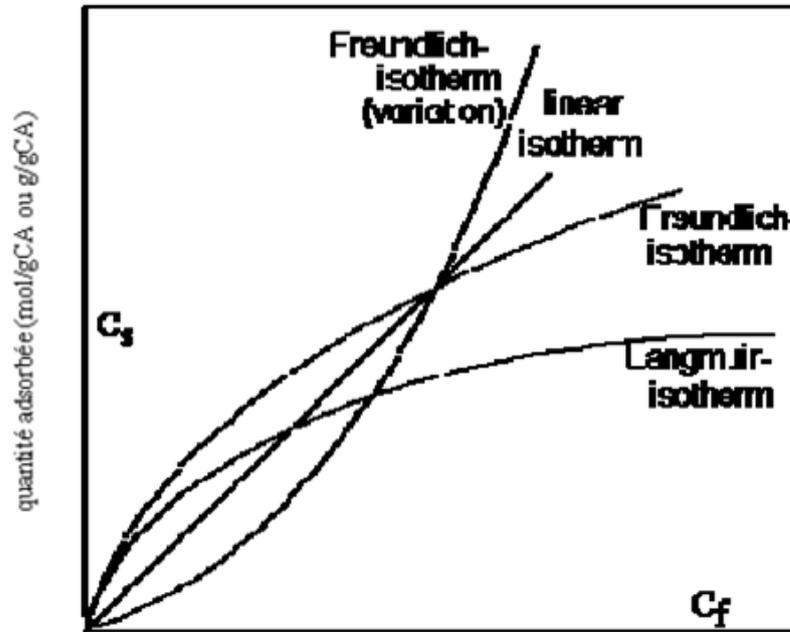
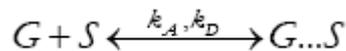


Figure I-6. Allure des isothermes les plus connues [6]

C_s – concentration d’adsorbat en phase solide ;

C_f – concentration d’adsorbat en phase fluide ;

La mise en place de l’équation suit le raisonnement suivant : l’adsorption d’une molécule gazeuse G sur une surface S est un équilibre d’adsorption et de désorption. Cet équilibre s’exprime sous la forme :



Où k_A et k_D sont les constantes de vitesse d’adsorption et de désorption respectivement ;

A l’équilibre , si θ_e est le taux de recouvrement ou d’occupation des sites (q_e / q_{max}), q_e la quantité adsorbée par unité de masse d’adsorbant et p_e la pression , la quantité adsorbée par unité de temps est k_A · p_e · (1 - θ_e) et la quantité désorbée est k_D · θ_e. On obtient :

$$k_A \cdot p_e \cdot (1 - \theta_e) = k_D \cdot \theta_e \quad \text{ou} \quad \theta_e = \frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{k_A \cdot p_e}{k_D + k_A \cdot p_e}$$

La constante d’équilibre de la réaction (ou constante d’adsorption) étant définie par

K ; nous avons donc :

$$\theta_e = \frac{K_L \cdot p_e}{1 + K_L \cdot p_e}$$

Où q_{\max} est la quantité maximale adsorbée ($\theta_e = 1$)

Pour l'adsorption des molécules en solution, la pression p_e est remplacée par la concentration à l'équilibre C_e , l'équation devient :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Où q_{\max} est la quantité d'adsorption maximale ($\text{mol.kg}^{-1}_{\text{adsorbant}}$)

K_L – la constante d'équilibre d'adsorption (K_L dépendant de la température) dite constante de Langmuir ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)

Si l'équation de l'isotherme Langmuir permet de représenter assez fréquemment l'équilibre d'adsorption, notons qu'elle a une signification limitée pour l'interprétation des données d'adsorption en phase aqueuse.

b. modèle de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de [43] qui ne repose sur aucune théorie particulière :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n$$

où K_F et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque molécule et pour chaque température.

c. Autres modèles mathématiques

D'autres modèles plus sophistiqués ont été développés pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbat, la plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins 3 paramètres, ce qui rend leur généralisation délicate dans le cas de mélanges.

PARTIE B : LA BIOSORPTION

La biosorption est l'un des procédés les plus efficaces dans le domaine des traitements des eaux, cela est dû non seulement à sa haute efficacité mais aussi à son faible coût [44].

Elle représente l'aptitude d'un type de biomasse microbienne ; vivante, inactive ou morte, à capter, concentrer ou dégrader une pollution [45].

Elle a un large domaine d'application surtout dans la détoxification des eaux riches en métaux lourds ou en polluants organiques [46].

Lorsqu'il s'agit d'une biosorption d'un polluant organique, la biosorption consiste à une adsorption jumelée à une élimination par biodégradation du phénol [47].

Ainsi dans notre étude le terme biosorption sous-entend adsorption jumelée à une biodégradation.

1. Dynamique de la biosorption :

Dans beaucoup de cas, les eaux résiduaires industrielles contenant différents produits organiques solubles, naturels ou synthétiques, à des concentrations de quelques centaines de mg/l, peuvent être épurées par des moyens biologiques. [48]

Le cas le plus simple, les lits bactériens ; l'effluent ruisselle gravitairement au travers du milieu support de microorganismes, et l'apport d'oxygène s'effectue de façon continue par l'air qui traverse lentement le milieu poreux.

Dans le lit bactérien, les microorganismes sont fixés sur un support inerte et forment un biofilm. On les appelle également « lits percolateurs », dans notre cas le

support n'est plus un support inerte, il joue un double rôle : « site d'adsorption de soluté et support de fixation bactérien » on le considère comme un « biofiltre » car il fait référence au processus de filtration [49].

Les phénols sont métabolisés par d'assez nombreuses espèces appartenant aux genres *Pseudomonas* et *Vibrioactinomycetes*.

1.1 Mécanisme épuratoire :

L'épuration consiste à faire circuler l'effluent à travers un massif granulaire sur lequel s'est développée la biomasse épuratrice, deux types de mécanisme sont mis en jeu :

- Mécanismes physiques.
- Mécanismes biologiques.

Les mécanismes chimiques de précipitation-dissolution et d'échange d'ions peuvent également être mentionnés [50].

Mécanismes physiques :

Les matières en suspension grossières sont retenues à la surface du filtre par action purement mécanique. Les particules plus fines et dissoutes sont retenues par les pores externe et interne du filtre.

Mécanismes biologiques :

La biomasse qui se développe sur le support granulaire sous forme de biofilm est à la base de l'épuration par culture fixée. L'épuration biologique aérobie se divise schématiquement en deux phases :

- Une phase rapide d'adsorption et d'accumulation des composés sous forme de réserves.
- Une phase plus lente de minéralisation et d'excrétion des composés minéraux. C'est durant cette phase qu'a lieu la majeure partie de la consommation de l'oxygène.

On peut rajouter à ces deux phases, une étape de dégradation préalable et extracellulaire de la matière organique (M.O) présente sous forme de macromolécules non directement assimilables, grâce à l'excrétion d'exoenzymes.

Pour garantir une bonne épuration biologique, deux conditions fondamentales doivent être satisfaites à savoir :

L'hydraulique : l'effluent doit pénétrer dans le massif et avoir un temps de contact suffisant avec la biomasse épuratrice pour garantir une bonne dégradation de la pollution organique.

L'aération : l'oxygène doit pouvoir pénétrer à l'intérieur du massif et subvenir aux besoins des microorganismes aérobies responsables de la dégradation de la pollution.

2.2 Les cultures fixées :

Le biofilm :

a- Description du biofilm :

Les biofilms sont essentiellement constitués des cellules microbiennes, d'exopolymères (exopolysaccharides) et d'eau, les exopolymères peuvent présenter 50 à 90% du carbone organique présent dans le biofilm. Le biofilm peut donc être considéré comme un gel de polymères à l'intérieur duquel se trouvent des microorganismes. Il présente une structure poreuse et très adsorbante. Les récents développements des techniques d'analyse et d'observation, ont permis de se rendre compte que le biofilm n'est pas un empilement régulier de cellules mais qu'il présente une grande hétérogénéité [51]

b- Formation du biofilm :

La prolifération bactérienne sous forme de biomasse fixée sur support est le résultat d'un ensemble de processus physique, chimique et biologique.

Ainsi, la formation d'un biofilm se réalise en plusieurs étapes faisant intervenir ces différents processus :

• **Transport des microorganismes** : Toute adsorption de microorganismes suppose un rapprochement de ceux-ci vers le support. Quatre mécanismes peuvent alors être impliqués[51] :

- La sédimentation, due aux seules forces de gravité.
- Les bactéries entrent en contact avec la surface de manière aléatoire.
- La turbulence de l'eau à l'intérieur du réseau amène les microorganismes jusqu'au support.
- La mobilité, pour les microorganismes mobiles.

• **Attachement des microorganismes** : La phase d'attachement des microorganismes peut être divisée en deux étapes principales :

- L'adhérence, qui correspond à une adsorption réversible des cellules : une fraction des bactéries planctoniques transportées par l'eau, se dépose au niveau de la surface. Cette étape ne fait intervenir que des processus physiques (interactions électrostatiques, électrodynamiques), et dépend de la nature du support. Les bactéries sont fixées de manière réversible au support ; elles se détachent facilement sous l'action de contraintes hydrodynamiques imposées par le milieu. Cette phase est en général spécifique et de courte durée (5 à 10 heures).
- L'adhésion ou fixation irréversible des bactéries : cette étape est plus lente que la précédente, l'irréversibilité de l'adhésion faisant appel au métabolisme bactérien. En effet, la sécrétion d'exopolymères par les microorganismes leur permet de consolider leur adhésion au support, formant autour de la bactérie une enveloppe appelée glycocalix[51].

• **Colonisation du support** : Dans les conditions favorables, lorsque les bactéries sont fixées de manière irréversible au support, les cellules peuvent se multiplier, selon la quantité de matière organique biodégradable disponible, et le taux d'oxydant résiduel. Il y a alors accroissement de la biomasse et production de métabolites sécrétés par les bactéries. Cette étape de croissance est divisée en trois phases [51] :

- Une phase dynamique de croissance.
- Une phase linéaire de croissance, traduisant une évolution à taux constant et maximale du biofilm.
- Une phase de ralentissement, qui correspond à un début d'équilibre du biofilm entre le taux de multiplication et d'accumulation des

microorganismes et le taux de détachement de matière. Ceci met en évidence l'influence des facteurs hydrodynamiques sur le développement du biofilm.

2 Résultats des principaux travaux antérieurs effectués sur la biosorption :

Les principaux résultats sont présentés ci-dessous :

Seo et Ohgaki[52] ont étudié l'élimination de la matière organique dans les eaux usées par une combinaison de deux procédés de traitements : charbon actif en poudre biologique (BPAC) et la microfiltration (de porosité 0.2 μ m), qui sont alimentés en série. Ce procédé de traitement a pu dégrader la fraction biodégradable de la matière organique, par un prolongement du temps de contact avec les microorganismes jusqu'à 27^{ème} jour.

Walker et Weatherly[53], ont aussi travaillé sur le traitement de rejet des industries de textile et ils ont montré que le charbon actif en grain biologique (BGAC) est plus performant que le charbon actif en grain (adsorption classique). En outre, la diminution de l'activité bactérienne après un certain temps est due au manque de nutriment et d'oxygène dans la colonne. Le rendement de ce traitement est significatif, et l'accroissement de sa performance est dû au phénomène de la biodégradation dans le biofilm.

