

REPUBLIQUE ALGERIENNE ET DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département du Génie de l'environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme

d'Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Présenté par :

Mr. Abderrahim BAHIRA

Thème :

**BIOADSORPTION DU PHENOL SUR CHARBON ACTIF EN
GRAIN**

Proposé et encadré par

Dr S.ZEBOUDJ

Soutenu devant le jury composé de

A. Hellal (Pr. ENP) Présidente

A. Namane (MCA. ENP) Examineur

S. Zeboudj (MCA. ENP) Rapporteur

S. Bouchareb (Doctorante) Co-Rapporteur

Promotion Juin 2014

ملخص

يتضمن هذا البحث إزالة الفينول في محلول مائي من قبل "الإمتزاج البيولوجي"، وهو مزيج من الامتزاز وتدهورها واعتبرت ثلاث تقنيات لإزالة الفينول :

1 الامتزاز المستمر،

2 تحلل دفعة من البكتيريا "الزائفة الزنجارية" في ظروف التشغيل المختلفة (درجات الحرارة، وتركيز، التهو

3. الامتزاز-تدهور "الإمتزاج البيولوجي" بشكل مستمر .

فيما كثف كمية و / أو إزالتها، وأظهرت النتائج تفوق الامتزاز الإمتزاج البيولوجي .
الكلمات الرئيسية: الامتزاز، والتحلل البيولوجي، الامتزاز البيولوجي، الكربون المنشط، الفينول، الزائفة الزنجارية.

Résumé :

La présente recherche consiste en l'élimination du phénol en solution aqueuse par une « Bioadsorption », combinaison d'une adsorption et d'une dégradation. Trois techniques d'élimination du phénol ont été envisagées :

1 Une adsorption en continu,

2 Une biodégradation en batch par des bactéries « Pseudomonas aeruginosa » dans différentes conditions opératoires (température, concentration, aération).

3 Une adsorption-dégradation « Bioadsorption » en continu.

Concernant la quantité adsorbée et/ou éliminée, les résultats montrent, la supériorité de la bioadsorption sur l'adsorption.

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

Abstract:

This research involves the removal of phenol in an aqueous solution by "Biosorption", a combination of adsorption and degradation .Three techniques for removal of phenol were considered:

1 A continuous adsorption,

2 A batch biodegradation by bacteria "Pseudomonas aeruginosa" in different operating conditions (temperature, concentration, aeration).

3 Adsorption-degradation "bioadsorption" continuously.

Regarding the amount adsorbed and / or removed, the results show the superiority of the adsorption on the bioadsorption.

Keywords: adsorption, biodegradation, bioadsorption, activated carbon, phenol, Pseudomonas aeruginosa.

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant et je le prie pour que ce travail soit au bénéfice de la science. Je le prie aussi de m'accorder savoir et sagesse.

Je remercie ma promotrice Dr S.ZEBOUDJ de m'avoir fait l'honneur d'encadrer ce travail.

J'exprime ma sincère gratitude au Professeur A. Hellal, au Dr A. Namane et également à O. ALI qui n'ont pas hésité un moment à me porter aide et support.

Je tiens à remercier tous les professeurs qui ont veillé à m'apporter moi et mes collègues une bonne formation durant tout le cursus universitaire au sein de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je souhaite remercier également tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail. A citer :

Mes collègues : Poppoune, Ghanou, Hëmmouza, Nacer, Ski, Amina, Fatima, Imene, Meriem, Samia, et Abdelkrim.

Toute personne qui m'a aidé de près ou de loin.

Abderrahim BAHIRA

Dédicace :

A mon père,

A ma mère,

A ma chère sœur,

A moi-même,

*A la mémoire de Zakaria BEN YAHIA et
Ammi Youcef OUVENJLI et Madame Louisa
SILHADJ.*

Je dédie ce modeste travail

Abderrahim BAHIRA 

TABLEAU DES MATIERES

Remerciements	1
<i>Dédicace</i> :	2
TABLEAU DES MATIERES	3
Introduction générale.....	9
I PARTIE THEORIQUE :	13
I.1 Le charbon actif.....	13
I.1.1 Activation du charbon actif	13
I.1.2 <i>Caractéristiques physico- chimique du charbon actif</i>	13
I.2 Le phénol.....	14
I.2.1 <i>Principe de fabrication</i>	15
I.2.2 <i>Toxicité du phénol sur l'environnement</i>	15
I.3 LE PHENOMENE D' ADSORPTION	16
I.3.1 Définition.....	16
Parmi les exemples d'application on peut citer:	16
I.3.1. <i>Théorie de l'adsorption</i>	17
I.3.2 <i>Cinétique d'adsorption</i>	19
Modèles cinétique d'adsorption:	19
I.3.3 <i>Isothermes d'adsorption</i>	20
I.4 Adsorption en continu :	21
I.5 Adsorption en continu :	22
I.5.1 <i>La méthode de la Zone de Transfert de Matière</i>	22
I.6 La biodégradation et la croissance bactérienne	26
I.6.1 Croissance :	27
I.6.2 Généralité sur le genre <i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	27
I.7 La bioadsorption	28
I.7.1 Le biofilm.....	29
II. PARTIE EXPERIMENTALE :	32
II.1 MATERIEL ET METHODOLOGIE DE TRAVAIL :	32
II.1.1 Matériel :	32
II.1.2. Montage du réacteur en continu :	33
II.1.3 Isotherme d'adsorption :	34
II.1.4 Cinétique d'adsorption :	34
II.1.5 Culture et mesure de la masse bactérienne :	34

II.1.6 La fixation des bactéries sur le lit de charbon :	35
II.2 RESULTATS ET DISCUSSION	35
II.2.1 Adsorption en discontinu :	35
II.2.2 Biodégradation :	40
II.2.3 Adsorption en continu :	42
II.2.4 Bioadsorption en continu :	49
Conclusion générale :	52
Bibliographie	53
Annexes	58
Annexe 1 :	58
Annexe 2	60
Annexe 3 :	60
Annexe 4	63
Annexe 5	64

LISTES DES FIGURES

Figure A Structure physico-chimique du charbon actif.....	14
Figure B Les 4 étapes de l'adsorption	18
Figure C Déplacement de la zone de saturation	21
Figure D courbe de percée	22
Figure E Schéma du déplacement de la zone de transfert et l'évolution de la concentration en fonction du volume [26].....	23
Figure F Les six phases de la croissance bactérienne.....	27
Figure G Interaction entre le substrat et la bactérie.....	30
Figure H état des bactéries avant et au début de la formation du biofilm	30
Figure II-I Schéma et dimensions de la colonne.....	32
Figure II-J Schéma de l'installation	33
Figure II-K La quantité du phénol adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration du phénol en solution à l'équilibre.....	35
Figure II-L Isotherme de Freundlich $\ln q_e = f(\ln C_e)$	36
Figure M Isotherme de Langmuir $C_e/q_e = f(C_e)$	36
Figure II-N Variation de la concentration phénolique en solution au cours du temps	38
Figure II-O Courbe du modèle pseudo-ordre 1 $\ln (Q_e - Q) = f(t)$	39
Figure II-P Courbe du modèle pseudo-ordre 2 $1/(Q_e - Q) = f(t)$	39
Figure II-Q Influence du type du milieu nutritif (Milieu 1 sans extrait de levure).....	40
Figure II-R Influence du type du milieu nutritif (Milieu 1 avec extrait de levure).....	40
Figure OII-S Influence de l'adaptation des bactéries (bactéries adaptées)	41
Figure II-T Influence de l'adaptation des bactéries (bactéries non-adaptées).....	42
Figure II-U Courbes de percée concentration initiale en phénol (200mg.L)	42
Figure II-V Courbes de percée concentration initiale en phénol (300mg.L)	43
Figure II-W Variation de la capacité fractionnaire en fonction la hauteur du lit	43
Figure OII-X Variation de la fraction en fonction la concentration.....	44
Figure II-Y Variation de la hauteur de la zone de la zone de transfert en fonction la hauteur du lit...	44
Figure OII-Z Variation de la hauteur de la zone de la zone de transfert en fonction la concentration .	44
Figure II-AA Variation du nombre d'unités de transfert de en fonction la hauteur du lit	45
Figure II-BB Variation du nombre d'unités de transfert de en fonction la concentration	45
Figure II-CC Variation de la vitesse de déplacement de la zone de transfert de en fonction la hauteur du lit.....	45
Figure II-DD Variation de la vitesse de déplacement de la zone de transfert de en fonction la concentration	46
Figure II-EE Variation de la quantité globale éliminée par gramme de charbon actif en fonction la hauteur du lit.....	46
Figure II-FF Variation de la quantité globale éliminée par gramme de charbon actif en fonction de la concentration	46

Figure 33I Spectrum	61
Figure 34 Courbe d'étalonnage: Absorbance en fonction de la concentration	62
Figure II Courbe d'étalonnage: Tracé de l'absorbance en fonction de la masse bactérienne sèche	64

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Différences entre la chimisorption et la physisorption	17
Tableau 2 Illustration des réactifs utilisés	58
Tableau 3 Illustration des caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbat	59
Tableau 4 Tableau de valeurs (courbe d'étalonnage du phénol)	61
Tableau 5 Masses pesée pour la préparation des milieux nutritifs	62
Tableau 6 Valeurs du facteur RL	63
Tableau 7 Calcul des paramètres des courbes de percée	63
Tableau 8 Définition des différents paramètres de la courbe de percée avec leurs formules	64

INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

La multiplicité des productions pétrochimiques et des réactions intermédiaires impliquées libère dans l'eau des polluants organiques qui peuvent avoir des précurseurs communs. L'élimination de ces polluants a fait l'objet de recommandations propres préconisant le recours à la meilleure technologie disponible pour maîtriser ces polluants [1].

Les eaux usées sont des liquides de composition hétérogène, chargées de matières minérales ou organiques, pouvant être en suspension ou en solution, et dont certaines peuvent avoir un caractère toxique.

Les eaux résiduaires industrielles ont généralement une composition plus spécifique et directement liées au type d'industrie considéré. Indépendamment de la charge de la pollution organique ou minérale, de leur caractère putrescible ou non, elles peuvent présenter des caractéristiques de toxicité propres liées aux produits chimiques transportés. Étant donné de la très grande variété des produits utilisés dans l'industrie, le travail de l'analyse sera toujours délicat et compliqué par la présence de matières organiques et minérales en quantité importante. [2].

Dans le contexte de la lutte contre la pollution, l'adsorption constitue une technique de choix aussi bien pour le traitement des eaux que pour celui des gaz. Toutefois, l'examen des phénomènes d'adsorption de la matière organique contenue dans les effluents liquides soulève un certain nombre de difficultés inhérentes à la diversité des contaminants. Pour pallier à cette difficulté il semble judicieux d'adopter une approche rationnelle du problème et de choisir dans un premier temps une seule espèce moléculaire représentative du phénomène de pollution: on peut retenir le phénol. Pour épurer des eaux "chargées" en phénol on peut envisager d'utiliser du charbon actif produit susceptible de retenir également, lors d'une opération industrielle, un nombre considérable d'autres contaminants organiques. Un système aussi simple en apparence que, eau + phénol + charbon actif, peut faire l'objet d'une étude systématique de façon à déterminer les mécanismes cinétiques élémentaires qui régissent l'adsorption. [3].

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à utiliser le charbon actif en mode dynamique comme adsorbant du phénol. La bioadsorption constitue l'objectif buttoir de notre étude.

PARTIE THÉORIQUE



I PARTIE THEORIQUE :

I.1 Le charbon actif

Le charbon actif est un composé de microcristallines qui se compose d'anneaux hexagonaux condensés d'atomes de carbone.

Les charbons actifs sont utilisés efficacement dans plusieurs processus de contrôle de la pollution en raison de leur grande capacité d'adsorption. Un grand nombre de contaminants peut être éliminé à partir d'un liquide ou un flux de gaz lors de leur passage à travers un lit de charbon actif. Les propriétés d'adsorption de charbon actif sont attribuées à sa structure physique et chimique. Les charbons actifs avec des propriétés adaptées pour l'adsorption de composés particuliers peuvent être fabriqués en contrôlant les conditions du procédé d'activation. [4]

I.1.1 Activation du charbon actif

Il y a deux procédés d'activation :

- Physique : les matériaux bruts sont carbonisés à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 h. L'activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 1000°C) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72 h.
- Chimique : L'activation se fait en présence d'acide ou de chlorure à faible température suivi par une carbonisation entre 400 et 600 °C. La fabrication s'achève par des opérations de granulats, de tamisage et de conditionnement. [2]

I.1.2 Caractéristiques physico- chimique du charbon actif

I.1.2.1 Caractéristiques physiques (porosité et surface spécifique)

La structure du charbon actif se rapproche du graphite, plus particulièrement de celle du charbon microcristallin. Du fait de l'activation, elle est constituée de nombreux pores de taille variable qui permettent de développer une surface interne très grande. La surface spécifique, exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, et la distribution des diamètres des pores constituent ainsi deux paramètres clés du charbon.

La surface spécifique est mesurée par diverses méthodes, généralement basées sur l'adsorption de gaz. Classiquement, les charbons actifs présentent une aire spécifique allant de 500 à 1500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

On peut distinguer trois classes de pores, selon leur taille : les macropores, les mésopores et les micropores.

Développement théorique

Les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur et leur contribution à la surface spécifique est faible. Ils participent donc peu à l'adsorption. Les mésopores constituent des intermédiaires entre les macro et les micropores, ils ont donc une influence surtout au niveau de la cinétique de l'adsorption. Les micropores constituent 60 à 90 % de la surface spécifique et jouent ainsi un rôle primordial dans l'adsorption. La répartition des micropores, leur forme et l'accessibilité au réseau microporeux jouent un rôle majeur dans l'adsorption non spécifique.

Selon l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée IUPAC [International Union of Pure and Applied Chemistry] les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.
- les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

La surface spécifique d'un adsorbant est sa caractéristique la plus importante, c'est la surface offerte par les sites dans un gramme de solide. [1].

C'est une mesure de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, elle est en générale exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La méthode la plus courante pour mesurer la surface est basée sur le phénomène d'adsorption. [5]

1.1.2.2 Caractéristiques chimiques (fonction de surface)

De nombreux hétéroatomes (oxygène notamment) sont présents sur le squelette carboné du charbon et sont à l'origine de groupements fonctionnels formés lors de l'activation. L'activation chimique tend à augmenter le nombre de fonctions acides [3]. Ces groupements fonctionnels et des impuretés (métaux et alcalins principalement) renforcent les propriétés adsorbantes du matériau et constituent des sites d'adsorption pour les composés polaires.

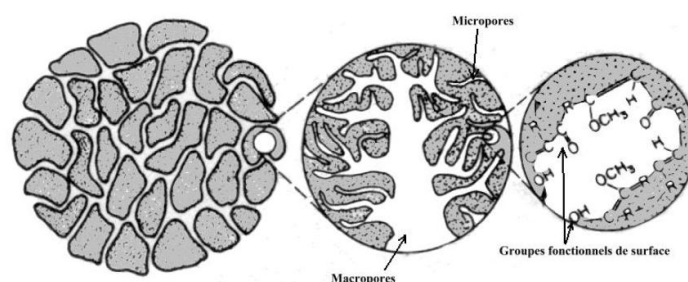


Figure A Structure physico-chimique du charbon actif

I.2 Le phénol

Le phénol en solution est un liquide incolore d'une acidité faible ($\text{PK}_a=10$) [4] qui sert à la fabrication de nombreux réactifs de l'industrie chimique (pharmacie, agrochimie, nylon, explosif). Il a été isolé en 1834, à partir de résidus d'houille. Le phénol a joué un rôle dans les

premiers développements des matières plastiques (résines) et des fibres synthétiques (nylon). Déplacé quelque peu dans ses usages par de nouvelles matières plastiques, et entant qu'intermédiaire par le cyclohexane et ses dérivées. Il reste l'un des grands produits de l'industrie chimique organique [6]

Le phénol est un composé organique aromatique de formule C_6H_5OH , appelé aussi hydroxy benzène, acide phénique, ou encore acide carbonique. Il est composé d'un cycle aromatique benzénique et d'une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols [7]

On nomme d'habitude les phénols en les considérant comme des dérivés du composé de base [8] Il est solide blanc et sous forme cristalline.[9] [10]

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique. Il constitue la matière première pour la production de bisphénol utilisé dans la fabrication de résines phénoliques, de caprolactame utilisé dans la fabrication du nylon, d'alkyl phénol, de chlorophénols et beaucoup d'autres produits chimiques. [11]

Les phénols sont aussi utilisés dans la préparation d'antiseptiques ainsi que dans la fabrication de caoutchouc, de durcisseurs, de matériaux isolants, de dissolvants, de vernis, de teintures, de laques, d'adhésifs, de produits antirouille, d'encres, de résines synthétiques, de biocides. [12]

1.2.1 Principe de fabrication

Parmi les procédés industriels de la fabrication du phénol :

- a. Deux, les plus anciens, ont pratiquement disparu ; le premier opère par sulfonation du benzène suivi d'une fusion alcaline de l'acide sulfonique formé, le second par chloration catalytique liée à l'hydrolyse basique du chlorobenzène obtenu.
- b. Deux autres, plus récentes, ne représentent à ce jour qu'une faible partie de la production mondiale ; le premier met en œuvre l'hydrochloration en phase vapeur du benzène, complétée d'une hydrolyse (procédé Hoker – Rasching) ; le second convertit le toluène par une oxydation catalytique en phase liquide au mécanisme complexe (procédé DOW).
- c. Pour sa part, l'oxydation en phase liquide du cyclohexane, suivie dans une seconde étape de la déshydrogénation catalytique des produits obtenus (procédé Scientific Désign), n'a donné lieu qu'à la construction d'une seule unité, actuellement arrêtée.