Khaled Abu-Salah et al [54], ont étudié la biodégradation des composés aromatiques et polyaromatiques adsorbés sur le charbon actif en poudre. En batch, après la fixation des bactéries sur le charbon, une étude comparative pour la dégradation du phénol est établit, entre le traitement par la culture en suspension (la concentration initiale du phénol : 300-600 mg/l) et la culture fixée sur le charbon (la concentration initiale du phénol : 300-1300 mg/l). Les résultats ont montré que la durée de traitement par la culture fixée est presque trois fois la durée par la culture en suspension.

L. yang et al [55] ont fait une étude sur la régénération chimique et biologique de (HDTMA)-modified montmorillonite (HMM), après adsorption du phénol. La

bactérie *Piryrosporium sp.* est utilisée pour la régénération biologique, en consommant le phénol comme seule de carbone et d'énergie à une concentration de 1g/l. L'étude a montré que la régénération biologique est plus avantageuse que la régénération chimique.

Leitao et Rodrigues [51], ont travaillé sur la modélisation de la biosorption, et ils ont déduit que :

- Le rendement d'élimination du substrat augmente avec la capacité d'adsorption du support.
- L'élimination du substrat est influencée par le flux convectif intraparticulaire. L'existence uniquement de ce dernier dans le support, n'est pas bénéfique pour la dégradation.

3. Besoins nutritifs et facteurs physico-chimiques de croissance :

3.1 Les besoins nutritifs :

Les microorganismes se multiplient à partir des aliments ou nutriments présents dans les milieux de culture. Les bactéries trouvent dans ces derniers deux types de besoins:

- Besoins élémentaires (de base) :

Ils correspondent aux divers éléments constitutifs des bactéries, tels que : l'eau, une source d'énergie, une source d'azote et des éléments minéraux.

- Besoins spécifiques :

En plus des éléments de base, certaines bactéries exigent pour leur croissance la présence de substances organiques qu'elles sont incapables de synthétiser et qu'on appelle facteur de croissance [52].

3.2 Facteurs physico-chimiques de croissance :

- La température :

Selon la température optimale de développement, on distingue généralement trois catégories de microorganismes :

Recherche bibliographique

Les mésophiles (mésos=médian), préférant une température moyenne comprise entre 20 et 40°C.

Les psychrophiles (psychro=froid), dont la température optimale de croissance est située aux environs de 0°C.

Les thermophiles (thermo=chaud) qui se multiplient, préférentiellement entre 45 et 60°C [53].

- Le PH:

A l'opposé de moisissures et des levures qui préfèrent pour leur développement un pH acide (pH à 6), les bactéries, elles se multiplient plutôt en milieu neutre ou légèrement alcalin (pH 7 à 7.5).

Cependant, il existe celles qui se développent à pH acide, appelés acidophiles et celles à pH basique, appelées basophiles.

On remarque que les milieux de culture usuels sont aptes aux démarrages de croissance d'une bactérie donnée, mais des modifications chimiques peuvent survenir suite à la dégradation d'un substrat (acidification ou alcalinisation importante); dans de tels cas on a recours à une correction du Ph [54]

- L'oxygène :

C'est surtout vis-à-vis de l'oxygène que les exigences gazeuses des bactéries sont précises : Certaines sont aérobies strictes, exigeant l'oxygène libre pour leur développement, d'autres, anaérobies strictes, ne peuvent se multiplier qu'en l'absence d'oxygène libre, d'autres encore sont aéro-anaérobies ou anaérobies facultatives, capables de croître avec ou sans oxygène libre, d'autres enfin, les micro-aérophiles, ne se reproduisent qu'en présence d'une faible tension d'oxygène [56].

- Pression osmotique :

La plupart des bactéries sont pratiquement insensibles aux variations de pression osmotique. Elles sont protégées par leur paroi rigide

3-3 La croissance bactérienne :

La croissance se définit comme l'accroissement ordonné de tous les composants d'un organisme [57]. Chez les microorganismes unicellulaires (bactéries, levures), elle

aboutit à une augmentation du nombre d'individus. Cet accroissement est donc synonyme de multiplication.

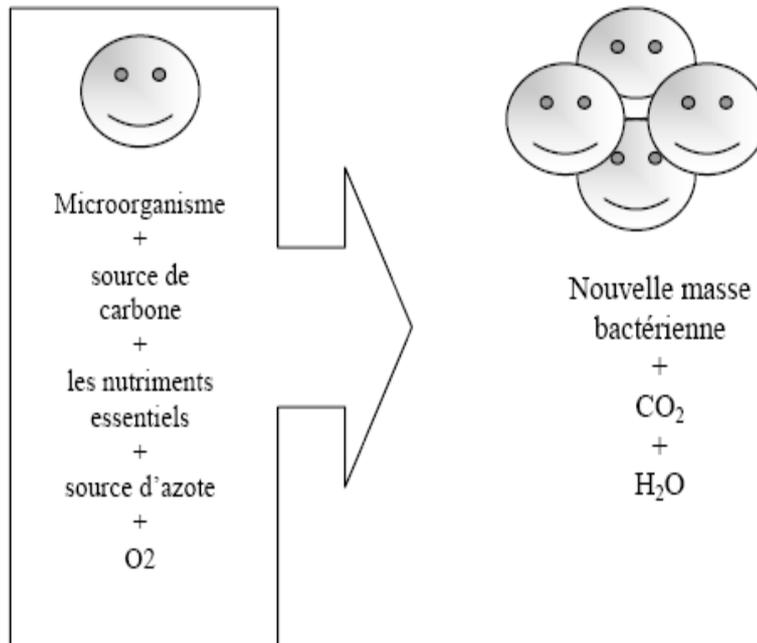


Figure 1.7 : Présentation de la croissance bactérienne (multiplication) [57].

Parallèlement, cette croissance se traduit par un appauvrissement du milieu en substrats catabolisables et par un enrichissement en divers métabolites.

3.4 Paramètres de croissance :

La croissance bactérienne peut être définie par deux constantes, le temps de génération et le taux de croissance.

Le temps de génération : Il correspond à l'intervalle de temps compris entre deux divisions successives ou le temps nécessaire au doublement de la population.

$G = t/n$ Où :

t : temps

n: nombre de divisions.

Le taux de croissance μ : Il correspond à la vitesse d'accroissement du nombre bactérien. $\mu = 1/G = n/t$

3.5 La courbe de croissance :

En milieu non renouvelé, la croissance bactérienne est limitée et suit différentes phases.

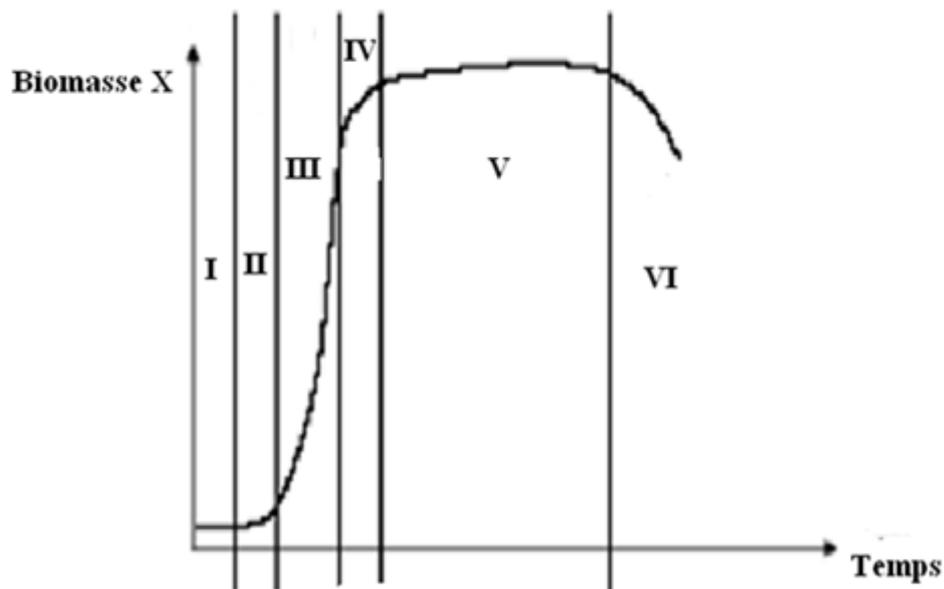


Figure I.8 : l'évolution de la croissance bactérienne en fonction du temps

On distingue les différentes phases suivantes :

-La phase I où X reste identique à X_0 c'est la phase de latence caractérisée par $\mu=0$ et G tendant vers l'infini ;

-La phase II ou phase d'accélération : X augmente, μ augmente, G diminue ;

-La phase III, où X augmente en fonction du temps de façon exponentielle où μ est maximale et G est minimale ;

-La phase IV dite de décélération : l'augmentation de X est faible, μ diminue et G augmente

-La phase V où X est à son maximum et s'y maintient. C'est la phase stationnaire avec $\mu=0$ et G tendant vers l'infini ;

- La phase VI où X diminue proportionnellement à t. Elle est appelée phase de déclin.

4. Biomasse sélectionnée : *Pseudomonas aeruginosa*

Le genre *Pseudomonas* appartient à la famille des Pseudomonadaceae, il représente l'exemple type des bactéries à Gram- aérobies strictes. Ce genre est extrêmement riche et varié contenant un grand nombre d'espèces qui en général vivent à l'état saprophyte dans l'eau, le sol et les surfaces des végétaux surtout humides, comme on peut les retrouver rarement à la surface de la peau et sur les muqueuses de l'homme.

Mais on doit noter que certaines espèces vivent en association avec les plantes et d'autres sont des parasites stricts des animaux.

Le genre *Pseudomonas* se distingue des Entérobactéries principalement par :

- L'habitat (habituellement extra-cellulaire).
- La morphologie (ciliature polaire).
- La biochimie (absence de métabolisme fermentaire des sucres et par la présence d'un cytochrome oxydase).

4-1 Etude bactériologique

a- Caractères morphologiques :

Les *Pseudomonas* ont la forme de bâtonnets rigides, droits avec des extrémités arrondies, ce sont des bactéries très mobiles (mobilité en flèche) grâce à leur ciliature polaire qui est monotriche ou multitriche.

Ce sont des bacilles à gram négatif avec une coloration bipolaire marquée, ne présentent ni de spore ni de capsule à l'exception de *Pseudomonas mallei* qui présente une capsule fine disparaissant rapidement après repiquage, et certaines souches possèdent une couche muqueuse [58].

b- Caractères culturels :

b1 - Les milieux de culture :

Pseudomonas est une bactérie prototrophe qui se cultive facilement en aérobie sur des milieux nutritifs habituels. La plupart des milieux peptonés conviennent pour la culture des *Pseudomonas*.