La plus recherchée, malgré sa relative ancienneté, reste l'oxydation du cumène, obtenue par l'alkylation du benzène par le propylène ; l'hydroperoxyde formé subit ensuite un clivage en phénol et acétone. [13].

1.2.2 Toxicité du phénol sur l'environnement

Les industries chimique et pétrolière génèrent une grande variété de polluants organiques hautement toxiques, qui ont conduit à cumuler les effets dangereux sur l'environnement. Les effluents de ces industries contiennent souvent des composés organiques aromatiques qui sont

plutôt résistants à la dégradation naturelle et donc persistent dans l'environnement. Cela les rend capables de transport à long terme et de la bioaccumulation dans les tissus humains et animaux[14]

Le phénol peut provoquer de graves brûlures ; il existe des cas d'intoxications mortelles (passage du produit à travers la peau). Les vapeurs sont également toxiques.

I.3 LE PHENOMENE D'ADSORPTION

I.3.1 Définition

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption.

C'est un traitement efficace pour enlever la matière organique, particulièrement quand la charge moléculaire est importante et la polarité faible. Le charbon actif peut donc être utilisé pour enlever les phénols, les hydrocarbures saturés qui sont des molécules insolubles difficilement attaquables par l'ozone, les pesticides, les métaux lourds, les agents tensio-actifs...

Il existe deux formes de charbons actifs: le charbon actif en poudre (PAC) et le charbon actif granulaire (GAC). Le PAC est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau, il peut adsorber les substances solubles suivantes :

- Adsorption des substances organiques et non polaires comme les huiles minérales, les BTEX, les poly-hydrocarbures aromatiques (PACs), les phénols.
- Adsorption de substances halogénées : I, Br, Cl, H et F
- Odeur
- Goût
- Levures
- Divers produits de fermentation
- Substances non polaires (non solubles dans l'eau)

Parmi les exemples d'application on peut citer:

- Traitement des eaux souterraines polluées
- Traitement contre les micropolluants, adsorption des traces de certains métaux lourds
- Rétention de chlore

Développement théorique

- Filtration fine pour piscines
- Filtration finale pour le rejet d'effluents

Les performances des filtres à charbon actif dépendent de la température, ainsi que du composé à adsorber. [15]

1.3.1. Théorie de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'accumulation d'un soluté (nommé adsorbat) présent dans une phase fluide, liquide ou gazeuse, à la surface interne d'un matériau adsorbant. Elle est différenciée en adsorption physique ou adsorption chimique :

- L'adsorption physique (ou physisorption) repose sur des forces intermoléculaires faibles (liaisons de Van der Waals ou électrostatiques) dont les effets sont réversibles. Du fait de la faible énergie des interactions mises en jeu (moins de 40 kJ.mol⁻¹), la physisorption est faiblement exothermique. De plus, ce type d'adsorption est peu spécifique.
- L'adsorption chimique (ou chimisorption) est basée sur des forces de nature covalente, dont les effets sont souvent irréversibles. L'existence de telles liaisons impose la présence de sites réactifs, tels que les fonctions de surface du charbon actif. Par conséquent, la chimisorption est spécifique. En outre, la chimisorption est plus exothermique que la physisorption (40 à 200 kJ.mol⁻¹).

Le tableau suivant résume les principales différences entre une adsorption chimique et une adsorption physique : [16]

Tableau 1 Différences entre la chimisorption et la physisorption

Paramètre	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température	basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	Physique	Chimique
Liaison	Non spécifique	Spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation	Multicouches	Monocouche

Bien que cette distinction soit conceptuellement utile, il est impossible d'évoquer un type d'adsorption de manière univoque, les deux phénomènes étant simultanés.

Le transfert et l'adsorption d'un soluté s'effectuent selon une succession d'étapes cinétiques. Plusieurs auteurs, ont décrit les quatre phases suivantes, résumées à la figure

Développement théorique

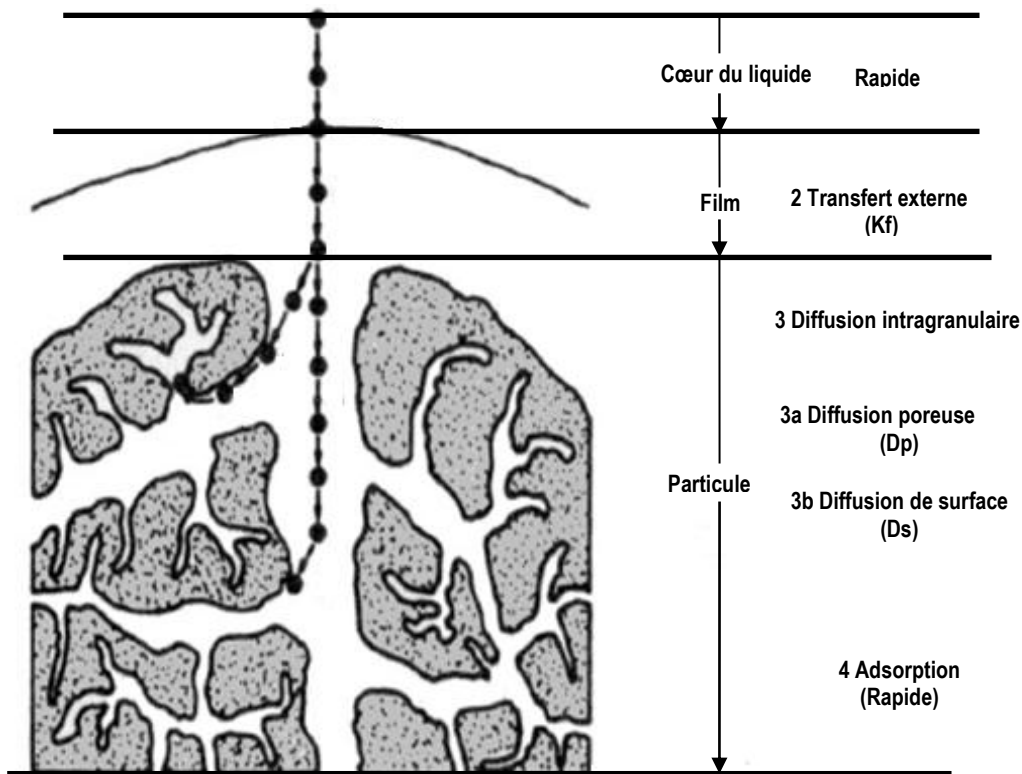


Figure B Les 4 étapes de l'adsorption

1. Transfert du soluté du cœur de la phase liquide vers le film liquide lié à l'adsorbant solide. Ce transfert se fait par diffusion et/ou par convection.
2. Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant. Cette étape est caractérisée par le coefficient de transfert de masse externe global k_f et est purement diffusionnelle.
3. Diffusion du soluté sous l'effet du gradient de concentration. Cette diffusion peut se faire :
 - a. soit à l'état libre, dans le liquide intraparticulaire. Le coefficient de diffusion poreuse D_p caractérise cette migration.
 - b. soit à l'état lié, d'un site d'adsorption à un site adjacent. Le coefficient de diffusion superficielle D_s est spécifique de cette étape.

La différence entre les coefficients D_s et D_p n'est pas toujours faite par les auteurs, qui les regroupent parfois sous un seul coefficient de diffusion effectif D_{eff} (Noll et coll., 1992).

4. Adsorption proprement dite.

Ces étapes s'effectuant en série, la plus lente impose sa loi cinétique. Pour la plupart des auteurs, les étapes 1 et 4 sont rapides. Par conséquent, c'est le transfert de masse externe et la diffusion interne (superficielle et/ou poreuse) qui régissent la cinétique d'adsorption. Plusieurs modèles, prenant en compte préférentiellement tel ou tel coefficient, permettent de simplifier le problème du transfert du soluté dans le grain.

I.3.2 Cinétique d'adsorption

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. Il se manifeste dans le rapport entre la concentration en soluté adsorbée et la concentration en soluté initiale. [17]

Modèles cinétique d'adsorption:

L'étude expérimentale doit être traduite par des relations mathématiques analytiques qui vont faciliter la caractérisation de la vitesse d'adsorption en mesurant les quantités adsorbées en fonction du temps.

I.3.2.1 Modèle pseudo-ordre 1 :

Le plus ancien des modèles cinétiques. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la vitesse peut être écrite par :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_1 (Q_{eq} - Q(t))$$

Équation I-1

Après l'intégration on obtient :

$$\ln(Q_{eq} - Q) = \ln(Q_{eq}) - k_1 t$$

Équation I-2

Le tracé de la courbe $\ln(Q_{eq} - Q_{\text{adsorbée}}) = f(t)$ permettra de déterminer la constante cinétique k_1 et à l'origine $\ln(Q_{eq})$ [18]

I.3.2.2 - Modèle pseudo-ordre 2 :

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [19]

Il s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_2 (Q_{eq} - Q(t))^2$$

Équation I-3

Développement théorique

Où : k_2 : constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-second ordre (g.g-1.min-1).
Après intégration, on obtient la relation 1-4 Cette dernière relation a souvent été appliquée à l'adsorption de polluants sur support solide.