Dans des conditions physico-chimiques adéquates, après culture, *Pseudomonas* donnent un trouble homogène et une culture abondante, on retrouve un voile fragile à la surface du bouillon et une odeur caractéristique [58]

b2- Température de croissance :

La température optimale de croissance est de 30°C, mais les *Pseudomonas* peuvent croître à des températures variables allant de 4°C à 43°C selon les espèces

b-3 Atmosphère et temps de croissance :

La croissance des *Pseudomonas* ne se produit qu'en aérobie, mais une respiration anaérobie des nitrates est possible. Les *Pseudomonas* se multiplient rapidement, l'incubation est de 18 à 24h [60].

b4- Conservation :

La conservation des *Pseudomonas* est réalisée à basse température ou sous forme lyophilisée pour une longue période. Il est possible de les conserver sur une gélose nutritive inclinée ou dans des tubes milieux de conservation à température ambiante pendant une durée de 6 mois

4-2 Processus de la biodégradation du phénol :

La dégradation du phénol se fait par passage à la dérivatrice « catéchol », puis par ouverture d'un chemin oxydatif « meta » ou « para ».

Dans le cas de *Pseudomonas*, le phénol est minéralisé selon « meta », le 1er produit qui suit le « catechol » est le « 2-hydroxymucoïque acide semialdéhyde (2-HMAS) ».

La présence de ce produit, donne au milieu une couleur jaune verdâtre [61].

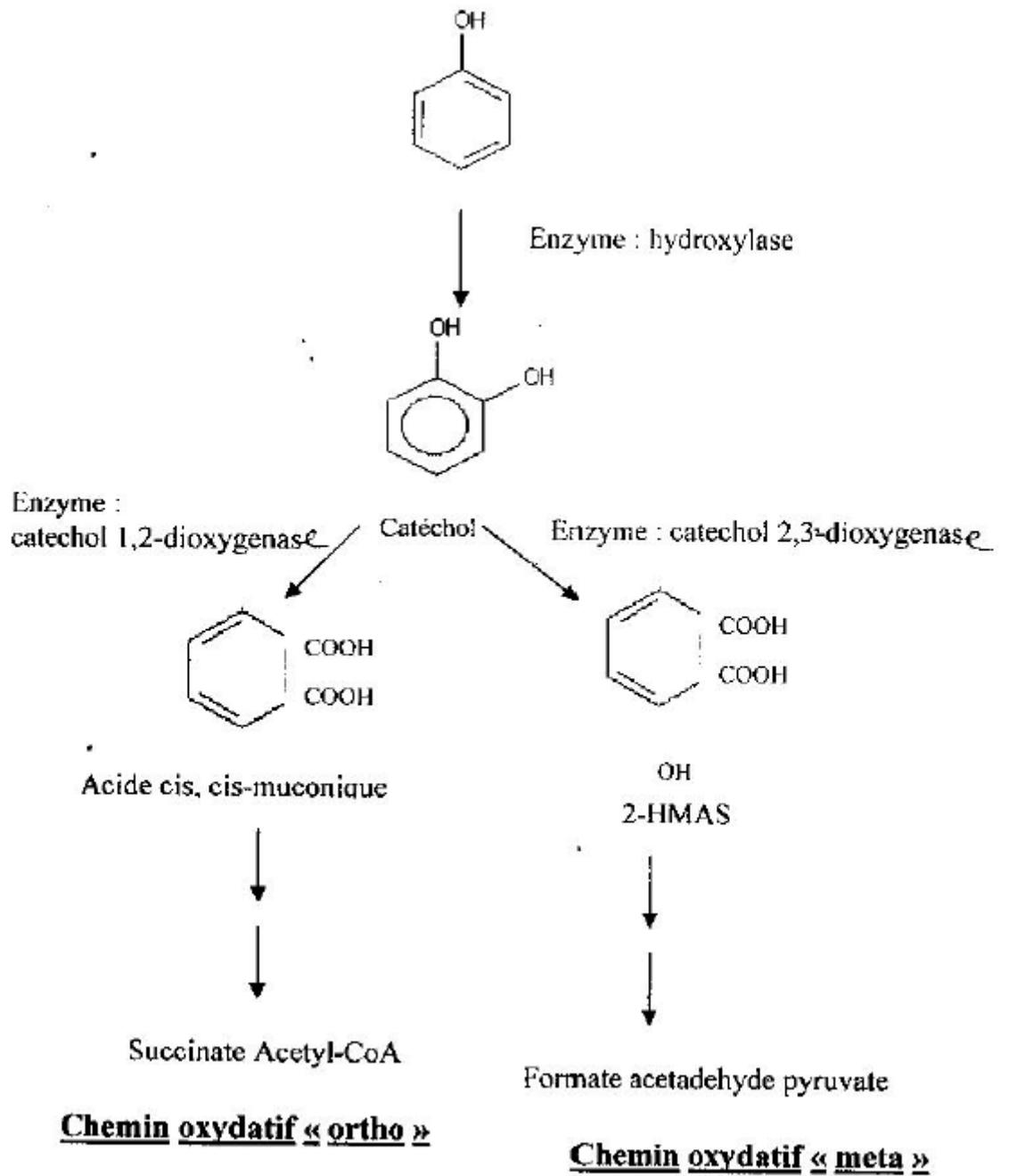


Figure I.9: Métabolites et enzymes des deux chemins oxydatifs « meta » et « ortho » pour la dégradation du phénol [60]

II. Systèmes étudiés et outils expérimentaux

1. Systèmes étudiés

1.1 Le polluant : le phénol

Les études ont été faites sur un polluant organique qui est le phénol.

Le choix de cette molécule résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses (pétrochimique, pharmaceutique, papetière, plastique, agroalimentaire etc.). De plus, les recherches faites sur la destruction des polluants organiques en phase aqueuse s'intéressent le plus souvent aux composés réfractaires au traitement biologique que sont les composés aromatiques.

Le phénol est l'un des polluants aromatiques modèles les plus rencontrés dans la littérature (plus de 80% des publications analysent la destruction du phénol par différents procédés de traitement des eaux ; s'intéressent le plus souvent aux composés réfractaires au traitement biologique que sont les composés aromatiques[6].

La Figure II.1 présente la formule chimique simple de cette molécule :

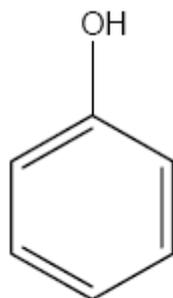


Figure II.1

Cette molécule fait partie de la famille des arènes puisqu'elle possède un noyau benzénique. Le cycle benzénique offre une forte densité électronique. Le groupement $-OH$ a un effet mésomère donneur qui rend le noyau aromatique plus riche en électrons π .

Dans le **Tableau II.1** sont précisées certaines propriétés du phénol utilisé d'après le vendeur

Tableau II.1 : Propriétés physico – chimiques du phénol

Formule brute	C ₆ H ₆ O
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	94,11
Densité (d ₄₂₅) (solide) (g.cm ⁻³)	1,071
Point d'ébullition sous pression atmosphérique (°C)	182
Point de fusion (°C)	40 à 42
Point d'éclaire (°C)	79
Solubilité	Soluble dans l'eau à raison de 8,7% en poids à 25°C (soit 925 mol.L ⁻¹) et en toutes proportions à 66°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol et l'oxyde de diéthyle.

La très grande solubilité du phénol dans l'eau permet de préparer des solutions initiales de concentrations relativement élevées. Les expériences d'adsorption ont été réalisées avec des solutions mères comprises entre 20 et 160 mg.L⁻¹ à température ambiante environ (23± 2) °C

1.2 Le charbon actif

Pour notre recherche, nous avons sélectionné un charbon actif en grain de type NORIT PK 1-3, le **Tableau II. 2** représente certaines caractéristiques du charbon utilisé.

Tableau II. 2 caractéristiques du charbon actif utilisé

Indice d'Iode	700
Taille des particules	$0,71 < \Phi < 3,15$
Surface spécifique	$875 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Densité apparente	$0,29 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1}$
Densité réelle	$0,26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1}$
Coefficient d'uniformité	8
pH	alcalin

1.3 Le micro-organisme :

La souche bactérienne utilisée dans ce travail est *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853 fournie par l'Institut PASTEUR d'Alger, elle est conservée au réfrigérateur à une température de 4°C sur milieu gélosé incliné de conservation.

2. Méthodes de dosage

Pour le dosage du phénol nous utilisons selon le cas deux méthodes différentes : la méthode colorimétrique à la 4-aminoantipyrine ou la spectrophotométrie-UV.

Des essais préliminaires ont montré que les résultats obtenus avec les deux méthodes sont comparable [56].

2.1. Analyse des composés par spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurelles, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert

constituent la base de la méthode connue sous le terme général de *colorimétrie* pour tout spectre enregistré dans le visible

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient $\varepsilon\lambda$ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre

2.2. Méthode à la 4-amino antipyrine

Le phénol donne avec l'4-amino-antipyrine en milieu alcalin et en présence de ferricyanure de potassium, une coloration marron rougeâtre susceptible d'un dosage colorimétrique.

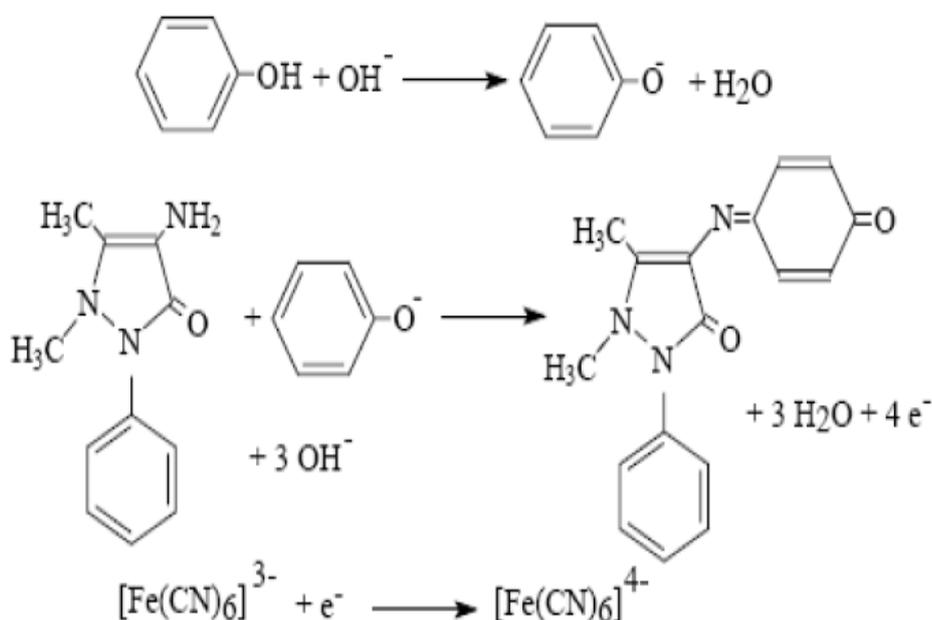


Fig. II.2: Dosage du phénol par la 4-amino antipyrine. [Analyse des eaux].

Mode opératoire :

Pour un volume de 100ml d'eau à analyser (faire une dilution en respectant la gamme de concentration appropriée à cette méthode d'analyse) :

- Ajouter 2ml de solution tampon ;
- Ajouter 2ml de 4-AAP, agiter immédiatement ;
- Ajouter 2ml de $K_3Fe(CN)_6$, agiter ;
- Laisser la coloration se développer pendant 15mn ;
- Faire la lecture de la D.O. à 510nm au spectrophotomètre.

Cette méthode est valable pour des concentrations de 0.05 à 1 mg.L⁻¹.

3. Méthode expérimentale de dosage

i. Spectrophotométrie UV/Visible

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude, de marque **Shimadzu corporation**, permet de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde. Ces absorbances varient entre 0 et 4. La cuve utilisée est une cuve en quartz puisque l'analyse est effectuée dans le domaine de l'UV.

Pour le phénol le maxima d'absorption est obtenu à une longueur d'onde $\lambda_{max} = 270nm$, quant aux micro-organismes ils sont analysés à 600nm

Pour le phénol :

La concentration est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage du phénol présentée en **Annexe N°1** dont l'allure est une droite d'équation :

$$DO = 14,26.C \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$$

Pour les bactéries :

La concentration est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage de la croissance bactérienne présentée en **Annexe N°4** dont l'allure est une droite d'équation:

$$DO = 0.0023.C \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$$

ii. La 4-amino antipyrine

La concentration inconnue en phénol est déterminée en mesurant la DO à 510 nm au spectrophotomètre UV/visible et en utilisant la courbe d'étalonnage présentée en **Annexe N°2**

La concentration se détermine à partir de l'équation de la droite (obtenue par la courbe d'étalonnage) suivante :

$$DO = 0.1416.C \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$$

II.3 méthodologie expérimentale :

a. Adsorption

Avant utilisation le charbon actif est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les particules fines de matériau. Puis, il est mis en suspension dans l'eau distillée chaude pendant deux heures pour enlever la phase huileuse. Ensuite il est laissé en suspension 24 heures dans l'eau distillée. Enfin, le charbon est mis à sécher dans l'étuve à 105 °C pendant 36 heures puis transvasé dans des flacons bien fermés pour être gardés jusqu'à son utilisation.

Trois tailles de particules de charbon actif ont été successivement utilisées dans des solutions de concentration initiale en phénol de 160mg.L⁻¹.

Pour les cinétiques, la vitesse d'agitation est de 250 tours.min⁻¹

Nous avons utilisés trois vitesses d'agitation différentes $V_1 = 250$, $V_2 = 500$ et $V_3 = 750$ tours/min

La quantité de charbon utilisée est de 0,5g de charbon dans des solutions de volume de 100 mL pour les isothermes, et de 2.5g de charbon dans une solution de volume de 500 mL pour la cinétique.

b. Désorption

Après une première adsorption, le charbon sur lequel du phénol est adsorbé subit une désorption

Plusieurs essais pour différentes concentrations de soude et pour différentes concentrations initiales de phénol sont effectués sur un charbon de granulométrie Φ_2 à

une vitesse d'agitation de 500 tours/min. en utilisant des masses de 0.5g de charbon dans des solutions de 100 mL.

c. Biosorption

Après incubation sur milieu nutritif des bactéries dans l'étuve à 37°C, on récupère le film bactérien après plusieurs rinçages avec la solution minérale, on le laisse se fixer sur le charbon actif dans un milieu minéral dans un réfrigérateur pour limiter la multiplication.

Nous avons fait en sorte que la biomasse fixée soit de 1.4g.g^{-1} .

Les échantillons du charbon biologique sont récupérés et mis en contact avec des solutions de phénol à 160 mg.L^{-1} à une vitesse d'agitation de $250\text{ tours.min}^{-1}$.

Cette vitesse d'agitation a été choisit d'une part pour pouvoir faire la comparaison avec l'adsorption sur charbon actif seul, et d'autre part pour que la biomasse fixée ne se détache pas du charbon.

Des prélèvements sont effectués en fonction du temps afin d'établir la cinétique globale.

D'autre part, chaque échantillon correspondant à un temps déterminé est utilisé pour séparer le charbon ainsi chargé de phénol et le soumettre à une désorption en présence de la soude à 0,2N

III. Résultats et interprétations

III.1 Granulométrie du charbon actif :

L'origine végétal du charbon actif utilisé manifeste une certaine friabilité, et tenant compte que la dimension des grains et la vitesse d'agitation étant des paramètres d'étude, nous allons évaluer l'effet de l'agitation sur la granulométrie du CA ; ceci afin d'assurer que les résultats obtenus lors des cinétiques d'adsorption correspondent à une taille de grains bien définie.

Pour ce faire, le travail s'est effectué avec trois granulométries en utilisant des tamis de diamètre respectif de 0,64-1,00-2,00-3 mm, correspondants à des grains de diamètre représentés dans le **Tableau III.1**

Tamis	0,64-1mm	1-2mm	2-3mm
Diamètres moyens	$\Phi_1 = 0,82\text{mm}$	$\Phi_2 = 1,5\text{mm}$	$\Phi_3 = 2,5\text{ mm}$

L'effet de l'agitation étant possible sur la granulométrie, nous avons effectué des essais à différentes vitesses d'agitation et pendant différentes intervalles de temps en utilisant 10 grammes de charbon de chaque granulométrie.

Après agitation le charbon est récupéré, séché à l'étuve à 105°C pendant 24h et tamisé à nouveau. Les pourcentages en poids obtenus par rapport au poids initial sont ainsi calculés.

Les résultats sont résumés dans les **Tableaux III.2** et **III.3**

Résultats et interprétations

- **Tableau III.2** : Pourcentage en poids des grains du charbon ayant gardé leurs diamètres à une vitesse d'agitation de $750 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$

	30 min	60 min	120 min	180 min
$\Phi_1 = 0,82\text{mm}$	86.23%	85.51%	84.76%	84.34%
$\Phi_2 = 1,5\text{mm}$	85.83%	84.71%	83.49%	83.17%
$\Phi_3 = 2,5\text{mm}$	83.93%	82.74%	81.41%	81.03%

- **Tableau III.3** : Pourcentage en poids des grains du charbon ayant gardé leurs diamètres à une vitesse d'agitation de $1000 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$

	30 min	60 min	120 min	180 min
$\Phi_1 = 0,82\text{mm}$	60,51%	53,00%	48,47%	45,17%
$\Phi_2 = 1,5\text{mm}$	60,03%	54,43%	48,57%	46,34%
$\Phi_3 = 2,5\text{mm}$	58,88%	52,04%	44,09%	40,82%

Les résultats sus cités nous indiquent qu'à une agitation de $750 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ il y a une considérable quantité d'environ 15% de la masse initiale du charbon qui perd de son diamètre au bout de 30 minutes seulement, mais le changement de dimension devient négligeable de l'ordre de 1% de la masse initiale dans les 150 minutes qui suivent.

Par contre à une vitesse de 1000 tours/ min le changement dans la granulométrie reste important même après 3h d'agitation.

Pour la suite du travail, nous allons opter pour des vitesses d'agitation inférieures à 750 tours.min⁻¹. Le charbon utilisé aura ainsi subi une première agitation de 2h suivi d'un tamisage.

Des essais réalisés à 1500 et 2000tours/min ont révélé un effritement important en quelques minutes seulement ; plus de la moitié du charbon s'était effritée.

III.2 Adsorption sur charbon actif

Une étude de l'adsorption sur charbon actif a été conduite dans des conditions variées en fonction des besoins de ce travail. Rappelons que notre objectif est de donner suffisamment d'informations sur le charbon actif lui-même ainsi que sur les paramètres influençant l'adsorption afin de pouvoir interpréter les résultats de la biosorption

De nombreuses études précédentes ont porté sur le traitement d'eau phénolée et nous avons donc conservé le phénol comme polluant de référence comme cité dans la partie bibliographique.

Sachant aussi que la température n'influe sur l'adsorption du phénol concrètement que si celle-ci change considérablement [37] et du fait que la biosorption se fera à température ambiante, nous n'avons pas pris la température comme paramètre dans notre étude de l'adsorption et avons choisi de travailler à température ambiante.
 $T = (23 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C}$

Il est important de préciser que l'aspect fondamental de l'adsorption ne sera pas placé au cœur de ce travail.

a-Cinétiques d'adsorption

L'évolution de la concentration du phénol au cours d'une expérience d'adsorption est présentée sur la **Figure III-1**

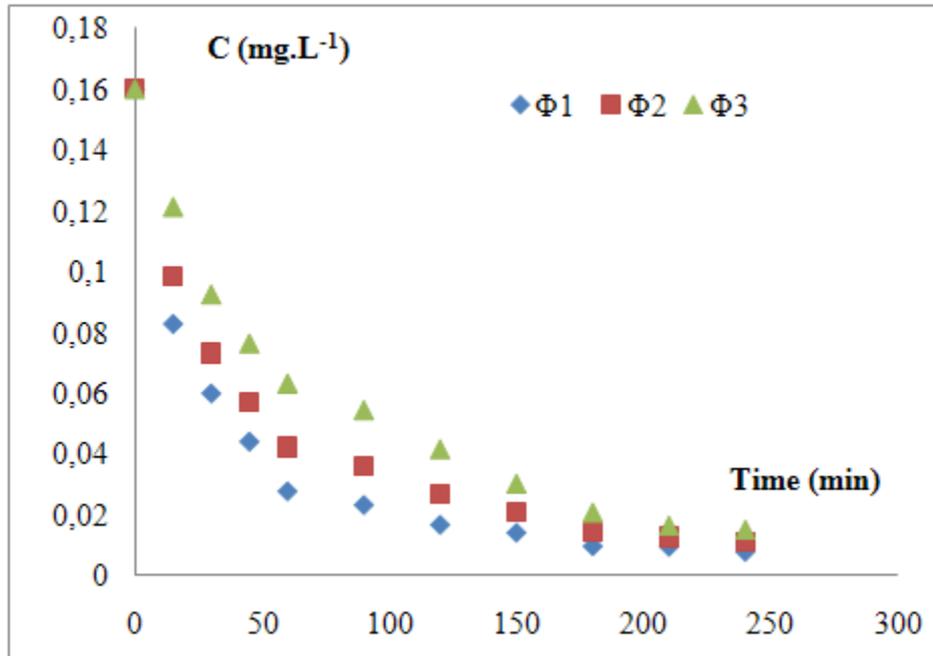


Figure III.1. Influence de la taille des grains de charbon actif sur l'évolution de la concentration pendant l'adsorption du phénol à température ambiante (23 ± 2 °C) ($C_0, \text{phénol} = 160 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{solution}} = 500 \text{ mL}$, $m_{\text{CA}} = 2,5 \text{ g}$)

Dans les trois cas, la concentration décroît considérablement les premières soixante minutes au cours du temps, et continue à décroître jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon et le phénol présent dans la solution aqueuse.

b- Les courbes d'adsorption

Les courbes d'équilibre ont été tracées en rapportant la quantité adsorbée q à la concentration à l'équilibre du polluant C_e ; tel que : q = quantité du polluant adsorbé/masse du CA utilisée exprimée en q (g.g^{-1}) à une température de (23 ± 2) °C.

b-i- Les courbes d'adsorption en fonction de la granulométrie

Nous avons représenté sur les figures **Figure III. 2-III4** les courbes d'adsorption en fonction de la granulométrie du charbon actif à trois vitesses d'agitation différentes $V_1 = 250$, $V_2 = 500$ et $V_3 = 750$ tours/min