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t$$

Équation 1-4

La constante k_2 constitue la pente de la droite et l'abscisse à l'origine représente $(Q_e)^{-1}$.

1.3.3 Isothermes d'adsorption

En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbat, à une température constante, on trace les isothermes d'adsorption. Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

Concernant l'isotherme de Type I ou de Langmuir, la surface du solide est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Ils sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche (quantité maximale). L'augmentation de la concentration d'adsorbat solution n'augmentera pas la quantité adsorbée; indiquant la saturation de l'adsorbant. [20] [21]

1.3.3.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir :

L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Elle est applicable à l'adsorption mono moléculaire et s'exprime par : [22]

$$q = \frac{x}{m} = q_m \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Équation 1-5}$$

Où :

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

b : constante de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de dissociation K_d égale à $1/b$.

I.3.3.2 Isotherme de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante : [23]

$$q = K.C_e^{1/n} \quad \text{Équation I-6}$$

K, n : constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

Cette isotherme est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites.

I.4 Adsorption en continu :

La réalisation des procédés en continu de dépollution des déchets n'est qu'une manifestation des études établis à l'échelle laboratoire. Une telle étude expérimentale permet de tester, valoriser et quantifier la ou les méthodes de traitement au cours de la recherche.

L'adsorption en continu constitue le défi d'actualité. Elle consiste à surpasser l'état statique (adsorption en batch) pour passer à un état dynamique valorisable au niveau industriel. L'adsorbant est mis en phase liquide et va passer en continu sur le lit adsorbant fixe ou Fluidisé.

La dynamique d'adsorption peut être visualisée en termes de zone d'adsorption active qui se déplace le long de la colonne en laissant derrière elle une zone de saturation schématisée dans la figure suivante :

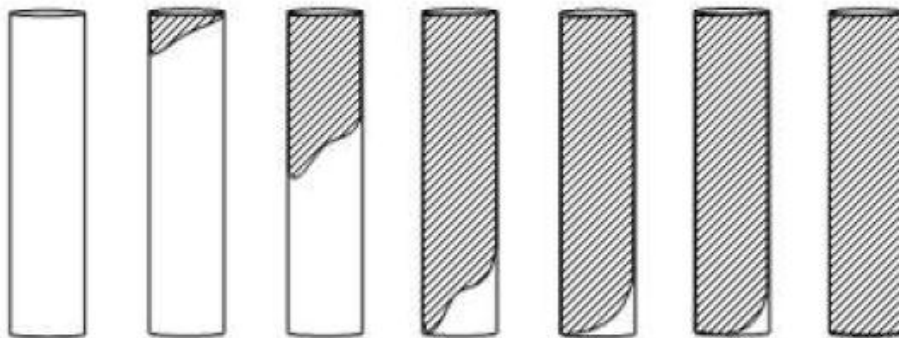


Figure C Déplacement de la zone de saturation

La courbe de percée ou de saturation du lit adsorbant est représentée par la figure suivante

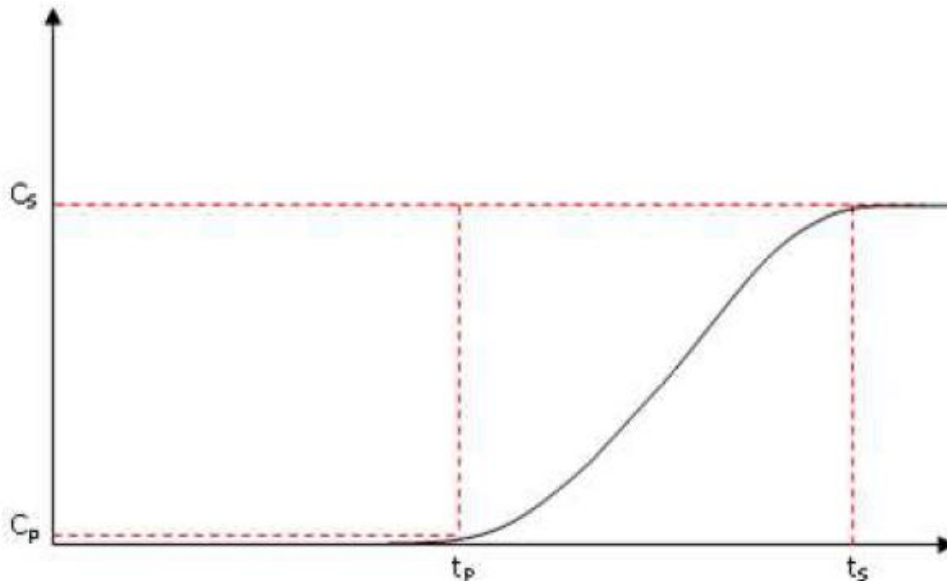


Figure D courbe de percée

Les valeurs C_p et C_s représentent la concentration de percée et de saturation du lit adsorbant. Avec $C_s=0,90 C_0$ et C_p commence à partir d'une concentration égale à $0,1C_0$. Ce concept a été appliqué aux lits d'adsorbants par Lukchis. Cette méthode de traitement des courbes de concentrations en fonction du temps, appelée communément *courbe de percée* est simple et efficace, elle permet d'exploiter rapidement les résultats obtenus et de trouver des corrélations pour les systèmes d'adsorption dynamique.

L'application de cette méthode nécessite la vérification de certaines hypothèses :

- Un lit uniforme ;
- Un débit volumique et une concentration uniformes pour la phase liquide ;
- Pas de changement de phase ;
- Une énergie d'adsorption négligeable ;
- Pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

I.5 Adsorption en continu :

I.5.1 La méthode de la Zone de Transfert de Matière

Une autre alternative à la technique mathématique de dimensionnement d'unité d'adsorption est celle de la Zone de Transfert de Matière. Il a été remarqué que quand l'adsorption se déroule dans une colonne garnie d'adsorbant (filtre), ce n'est pas tout le filtre qui participe au phénomène d'adsorption, mais seulement une partie de ce dernier, dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 90% de l'échange de soluté entre les phases mobile et fixe. [24] [25]

Cette portion de lit nommée « Zone de Transfert de Matière » se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation. Le dimensionnement d'une colonne d'adsorption, en se basant sur le concept de la zone de transfert de matière, peut se faire en calculant trois paramètres intrinsèques caractérisant cette portion du lit, qui indépendamment peuvent être

calculés en se basant sur les phases solide ou liquide.

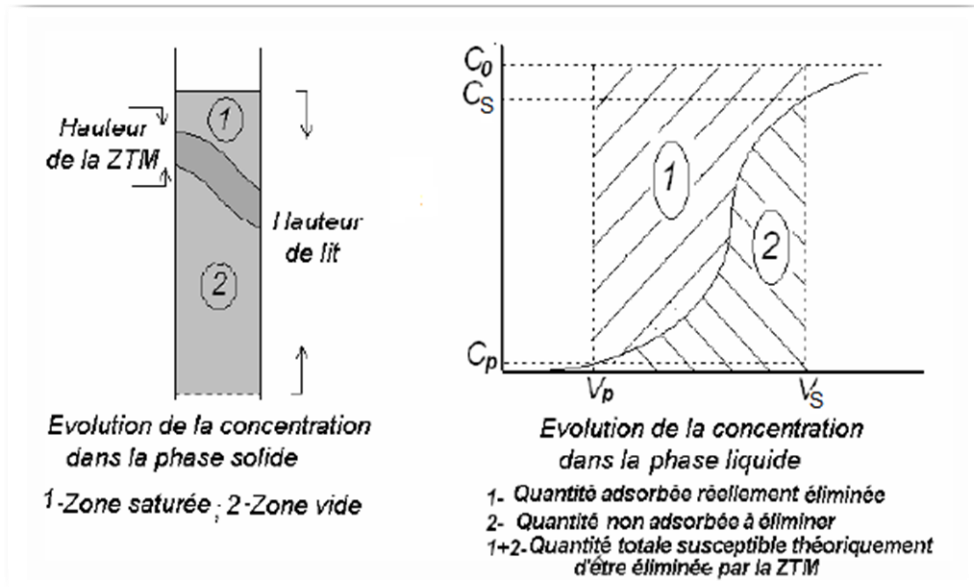


Figure E Schéma du déplacement de la zone de transfert et l'évolution de la concentration en fonction du volume [26]

1.5.1.1 La capacité fractionnaire (F)

L'efficacité d'élimination de l'adsorbant est déterminée par le calcul de la capacité fractionnaire. C'est le rapport entre quantité d'adsorbant qui participe réellement au phénomène d'adsorption et la quantité totale d'adsorbant.

la quantité maximale d'adsorbât qui peut être éliminée par le lit à l'intérieur de la zone de transfert est représentée le surface du rectangle V_E à V_{Bp} et de 0 à C_0 :

$$X_{\max} = C_0 (V_E - V_{Bp}) \quad \text{Équation I-7}$$

- V_E : volume d'effluent traité dont la concentration instantanée au temps t est égale ou supérieure à 90% de la concentration d'entrée.