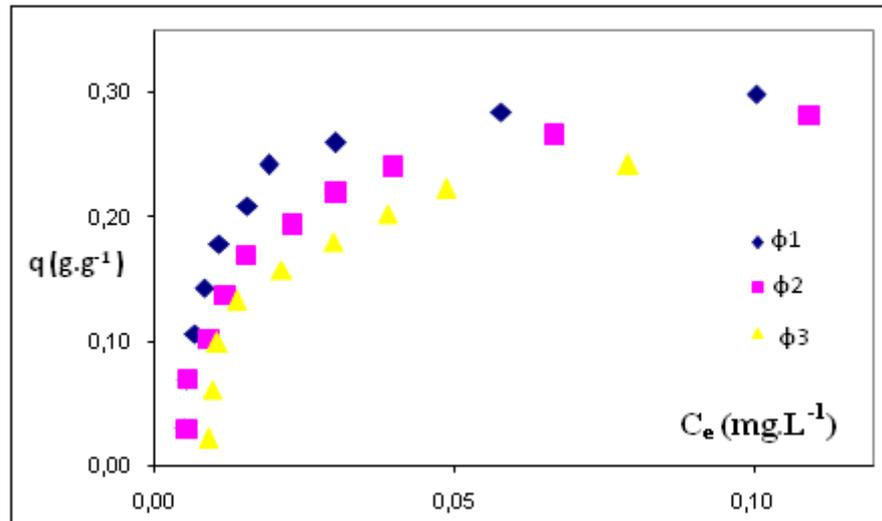


Figure III.2 : Adsorption du phénol à une vitesse d'agitation de 250 tours/min

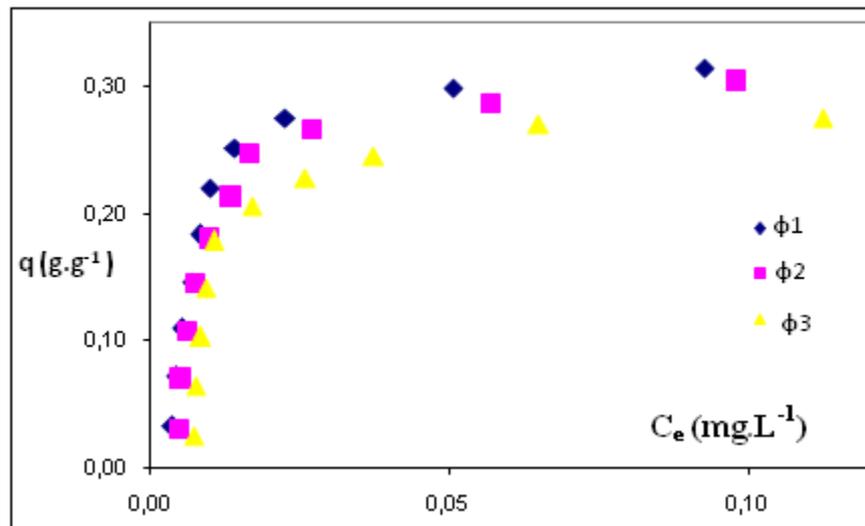


Figure III.3 : Adsorption du phénol à une vitesse d'agitation de 500 tours/min

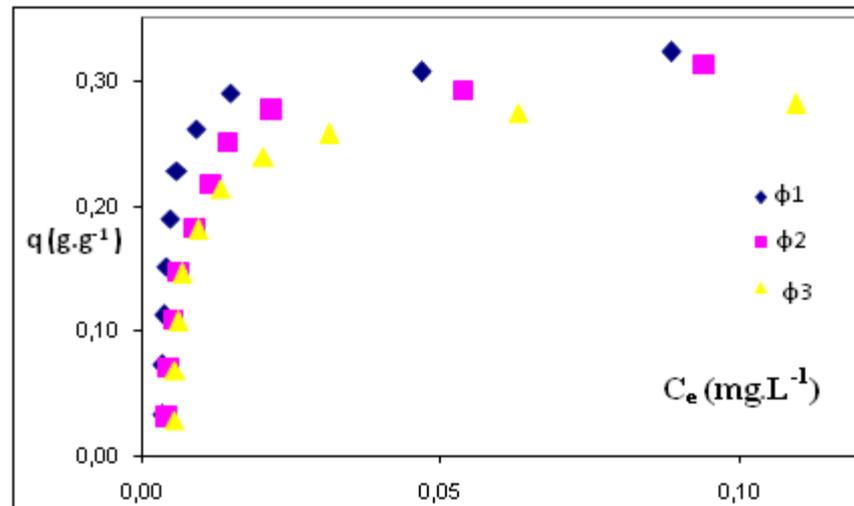


Figure III.4 Adsorption du phénol à une vitesse d'agitation de 750 tours/min

Les **Figure III.2-III.4** nous confirment que la granulométrie a une influence inversement proportionnelle à l'adsorption, c'est-à-dire plus les grains de charbons sont gros, plus le rendement de l'adsorption sera faible et vice-versa.

Ce qui est à noter aussi, c'est que le choix des intervalles de dimension des grains n'a pas été judicieux. Il aurait fallu laisser une marge entre les plages d'intervalles et que ceux-ci soit petits de l'ordre de 0,2 à 0,3 mm, car une granulométrie de 1mm d'intervalles a engendré tout de même pleins d'insuffisances.

b- ii- courbes d'adsorptions en fonction de la vitesse d'agitation :

Nous avons représenté sur les figures **Figure III.5-III.7** les courbes d'isotherme d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation à trois granulométries différentes ; Φ_1 , Φ_2 et Φ_3

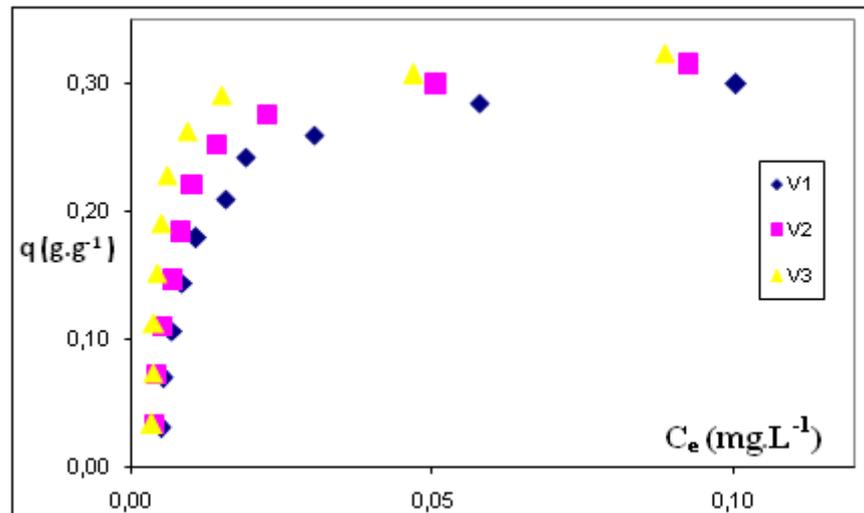


Figure III.5 Adsorption du phénol sur un charbon de granulométrie moyenne Φ_1

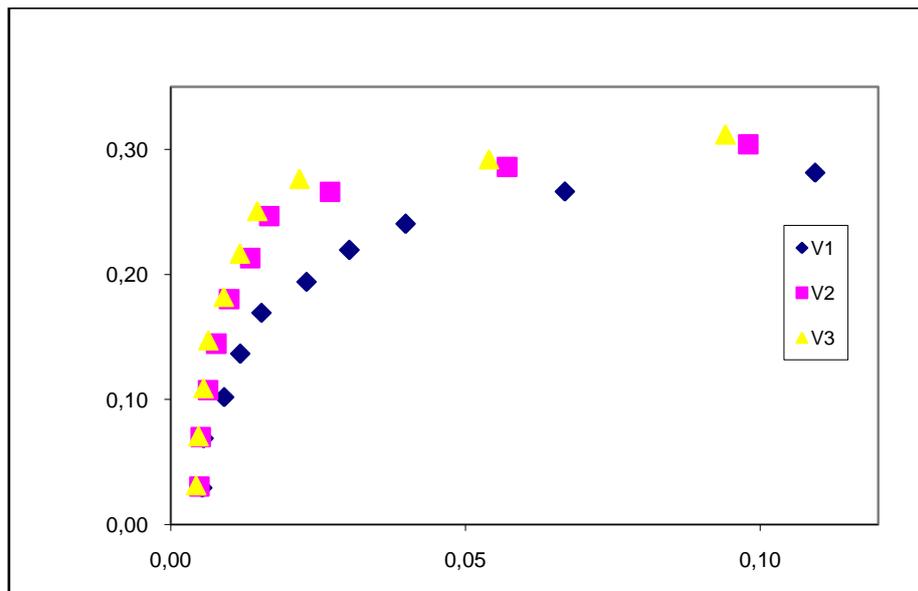


Figure III.6 Adsorption du phénol sur un charbon de granulométrie moyenne Φ_2

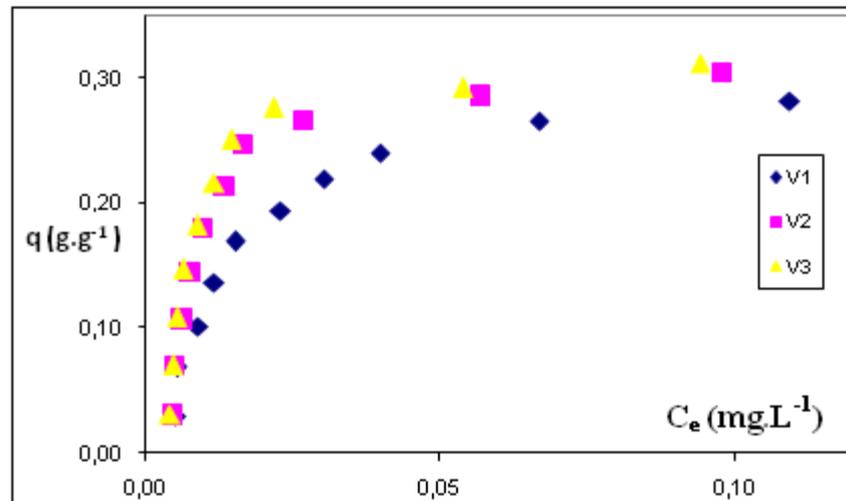


Figure III.7 Adsorption du phénol sur un charbon de granulométrie moyenne Φ_3

Dans les **Figure III.5-III.7** il est aisément constatable que les courbes de l'adsorption des V_2 V_3 se superposent pratiquement, par contre par rapport à la courbe d'adsorption de la V_1 le décalage est bien clair dans toutes les granulométries.

Cela nous permet de conclure qu'à partir d'un optimum, la vitesse d'agitation n'a plus de réelle influence sur l'adsorption.

III.5 Désorption du phénol

Le but de cette partie n'est pas une étude classique de la désorption mais la possibilité d'estimer la quantité adsorbée par désorption.