- V_{Bp} : Il correspond au volume d'effluent traité dont la concentration instantanée C_p au temps de percée t est inférieure à 10% de la concentration initiale.

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

$$X_{Bp} = \int_{V_{Bp}}^{V_E} (C_0 - C_i) dV \quad \text{Équation I-8}$$

Développement théorique

La capacité fractionnaire est donnée par le rapport :

$$F = \frac{X_{Bp}}{X_{\max}} = \frac{\int_{V_{Bp}}^{V_E} (C_0 - C_i) dV}{C_0 (V_E - V_{Bp})} \quad \text{Équation I-9}$$

1.5.1.2 La hauteur de la zone de transfert de matière (H_Z)

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

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

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

$$H_Z = U_Z \cdot t_Z = U_Z \cdot (t_E - t_{Bp}) \quad \text{Équation I-10}$$

U_Z est la vitesse de déplacement de H_Z et t_Z (déterminé graphiquement) le temps nécessaire à la ZTM pour se déplacer d'une hauteur équivalente à sa propre profondeur. Donc deux inconnues sont à déterminer, à savoir U_Z et H_Z . Par ailleurs, le temps nécessaire à la Zone de Transfert de Matière pour se déplacer dans tout le lit est t_L :

$$t_L = H_L \cdot U \quad \text{Équation I-11}$$

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

$$t_L = (t_E - t_f) \Rightarrow U = \frac{H_L}{(t_E - t_f)} \quad \text{Équation I-12}$$

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

$$U_Z = U \Rightarrow U_Z = \frac{H_Z}{t_Z} = \frac{H_L}{(t_E - t_f)} \quad \text{Équation I-13}$$

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

Développement théorique

- Si $F = 1$, cela veut dire que l'adsorbant est totalement épuisé (saturé), le temps de formation de la zone de transfert de matière peut être substantiellement le même que le temps t_Z .
- Si $F = 0$, dans ce cas, l'adsorbant est propre et le temps de formation de la zone de transfert est très court et à la limite nul. Ces conditions aux limites peuvent être décrites par une seule relation à savoir :

$$t_f = (1 - F)t_Z = (1 - F)(t_E - t_{Bp}) \quad \text{Équation I-14}$$

$$\Rightarrow H_Z = H_L t_Z / (t_E - t_f) = H_L t_Z / [t_{Bp} + F(t_E - t_{Bp})] \quad \text{Équation I-15}$$

Sachant que :

$$t = \frac{V}{Q} \quad \Rightarrow H_Z = \frac{H_L (V_E - V_{Bp})}{V_{Bp} + F(V_E - V_{Bp})} \quad \text{Équation I-16}$$

1.5.1.3 Vitesse de déplacement de la zone de transfert (U_Z)

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

$$U_Z = \frac{H_Z}{t_Z} = \frac{H_L}{(t_E - t_f)} = \frac{H_L}{t_{Bp} + F(t_E - t_{Bp})} \quad \text{Équation I-17}$$

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

1.5.1.4 Nombre d'unité de transfert (N_Z)

La hauteur du lit est donnée par :

$$Z = H_L = H_Z N_Z \quad \text{Équation I-18}$$

D'où :

Développement théorique

$$N_Z = \frac{H_L}{H_Z} = \frac{H_L [V_{Bp} + F(V_E - V_{Bp})]}{H_L (V_E - V_{Bp})} = \frac{V_{Bp} + F(V_E - V_{Bp})}{(V_E - V_{Bp})}$$

Équation I-19

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

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

1.5.1.5 Quantités d'adsorbât éliminées au point de percée : X_P et X_P/m

La quantité de produit éliminée par le lit au point de percée peut être estimée par [25] :

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

Équation I-20

Et celle éliminée par l'adsorbant par :

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

Équation I-21

I.6 La biodégradation et la croissance bactérienne

Les bactéries sont des organismes vivants unicellulaires procaryotes, caractérisés par une absence de noyau et d'organites. Elles sont présentes dans le sol, dans l'eau, dans l'air et comme parasites des autres organismes vivants. Elles sont à l'origine de beaucoup de maladies infectieuses. Une bactérie est un organisme extrêmement petit, constitué d'une seule cellule et nécessite un grossissement de mille fois pour être observé au microscope. [27]

Ce sont des organismes asexués, la reproduction se fait par division cellulaire. La bactérie se multiplie par fission binaire : grandit puis se divise en deux cellules filles séparées par un septum de division formé par la paroi cellulaire. Durant la division, l'ADN se duplique ainsi que les autres constituants. Divers systèmes enzymatiques de synthèse et de dégradation participent à la division cellulaire. Une cellule va donner naissance à deux cellules identiques appelées cellules filles, qui à leur tour deviennent mères, etc..., On appelle cela un mode de reproduction binaire ou scissiparité. [28]

Il y a plusieurs facteurs qui peuvent influencer la croissance bactérienne. On peut citer : la température, le pH, la quantité d'oxygène présente dans le milieu, la pression osmotique. [29]

Développement théorique

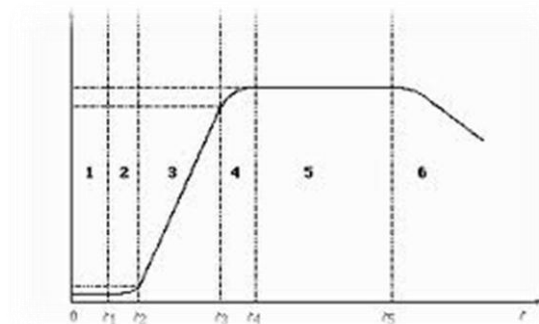


Figure F Les six phases de la croissance bactérienne

Lorsque les conditions du milieu sont favorables (présence de nutriments, température et pH favorables, absence d'antiseptiques ou d'antibiotiques...), la croissance microbienne suit la courbe de la figure 1-VI où on peut distinguer six phases : [30]

1. phase de latence : cette période sépare le moment de l'inoculation du moment où la croissance devient perceptible. C'est une période d'adaptation des microorganismes à leurs nouvelles conditions de vie.
2. phase d'accélération phase de démarrage de la croissance avec augmentation de la vitesse de celle-ci.
3. phase de croissance exponentielle durant laquelle la vitesse de reproduction cellulaire est maximale ainsi que le taux de croissance.
4. phase de ralentissement : la vitesse de croissance diminue, il y a épuisement des nutriments du milieu de culture et accumulation des déchets.
5. phase stationnaire : il y a inactivation totale de la culture dont le nombre d'individus n'augmente plus, ceci est dû à un facteur limitant dans l'environnement.
6. phase de déclin : les ressources sont épuisées et le nombre de bactéries diminue, on assiste à une lyse cellulaire.

Un grand nombre de microorganismes, essentiellement les bactéries aérobies, sont capables de dégrader le phénol grâce aux enzymes qu'elles peuvent sécréter pour métaboliser ce composé. Parmi les genres concernés on cite : les *Pseudomonas*, les *Vibrions*, les *Enterobacteries*, les *Alcaligenes*, les *Azotobacter*, les *Rhodococcus*, les *Phanerochaere* et les *Cryptococcus* [31]

I.6.1 Croissance :

Afin d'avoir le meilleur taux de consommation de la matière organique, il faut travailler avec des bactéries en phase exponentielle de croissance. Ceci implique une certaine précaution et un timing parfait lors de la manipulation.

I.6.2 Généralité sur le genre *Pseudomonas Aeruginosa*

Pseudomonas aeruginosa (Ps.a) ou bacille pyocyanique est une bactérie gram-négatif du genre *Pseudomonas*, l'espèce la plus fréquemment isolée en bactériologie médicale découvert par Gessard en 1882.

Pseudomonas aeruginosa est un bacille à Gram négatif, non sporulé. Les bacilles sont fins de 0,5 à 0,8 μm de diamètre sur 1,5 à 3,0 μm de longueur, se présentant de manière isolée ou

groupés par deux ou en courtes chaînes, droits et très mobiles grâce à un flagelle polaire, dépourvus de spores et de capsules. [28].

Les *Pseudomonas aeruginosa* sont des bactéries ubiquitaires, largement répandues dans l'environnement, vivent en saprophytes dans le sol et dans les eaux douces et marines. Elles se retrouvent sur les plantes, les denrées alimentaires, entraînant, parfois, leur altération. De nombreuses souches pouvant se développer à basse température (souches psychrophiles) contaminent les produits pharmaceutiques conservés au réfrigérateur. On peut occasionnellement les isoler de la flore intestinale de l'homme ou de l'animal au niveau des fosses nasales. Elles constituent, pour la plupart, une flore commensale. Mais leur capacité à résister à de nombreux antibiotiques et antiseptiques explique leur présence de plus en plus fréquente en milieu hospitalier. Ils se comportent comme des pathogènes opportunistes souvent à l'origine d'infections nosocomiales. Dans les habitations humaines, elles se retrouvent dans les siphons d'évier et les réservoirs d'eaux de pluie qui, lorsque qu'elles sont utilisées pour l'arrosage des plantes, peuvent provoquer des maladies sur les plantes en particulier les fleurs Elle peut enfin contaminer le matériel hospitalier, hôtelier (robinetterie), médical (sondes, trocarts, cathéters) ou chirurgical (instruments, matériels de prothèse), les solutions antiseptiques, les solutés injectables, des produits médicamenteux ou cosmétiques. [32]

La culture est facile sur milieux ordinaires. Elle se fait strictement en aérobiose. La température optimale de croissance est 30°C mais les souches d'origine humaine, réputées pathogènes, supportent des températures plus élevées et se développent jusqu'à 41°C, contrairement aux souches de l'environnement. Une odeur caractéristique de fleur de seringas s'exhale des cultures. Un milieu sélectif contenant un dérivé d'ammonium quaternaire : le cétrimide ou CétavlonR (bromure de N-cetyl-N-N-N triméthylammonium) et de l'acide nalidixique permet l'isolement de Ps.a de prélèvements plurimicrobiens. [33].