Nous nous sommes intéressés à étudier l'influence des paramètres opératoires ; la vitesse d'agitation, le PH et la température, sur la désorption du phénol

La vitesse d'agitation : Des essais préliminaires, ont permis d'établir que pour des valeurs de vitesse allant jusqu'à 1000 tours/min le rendement de la désorption est très négligeable, et varie entre 3 et 5%, autre à 1250 ou 1500 tours/min, le rendement augmente de quelques centièmes mais diminue par la suite, ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la vitesse provoque l'effritement des particules du charbon, et même à une re-adsorption des molécules du phénol

Résultats et interprétations

La température : De même des essais à des températures allant jusqu'à 80°C montre que l'ordre de grandeur du rendement de la désorption reste faible de 3 à 5%.

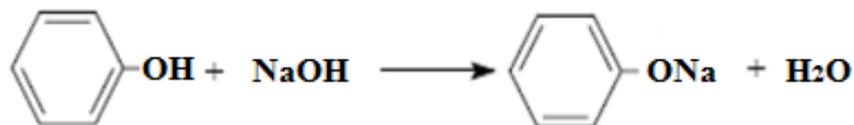
Le PH : le HNO₃ n'influe pas sur la réaction, nous l'avons utilisé pour augmenter l'acidité du milieu, le constat est le même ; une infime amélioration, le rendement de la désorption est entre 7 à 10%.

C'est pourquoi nous avons cherché à utiliser une substance stimulant la désorption, tout en gardant en vue son but à savoir l'estimation de la quantité adsorbée par la désorption lors de la biosorption qui se sera étudiée dans la partie suivante qui est la biosorption.

Plusieurs techniques de désorption rencontrées dans la littérature font appel à des solvants organiques, ou à la soude.

Nous avons écarté l'utilisation de solvants organiques pour éviter leur interférence lors du phénomène de biosorption.

Le phénol en présence de la soude donne le sel phénolate de sodium, selon l'équation suivante :



Comme la molécule du sodium n'influe pas sur l'absorbance UV-visible, le spectre du sel phénolate de sodium est pratiquement le même que celui du phénol, ce qui rend simple son analyse

Ceci explique notre choix pour des essais de désorption par la soude.

Nous avons ainsi effectué plusieurs essais pour différentes concentrations de soude **Figure III .8**, et pour différentes concentrations initiales de phénol **Figure III.9** sur un charbon de granulométrie Φ_2 .

Résultats et interprétations

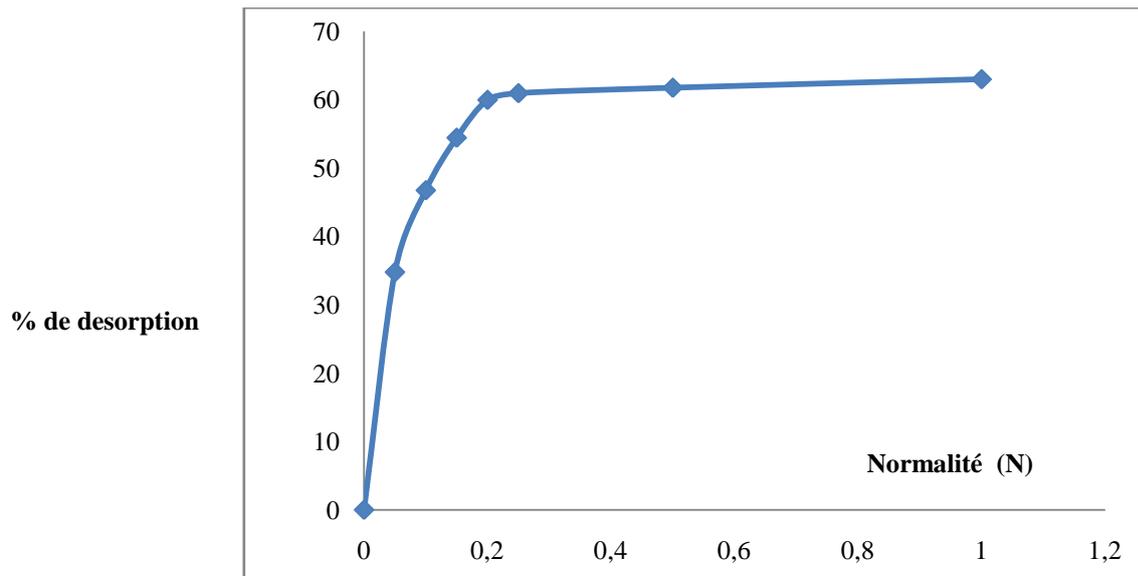


Figure III.8 Evolution de la quantité du phénol désorbée en fonction de la normalité de la soude. ($C_0 = 160\text{mg.L}^{-1}$)

La **figure III.8** montre que la quantité désorbée augmente avec la concentration de NaOH jusqu'à la valeur de 0.2N

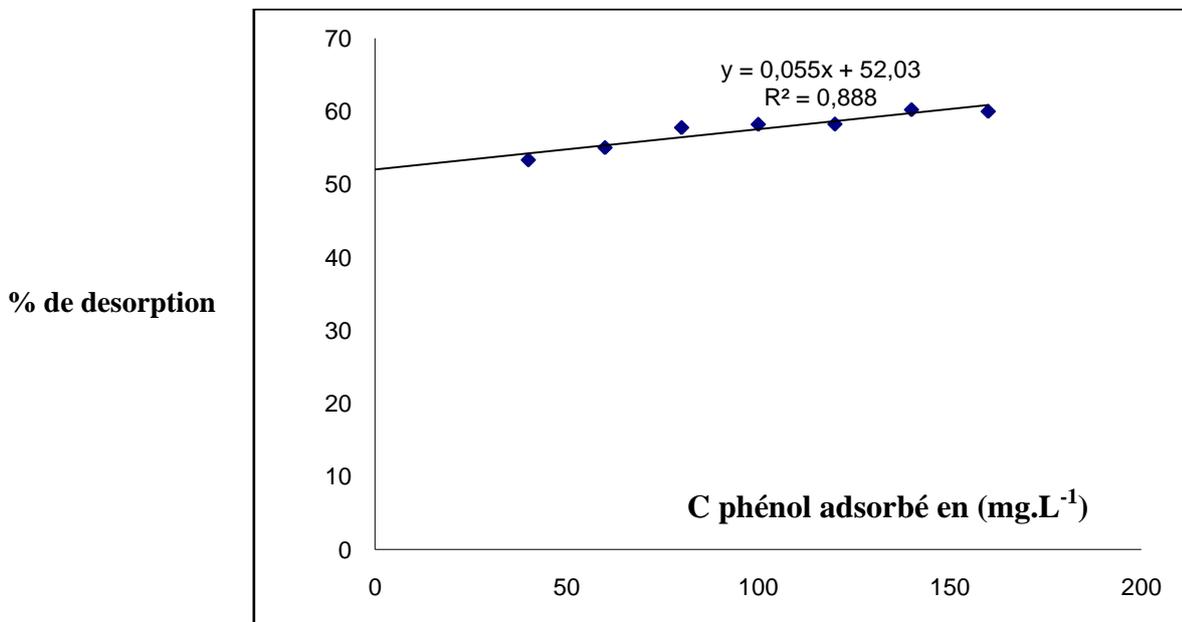


Figure III.9 Evolution de la quantité du phénol en fonction de la concentration initiale du phénol (normalité = 0,2N)

La **figure III-9** indique que pour une concentration de soude de 0.2N le pourcentage de désorption varie selon une droite d'équation $Y = 0.055X + 52,03$.

Ce dernier résultat nous permet d'estimer la quantité adsorbée sur charbon actif de granulométrie Φ_2 à partir de la désorption qui répond à l'équation précédente,

III.6 Biosorption du phénol

a- La biosorption

Nous avons utilisé les résultats obtenus précédemment pour faire une comparaison entre les cinétiques de l'adsorption et la biosorption

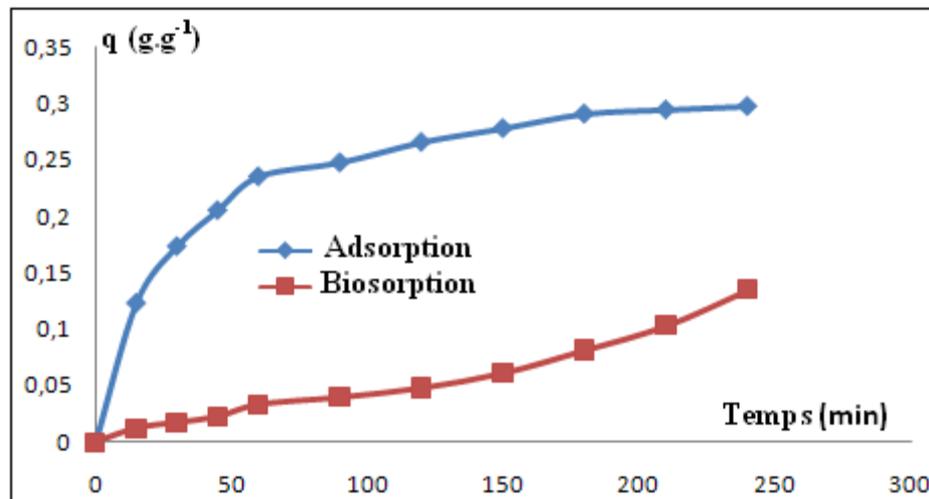


Figure III.10 évolution de la quantité de phénol en fonction du temps. ($C_{\text{phénol}}=160\text{mg.L}^{-1}$, $C_{\text{bac}} = 1,4\text{g.g}^{-1}$)

Les courbes obtenues correspondent à une adsorption du phénol sur charbon actif seul et l'autre à un phénomène de biosorption impliquant une adsorption sur charbon et une biodégradation par la *Pseudomonas aeruginosa*.

La quantité de phénol éliminé est supérieure dans le cas de l'adsorption sur charbon seul après une durée de 6h.

La capacité d'adsorption sur charbon actif seul est atteinte au bout de 3h alors que la cinétique du processus en présence du charbon biologique est de plus en plus rapide à partir de 3h en moyenne

b- Estimation de la quantité adsorbée

Afin d'évaluer les parts respectives des processus d'adsorption et de biodégradation du phénol lors d'une biosorption, nous avons fait appel au résultat établi précédemment consistant à mettre au point les conditions expérimentales permettant d'accéder uniquement à la quantité du phénol adsorbé sur le charbon biologique, ce résultat essentiel est décrit par l'équation donnant le pourcentage désorbé en fonction de la quantité du phénol adsorbé est représenté sur la **figure III-9**.