I.7 La bioadsorption

La bioadsorption est une propriété de certains types de biomasses microbiennes, vivantes inactives ou mortes, à lier et concentrer les produits nocifs contenus dans une solution aqueuse en faible concentration. [34] Les recherches menées sur la bioadsorption ont révélé qu'elle était parfois un phénomène complexe où les espèces pouvaient être déposées sur le bioadsorbant au moyen de différents mécanismes de sorption tels que l'échange d'ions, la complexation, la chélation, la (micro) précipitation, les interactions électrostatiques etc... En effet, les ions métalliques ainsi que d'autres éléments peuvent se fixer à la biomasse par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la nature de la biomasse et des conditions environnementales. Ces mécanismes par lesquels ces éléments se fixent à la biomasse font intervenir le plus souvent des interactions électrostatiques, les forces de Van Der Waals, des liaisons covalentes, des réactions d'oxydoréduction, de la précipitation ou une combinaison de ces différents procédés. Les groupements de la biomasse chargés négativement tels que les groupements carboxyliques, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour adsorber d'autres éléments. Dans la littérature, on trouve de nombreux articles impliquant la fixation de certains métaux lourds par des bactéries spécifiques. [34]

I.7.1 Le biofilm

I.7.1.1 Définition :

Durant les processus de biodégradation, des interactions interviennent entre les différents paramètres : La surface du matériau est en interaction avec le milieu extérieur, les microorganismes présents sous forme de biofilm réagissent avec la surface du matériau et le biofilm est dépendant du milieu extérieur. Chaque interaction est importante, elle va influencer sur l'évolution des propriétés du matériau [35].

Un biofilm est une communauté de micro-organismes incluse dans une matrice extracellulaire. Si les conditions environnementales sont appropriées, les biofilms peuvent se former sur tout type de surface, organique ou synthétique. Ils peuvent être mono- ou polymicrobiens (la plaque dentaire est par exemple un biofilm comprenant des dizaines voire des centaines d'espèces différentes). [36]

Un biofilm est constitué de cellules microbiennes adhérentes sur des surfaces immergées et fixes dans une matrice protectrice composée essentiellement de polysaccharides. Les biofilms sont présents sur tous les types de support quel que soit leur nature.

Il existe deux modèles de biofilms :

- Un modèle monospécifique : Biofilm formé d'une seule espèce.
- Un modèle forme d'un consortium d'espèces différentes [35]

Les biofilms sont essentiellement constitués de cellules microbiennes, d'exopolymères et d'eau. Les exopolymères peuvent représenter de 50 à 90% du carbone organique présent dans le biofilm. Les microorganismes se trouvent à l'intérieur du gel de polymères. Les études, qui ont été faites, ont montré l'hétérogénéité du biofilm. [37].

I.7.1.2 Développement

Selon le modèle développemental, les étapes de formation du biofilm sont :

1. Formation primaire du biofilm. : Le film primaire ou film conditionnant peut être composé de substance organique (protéine, glucide et lipide).
2. Transport des cellules du milieu vers le support.
3. Adsorption ou adhésion réversible : Attachement à une surface de bactéries planctoniques au moyen de divers facteurs d'adhérence. L'attachement peut avoir lieu en quelques minutes
4. Adsorption ou adhésion irréversible : Elle est liée à la production de substances polymériques extracellulaires.
5. Formation locale de microcolonies par multiplication bactérienne et colonisation de la surface. Début de la synthèse de la matrice extracellulaire qui consiste en polysaccharides, protéines et ADN. Cette étape a lieu en quelques heures, consécutivement à l'adhésion irréversible.
6. Maturation Formation de macrocolonies et développement de la structure tridimensionnelle, possiblement complexe, du biofilm (e.g. piliers, canaux).

Développement théorique

7. Biofilm établi, avec possibilité de mouvement par expansion locale dispersion mécanique ou programmée. Selon les conditions environnementales et les bactéries impliquées, le biofilm peut n'être composé que de quelques couches de cellules, ou atteindre plusieurs millimètres/centimètres d'épaisseur. [35]

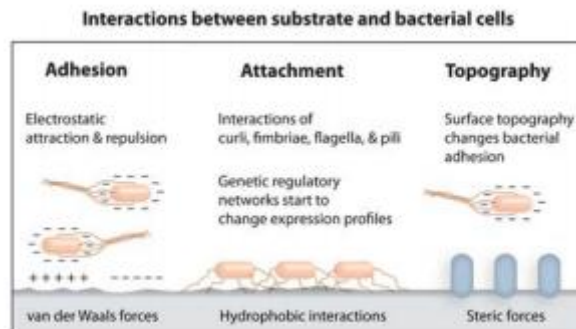


Figure G Interaction entre le substrat et la bactérie

L'attachement initial de la bactérie à la surface du substrat est caractérisé par répulsion ou attraction électrostatique. Une fois l'obstacle est surpassé, l'interaction hydrophobique influence l'attachement de la bactérie à la surface. [38].

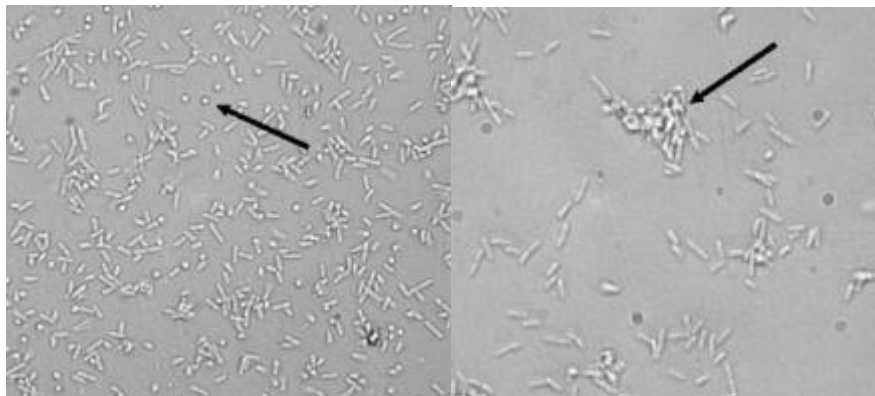


Figure H état des bactéries avant et au début de la formation du biofilm

La photo à gauche montre l'état des bactéries avant la formation du biofilm, contrairement à la photo de droite représente le début de formation du biofilm (attachement définitif).[39]

PARTIE EXPERIMENTALE



II. PARTIE EXPERIMENTALE :

II.1 MATERIEL ET METHODOLOGIE DE TRAVAIL :

II.1.1 Matériel :

II.1.1.1 Matériel usuel du laboratoire :

- Balance analytique KERN ALS 120-4N (10^{-4} g)
- Spectrophotomètre SHIMADZU UV mini 1240 + Cuve de mesure en quartz
- Deux tamis à deux différents diamètres (1,2 et 0,8mm)
- Etuve
- Verrerie ordinaire du laboratoire
- Agitateur
- Thermomètre

II.1.1.2 Adsorption en continu

La colonne utilisée est représentée sur le schéma suivant :

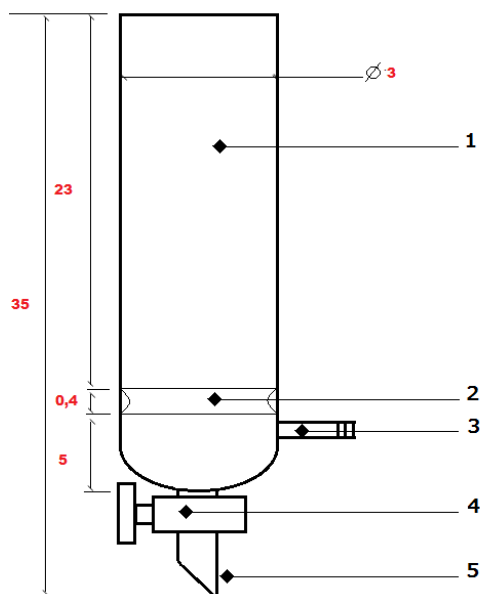


Figure II-I Schéma et dimensions de la colonne

Les dimensions en centimètre de la colonne apparaissent en rouge.

1 : Le corps de la colonne : Il comporte l'espace réservé au charbon actif lors de la procédure d'adsorption.

2 : Verre fritté : Il est placé juste au-dessus de l'entrée de l'air. Porosité de 50 à 80 μ m.

3 : Une entrée d'air.

4 : Une vanne.

5 : Une sortie équipée d'une vanne.

La colonne utilisée est un verre du Duran borosilicate 3,3, ce qui offre une très bonne résistance à l'eau, aux solutions neutres et acides, aux acides concentrés et à leurs mélanges, ainsi qu'au chlore, au brome, à l'iode et aux substances organiques.[40]

II.1.1.3 Pompe péristaltique :

La pompe utilisée est Gilson Minipuls ® 3

II.1.2. Montage du réacteur en continu :

Le réacteur utilisé est un réacteur sous forme de colonne qui s'alimente en phénol grâce à la pompe péristaltique. Le design de la colonne nous a simplifié son utilisation que ça soit en adsorption simple ou en bioadsorption. Les avantages spécifique vis-à-vis à l'adsorption et la bioadsorption du dispositif sont:

Un filtre en verre fritté qui sert non seulement comme support pour le lit de charbon mais aussi comme filtre pour la solution descendante après avoir passé par le lit adsorbant/bioadsorbant. Avec sa porosité uniformément répartis sur sa surface, le verre fritté permet d'avoir une aération uniforme sur tout le volume du lit de charbon.

Une entrée d'air placée juste au-dessous du verre fritté qui va aérer le lit du charbon pour éviter le colmatage de dernier. Parallèlement à ça, une telle aération va pouvoir fournir l'oxygène nécessaire aux bactéries pour avoir la dégradation la plus rapide du phénol.

Une sortie équipée d'une vanne qu'on l'ouvre durant la manipulation et qu'on la referme lors du lavage du verre fritté.

Le dispositif est présenté par le schéma suivant :

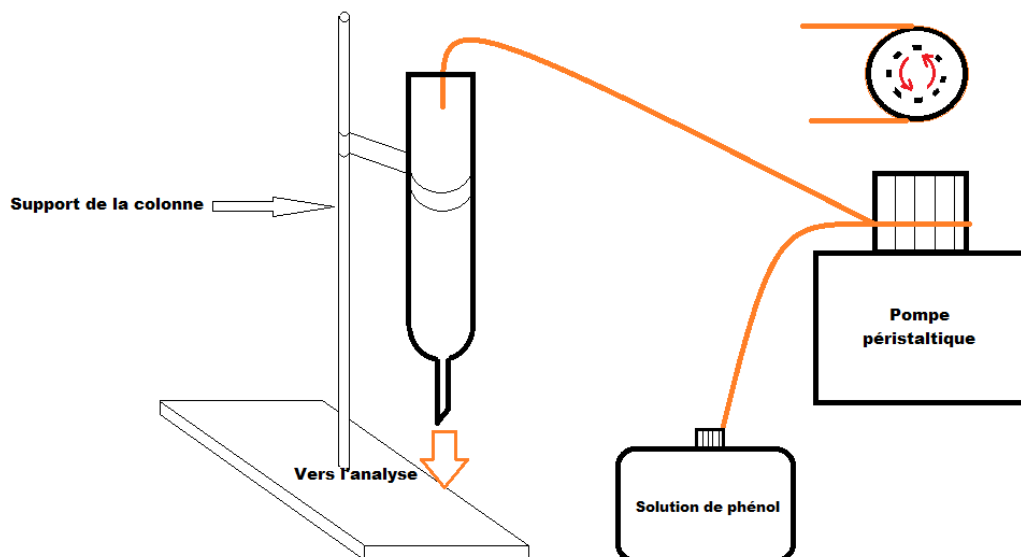


Figure II-J Schéma de l'installation

Toutes les manipulations ont été faites à température ambiante. Elle varie entre 24 et 26°C durant la période allant du 25/05 au 15/06/2014. La température a été mesurée grâce à un thermomètre ordinaire.

Ce dispositif a été utilisé tout au long des manipulations.

1. Méthodologie :

II.1.3 Isotherme d'adsorption :

Les manipulations sont effectuées dans les conditions suivantes :

- Peser des masses égales de charbon (2g) à l'aide de la balance analytique .
- Préparer une solution de phénol à 1000 mg.L^{-1} dans une fiole jaugée de 500 mL.
- Faire des dilutions pour avoir des solutions de divers concentrations (1000, 600, 500, 300, 150, 100, 80, 60, 40, 20 mg.L^{-1})
- Mettre les masses de charbon déjà pesée dans des erlenmeyer de 100mL et ajouter par la suite un volume de 50mL de la solution visée de phénol, mesuré à l'aide de la même éprouvette qui a été utilisée dans toutes les manipulations.
- Agiter pour un temps suffisamment long (150 minutes) dans un agitateur à température ambiante.
- Mesurer la densité optique à l'aide du spectrophotomètre à 269 nm.

II.1.4 Cinétique d'adsorption :

Les essais de cinétique se sont effectués dans les conditions suivantes:

- Peser 7 masses égales de charbon (2g) à l'aide de la balance analytique.
- Préparer dans une fiole jaugée de 500mL une solution de phénol à 200 mg.L^{-1} .
- Mettre chaque masse pesée dans son erlenmeyer.
- Ajouter 50mL de la solution précédemment préparée dans chaque erlenmeyer.
- Agiter tous les erlenmeyer dans l'agitateur à température ambiante.
- Laisser les s'agiter et programmer des prélèvements au cours du temps sans avoir recours à un arrêt de d'agitation.
- Mesurer la densité optique à l'aide du spectrophotomètre à 269nm.

II.1.5 Culture et mesure de la masse bactérienne :

Les manipulations ont été faites dans un espace sein et stérile grâce à un bec benzène.

- Ensemencer les souches bactériennes dans 2L du milieu nutritif ;
- Agiter et diviser le contenu sur 10 flacons, chaque flacon contient 150mL.
- Mesurer la densité optique avec le spectrophotomètre à 600nm,
- Peser des filtres découpés sous forme ronde à l'aide de la balance analytique;
- Etablir trois fois une filtration en passant par un filtre poreux ;
- Séchage dans l'étuve à 60°C ;

- Mesure de la masse sèche (masse sèche des bactéries + filtre) à l'aide de la balance analytique ;

II.1.6 La fixation des bactéries sur le lit de charbon :

La préparation du lit à bactéries fixes se fait de deux différentes façons :

- Préparer le lit adsorbant sur la colonne.
- Faire passer le flux bactérien en boucle sur le lit adsorbant.

Le temps de fixation de bactérie est jugé suffisant lorsqu'il y aura une diminution importante de la densité optique à 600nm. Cette diminution signifie qu'un pourcentage important des bactéries s'est déjà fixé sur le support de charbon.

II.2 RESULTATS ET DISCUSSION

Les étapes d'expérimentation, les résultats obtenus et leurs discussions seront présentés dans cette partie du travail. Avant d'entamer les essais sur le réacteur en continu, on a eu recours aux essais en batch. Le plan de travail qu'on a adopté, a été réparti sur quatre parties : adsorption en batch, biodégradation en batch, adsorption en continu, et enfin bioadsorption en continu.

II.2.1 Adsorption en discontinu :

Afin de caractériser le charbon actif granulaire utilisé, une adsorption en batch est effectuée.

Les isothermes à différentes concentrations ont été établies ainsi que les courbes de cinétiques qui permettront d'évaluer la cinétique d'adsorption.

II.2.1.1 Isotherme d'adsorption :

Le tracé des courbes de la quantité du phénol adsorbée en fonction de la concentration est donné dans la courbe ci-dessous :

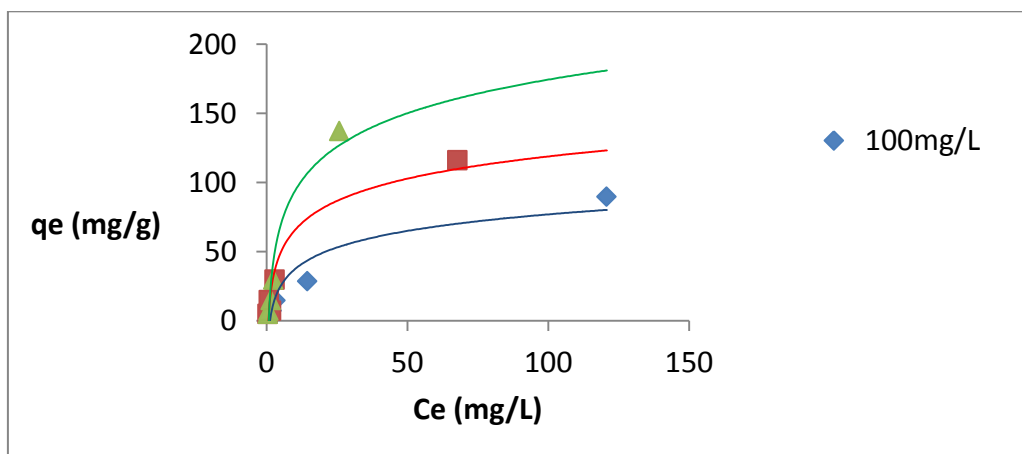


Figure II-K La quantité du phénol adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration du phénol en solution à l'équilibre

Partie expérimentale

La courbe de tendance prend une allure exponentielle. L'isotherme est de type I.