L'exploitation des résultats représentés en **Figure III.10**, consiste à calculer la quantité adsorbée à partir de la quantité totale ayant été éliminée pour chaque temps

Les résultats sont représentés sur la figure **Figure III.11**

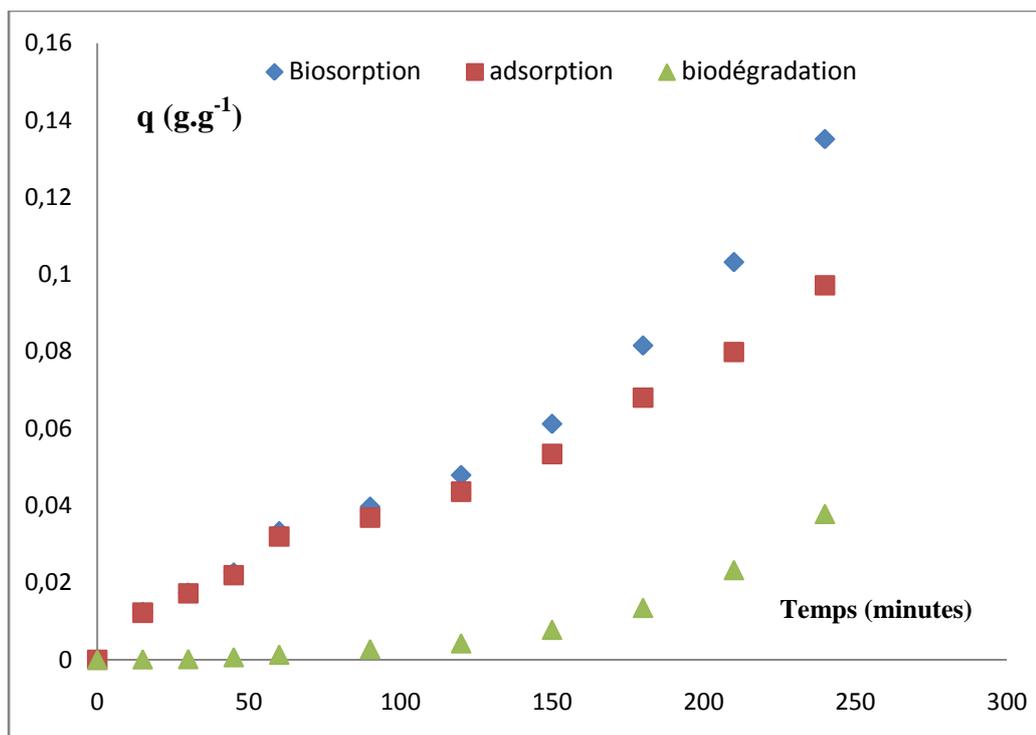


Figure III.11 Evolution de la quantité du phénol adsorbée sur un charbon en fonction du temps.

Au bout de 24 heures tout le phénol est dégradé. Ce qui permet de conclure que la biosorption permet une élimination totale du phénol

Résultats et interprétations

Le recouvrement de la surface du charbon ralenti considérablement le transfert du phénol vers la surface du charbon

Dans les premières heures la quantité éliminée du phénol n'est que pratiquement qu'à l'adsorption, ça peut être expliqué par le fait que le phénol s'adsorbe au début ensuite il sera dégradé par les bactéries, car une fois fixé sur le charbon, le phénol devient disponible pour être dégradé.

CONCLUSION

Afin d'aboutir à l'objectif escompté de notre travail, nous avons procédé selon trois points ; Une adsorption, une désorption et une biosorption.

A partir de ce que nous avons eu comme résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

La granulométrie a une influence inversement proportionnelle sur la granulométrie, c'est pourquoi il est préférable d'aller vers des dimensions de grains les plus petites possibles

La vitesse d'agitation n'est pas influente à partir d'un optimum, ainsi c'est inutile d'aller vers des vitesses d'agitation élevées.

L'estimation d'une quantité adsorbée par une désorption est réalisable et offre des résultats fiables, tout en assurant une neutralité vis-à-vis des micro-organismes.

La biosorption permet une totale élimination du phénol, mais le mécanisme est plus long que l'adsorption.

L'estimation de la quantité adsorbée lors d'une biosorption nous a permis d'avoir une idée sur cette méthode de traitement :

- la supposition que les bactéries gênent l'accès des molécules de la pollution vers la surface du charbon actif est confirmée, car la l'adsorption sur charbon seul est plus rapide que sur charbon biologique
- lors d'une biosorption, c'est l'adsorption qui est responsable de l'élimination de la pollution au début du processus, la fixation de celle-ci sur la surface du charbon permet sa dégradation par les micro-organismes

Références bibliographiques

- [1] : Dubinin, M.M. (1979). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, p.1961.
- [2] : Gregg, S.J., Sing, K.S. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London.
- [3] : Boonamnuyvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon W. (2004). The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue, *J. Chem. Eng. Japan*, 37 (12), 1504-1512.
- [4] : Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P. (2005). Structure aracterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, *Environ. Sci. Technol*, 39, 4249-4257.
- [5] : Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jiménez Maleon , M.C.M., Cheick Fall (2003). Activated Carbon from Sewage Suldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4 ; GRANA DA (Spain) ; 21-25 Septembre.
- [6] : Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42, 83-94.
- [7] : Piccione, S., Urbanic, J.E. (1966). Impregnation of carbon with silver, *U.S. Patent*, 3, 294, 57
- [8] : Fennimore, J., Ruder, G., Simmonite, D. (1978), *U.S. Patent*, 4, 076, 892, Frb. 28.
- [9] : Suzuki, M. (1991). *Adsorption engineering*. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company.
- [10] : McKay, G. (1982). Adsorption of Dyestuffs from aqueous solutions with actived carbon:equilibrium and batch contact time studies, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 32, 759-772.
- [11] : Wang R.C., Kuo C.C., Shyu C.C. (1997). Adsorption of phenols onto granular actived carbon in liquid-solid fluidized bed, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 68, 187-194.
- [12] : Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F. (1988). *Active Carbon*, New York.
- [13] : Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere*, 58, 1049-1070.
- [14] : Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. (2000). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic LR, editor. *Chemistry and physics of carbon*, Vol. 27, Marcel Dekker:New York, 227–405.
- [15] : Vidic, R.D., Suidan, M.T., Brenner, R.C. (1993). Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2079– 2085.
- [16] : Leon, C.A., Solar, J.M., Calemma, V., Radovic, L.R. (1992). Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon*, 30 (5), 797-811.

Références bibliographiques

- [17] : Villacanas, F., Pereira, M.F.R., Orfao, J.J.M. , Figueiredo, J.L. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.*, 293, 128–136.
- [18] : Alvarez, P.M., Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Masa, F.J., Medina, F. (2005). Ozonation of activated carbons: effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 283, 503–512.
- [19] : Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S. (2003). Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, *Colloids Surf. A*, 214, 181–193.
- [20] : Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G. (2000). Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 38, 1807–819.
- [21] : Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*, 40, 2085–2100.
- [22] : Nevskaja, D., Santianes, A., Munoz, V., Guerrero-Ruiz, A. (1999). Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbon: an adsorption and kinetic study, *Carbon*, 37, 1065-1074.
- [23] : Salame, I.I., Bandosz, T.J. (2003). Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.*, 264, 307–312.
- [24] : Nimali, T. (1996). Rôle des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène : application à l'oxydation de divers acides carboxyliques, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (France).
- [25] : Terzyk, A.P. (2003). Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 268, 301-329.
- [26] : Leng, C.C., Pinto, N.G. (1997). Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behaviors of selected aromatics, *Carbon*, 35 (9), 1375-1385.
- [27] : Coughlin, R.W., Ezra, F.S. (1968). Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 2, 291–297.
- [28] : Mattson, J.S., Mark Jr., H.B., Malbin, M.D., Weber Jr., W.J., Crittenden, J.C. (1969). Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols, *J. Colloid Interf. Sci.*, 31, 116–130.
- [29] : Laszlo, K., Bota, A., Nagy, L.G., Cabasso, I. (1999). Porous carbon from polymer waste materials, *Colloid Surface A*, 151, 311–320.
- [30] : Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere*, 58, 1049-1070.
- [31] : Snoeyink, V.L., Weber Jr., W.J., Mark, H.B. (1969). Sorption of phenol and nitrophenol by active carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 3, 918–926.

Références bibliographiques

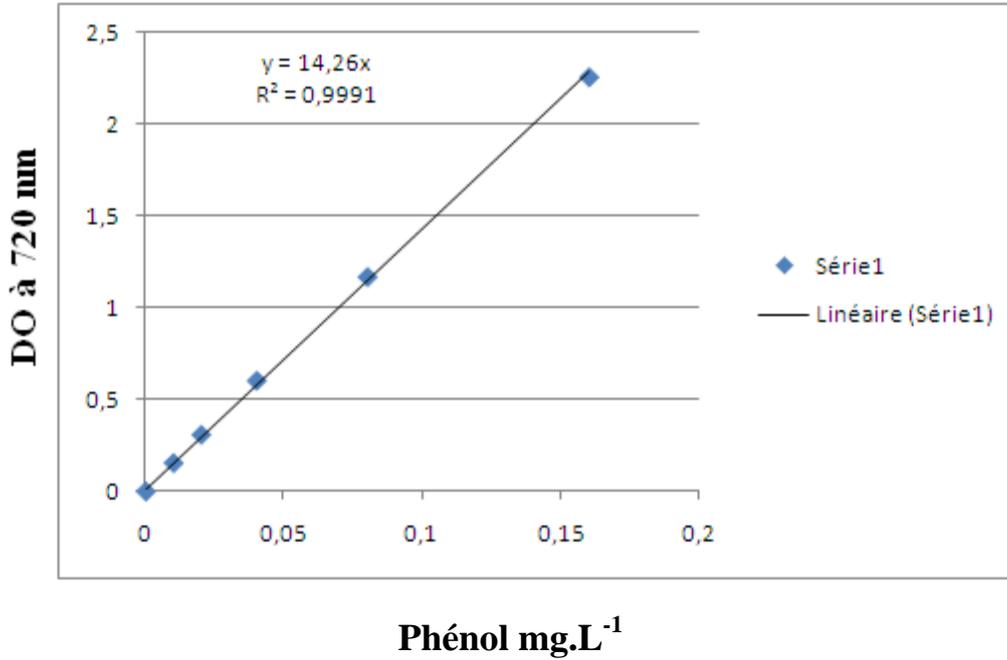
- [32] : Magne, P., Walker, P.L. (1986). Phenol adsorption on activated carbons: application to the regeneration of the activated carbons polluted with phenol, *Carbon*, 24, 101-107.
- [33] : Grant, T.M., King, K.J. (1990). Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 264-271.
- [34] : Sorial, G.A., Suidan, M.T., Vidic, R.D., Maloney, S.W. (1993). Competitive Adsorption of Phenols on GAC. I: Adsorption Equilibrium , *J. Env. Engineering*, 119, 1026-1043.
- [35] : Müller, G., Radke, C.J., Prausnitz, J.M. (1985). Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part I. Single-solute systems, *J. Colloid Interf. Sci.*,103, 466–483.
- [36] : Liu, X., Pinto, N.G. (1997). Ideal adsorbed phase model for adsorption of phenolic compounds on activated carbon, *Carbon*, 35, 1387–1397.
- [37] : Polaert, I., Wilhelm, A.M., Delmas, H. (2002). Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption–oxidation process on activated carbon, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1585-1590.
- [38] : Costa, E., Calleja, G., Marijuan, L. (1989). Comparative adsorption of phenol, p-nitrophenol and p-hydroxybenzoic acid on activated carbon, *Adsorp. Sci. Technol.*, 5, 213-229.
- [39] : Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J. (2003). Activated carbon adsorption of some phenolic compounds, *Adsorption*, 9, 107-115.
- [40] : Ravi, V.P., Jasra, R.V., Bhat, T.S.G. (1998). Adsorption of phenol, cresol isomers and benzylalcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 71, 173-179.
- [41] : Langmuir, I. (1918). The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- [42] : Do, D.D. (1989). Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press (vol.2).
- [43] : Freundlich, H. (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London.
- [44] : B. volesky <<detoxication of metal bearing effluats :biosorption for the next century >> *hydrometallurgy* 59(2006).
- [45] : H.Hawari,C .N mulliger .<<biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass>>, *bioresource technical*, 97(2005).
- [46] : W.J. Masccheilen. *Processus unitaire de traitement de l'eau potable*, traduit de l'anglais par Chevolet. H, Edition Cebedoc SPRL Liege 1996.
- [47] : AKSU, Z «Equilibrium and kinetics modelling of cadmium (II) biosorption by *C.vulgaris* in batch system: effect of temperature. *Separation and Purification*». *Technology*, 21, 285-294, 2001.

Références bibliographiques

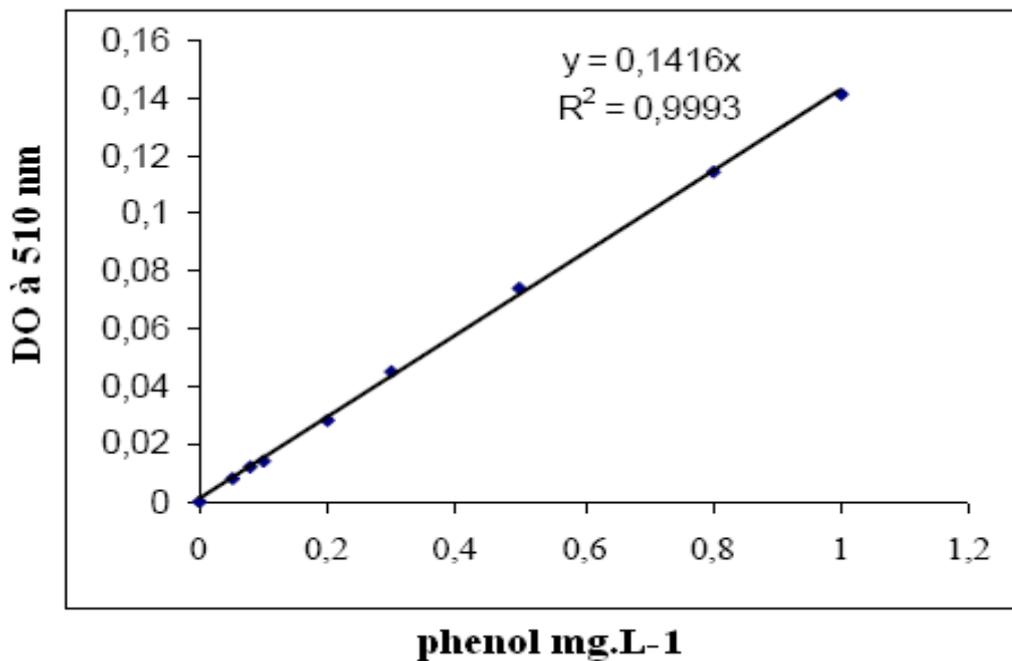
- [48] : J. Bouchard, « Les traitements des eaux dans l'industrie pétrolière », édition Technip, Paris, 1972.
- [49]: C.E. Chitour, « physico-chimie des eaux », OPU, V02, 1992.
- [50]: C. Menoret, « Traitement d'effluent concentré par culture fixée sur gravier ou pouzzolane », Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2001.
- [51] : F. Gauthier, « Biofilms et qualité biologique de l'eau potable au cours de sa distribution », Mémoire de D.E.S.S, Université Picardie-Amiens, 2002.
- [52] : G. T. Seo et S. Ohgaki, « Evaluation of refractory organic removal in combined biological powdered activated carbon carbon-microfiltration for advanced wastewater treatment », Wat. Sci. Tech., V43, 2001, pp. 67-72.
- [53] : G. M. Walker et L. R. Weatherley, « A simplified predictive model for biologically activated carbon fixed bed », Process biochemistry, V.32, 1996, pp. 327-335.
- [54] : K. Abu-Salah, G. Shelef, D. Levanon, R. Armon, C. Dosoretz, « Microbial degradation of aromatic and polyaromatic toxic compounds adsorbed on powdered activated carbon », J. Biot., V. 51, 1996, pp. 265-272.
- [55] : L. Yang, Z. Zhou, « Chemical and biological regeneration of HDTMA-Modified Montmorillonite after sorption with phenol », Env. Sci. Tech., V37, 2003, pp.5057-5061.
- [56] : A. Leitao et A. Rodrigues, « Modeling of biodegradation/adsorption combined process in fixed bed biofilm reactors: effects of the intraparticle convective flow », Chem. Eng. Sci., V. 51, 1996, pp. 4595-4604.
- [57] : A. Meyer, J. Dieana, « Cours de microbiologie générale », Edition Doin, 1984
- [58] : R. Scriban, « Biotechnologie », Edition Lavoisier, Paris, 1993.
- [59] : L. Benbetka, M. Bouguerzi, « Etude des Pseudomonas multiresistants isolés en milieu hospitalier action de nouvelles substances à activité antibactérienne », Mémoire fin d'études, USTHB, 1993
- [60] : W. Si-jing, L. Kai-chee, « Modeling the role of metabolic intermediates in kinetics of phenol biodegradation », Enz. Micr. Tech., V. 25, 1999, pp. 177-184.
- [61] : J. Radnoti et al., « Utilisation 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 », V.51, 1999, pp. 207-214.

Annexes :

Annexe N°1 : courbe c'étalonnage du phénol à 270 nm



Annexe N°2 : courbe c'étalonnage du phénol dosé par la 4-amino antipyrine



Annexe N°3 : Réactifs de dosage du phénol :

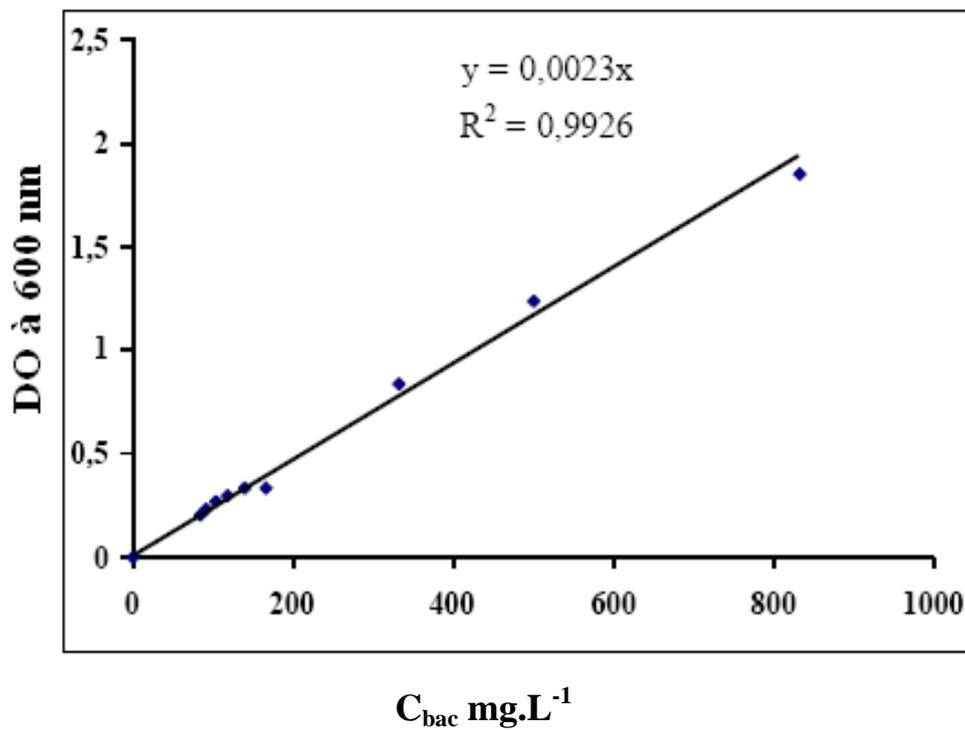
1- Solution d' amino-4-antipyrine à 2%

2- Solution de ferricyanure de potassium à 8%

3- Solution tampon à pH = 10

(Dissoudre 6.76g de NH₄Cl dans 57.2ml de NH₄OH, et compléter à 100ml avec de l'eau Distillée)

Annexe N°4 : La courbe d'étalonnage de la croissance bactérienne



Liste des tableaux

Tableau I1 : Répartition des pores d'un adsorbant

Tableau II.1 : Propriétés physico – chimiques du phénol

Tableau II. 2 : caractéristiques du charbon actif utilisé

Tableau III.1 : Diamètres moyens

Tableau III.2 : Pourcentage en masse des grains du charbon qui ont gardé leur intervalle de dimension à une vitesse de 750 tours/min

Tableau III.3 : Pourcentage en masse des grains du charbon qui ont gardé leur intervalle de dimension à une vitesse de 1200 tours/min

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

Figure I.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.

Figure I.3 : Une feuille de graphène

Figure I.4 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif.

Figure I.5 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif

Figure I-6 : Allure des isothermes les plus connues [**Figure I.7 :** Présentation de la croissance bactérienne (multiplication)]

Figure I.7 : Présentation de la croissance bactérienne (multiplication)

Figure I.8 : l'évolution de la croissance bactérienne en fonction du temps

Figure I.9 : Métabolites et enzymes des deux chemins oxydatifs « meta » et « ortho » pour la dégradation du phénol

Figure II.1 : La formule chimique simple du phénol.

Fig. II.2 : Dosage du phénol par la 4-amino antipyrine. [*Analyse des eaux*].

Figure III.1. Influence de la taille des grains de charbon actif sur l'évolution de la concentration pendant l'adsorption du phénol à température ambiante (23 ± 2 °C)
($C_{0, \text{phénol}} = 160 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{solution}} = 500 \text{ mL}$, $m_{CA} = 2,5 \text{ g}$)

Figure III.2 : Adsorption du phénol à une vitesse d'agitation de 250 tours/min

Figure III.3 : Adsorption du phénol à une vitesse d'agitation de 500 tours/min

Figure III.4 : Adsorption du phénol à une vitesse d'agitation de 750 tours/min

Figure III.5 : Adsorption du phénol sur un charbon de granulométrie moyenne Φ_1

Figure III.6 : Adsorption du phénol sur un charbon de granulométrie moyenne Φ_2

Figure III.7 : Adsorption du phénol sur un charbon de granulométrie moyenne Φ_3

Figure III.8 : Evolution de la quantité du phénol désorbée en fonction de la normalité de la soude. ($C_0 = 160 \text{ mg.L}^{-1}$)

Liste des figures

Figure III.9 : Evolution de la quantité du phénol en fonction de la concentration initiale du phénol (normalité =0,2N)

Figure III.10 : évolution de la quantité de phénol en fonction du temps.
($C_{\text{phénol}}=160\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{bac}} = 1,4\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Figure III.11 : Evolution de la quantité du phénol adsorbée sur un charbon en fonction du temps.