La linéarisation des formules de Freundlich et de Langmuir a permis d'établir le graphique suivant :

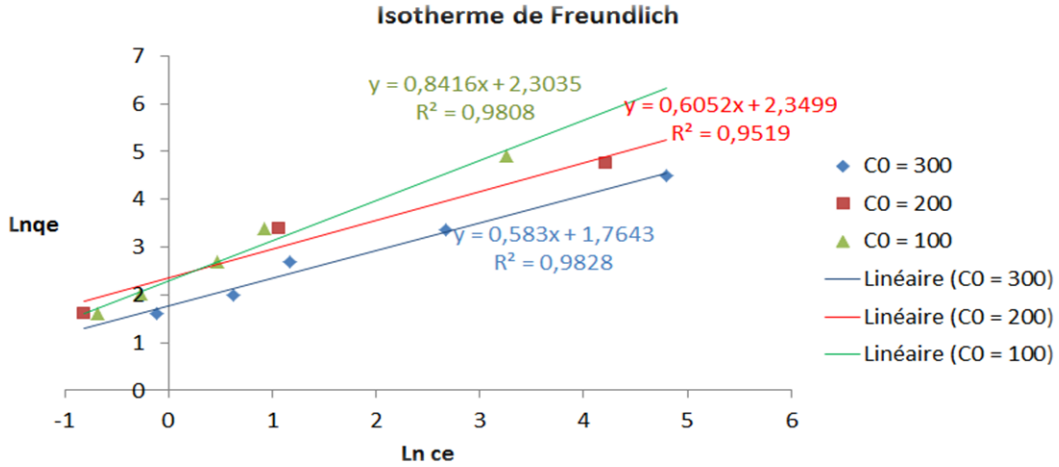


Figure II-L Isotherme de Freundlich $\ln q_e = f(\ln c_e)$

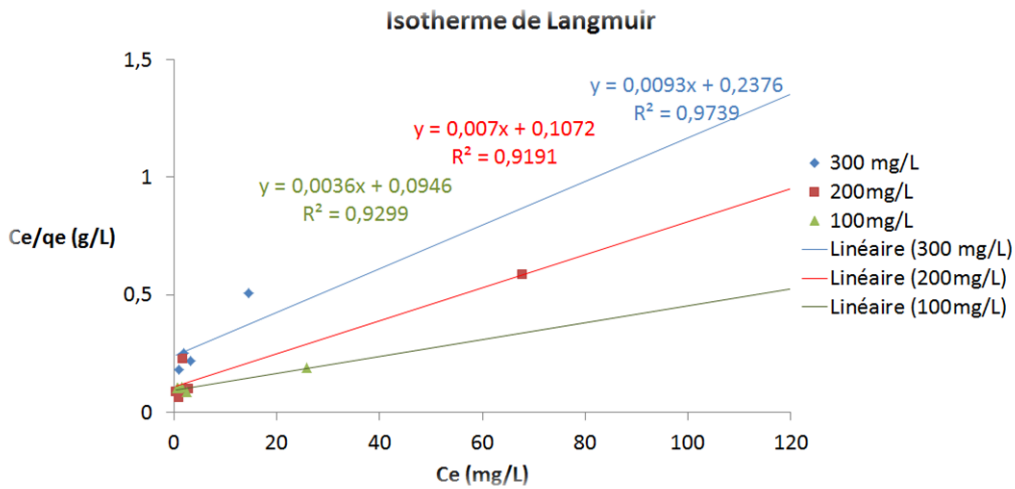


Figure M Isotherme de Langmuir $C_e/q_e = f(C_e)$

Les valeurs des paramètres spécifiques de Freundlich et de Langmuir sont donnés par :

Tableau II-I Calcul des différents paramètres de Freundlich et Langmuir

Modèle	Concentration (mg.L ⁻¹)	Paramètre	Valeur
Freundlich	300	Kf	5,84
		n	1,72
		R ²	0.9828
	200	Kf	10,48
		n	1,65
		R ²	0.9519
	100	Kf	10,01
		n	1,19
		R ²	0.9802
Langmuir	300	qm (mg.g ⁻¹)	107,53
		b (L.mg ⁻¹)	0,039
		R ²	0.9737
	200	qm (mg.g ⁻¹)	142,86
		b (L.mg ⁻¹)	0,065
		R ²	0.9191
	100	qm (mg.g ⁻¹)	277,78
		b (L.mg ⁻¹)	0,038
		R ²	0.9299

Avec :

1. Pour le modèle de Freundlich :
 - La pente de la linéarisation est égale à 1/n.
 - L'ordonné à l'origine représente le LnK_F.
2. Pour le modèle de Langmuir :
 - La pente de la linéarisation est égale à 1/q_m.
 - L'ordonné à l'origine est égale à 1/bq_m.

Selon les valeurs obtenues de R² (facteur de corrélation), les deux modèles décrivent le processus d'adsorption du phénol. Mais, le modèle de Freundlich le décrit sensiblement mieux..

Les valeurs du rapport 1/n sont dans les différentes isothermes inférieures à 1. Ce qui indique une adsorption favorable du phénol sur le charbon actif utilisé. De plus, plus le paramètre n est proche de 1, plus l'hétérogénéité de la surface est importante.

Plus le paramètre K_F a une valeur élevée, plus la quantité adsorbée est grande. Les valeurs du K_F ont pu atteindre les environs de 10. Il est numériquement égal à q_e en prenant C_e comme unité. Ce qui peut être traduit par une affinité relativement élevée vis-à-vis du phénol. [41]

Parallèlement et à partir du modèle de Langmuir, la quantité maximale adsorbée peut arriver à plus de 260mg.g⁻¹. Les valeurs du paramètre adimensionnel R_L (=1/(1+bC₀)) sont comprises entre 0 et 1 (voir annexe), ce qui prouve une adsorption favorable du phénol. [42]

II.2.1.2 Cinétique d'adsorption :

Le tracé de la concentration du phénol en fonction du temps $C(t) = f(t)$, a donné le graphe du dessous :

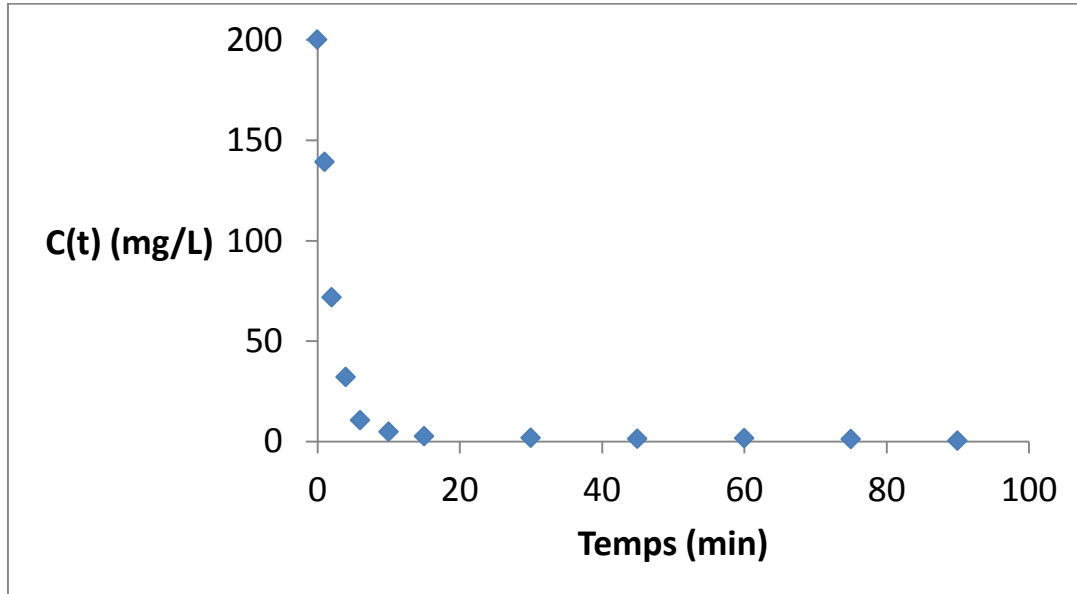


Figure II-N Variation de la concentration phénolique en solution au cours du temps

La concentration du phénol en solution diminue en fonction du temps jusqu'à atteindre le point d'équilibre avec une concentration qui s'approche du zéro après un temps de 20 minutes. La quantité de phénol a été adsorbée au maximum.

Deux modèles simples décrivant la cinétique d'adsorption ont été utilisés. Le modèle pseudo-ordre 1 et celui de l'ordre 2. La linéarisation des graphes de valeurs est représentée comme suit :

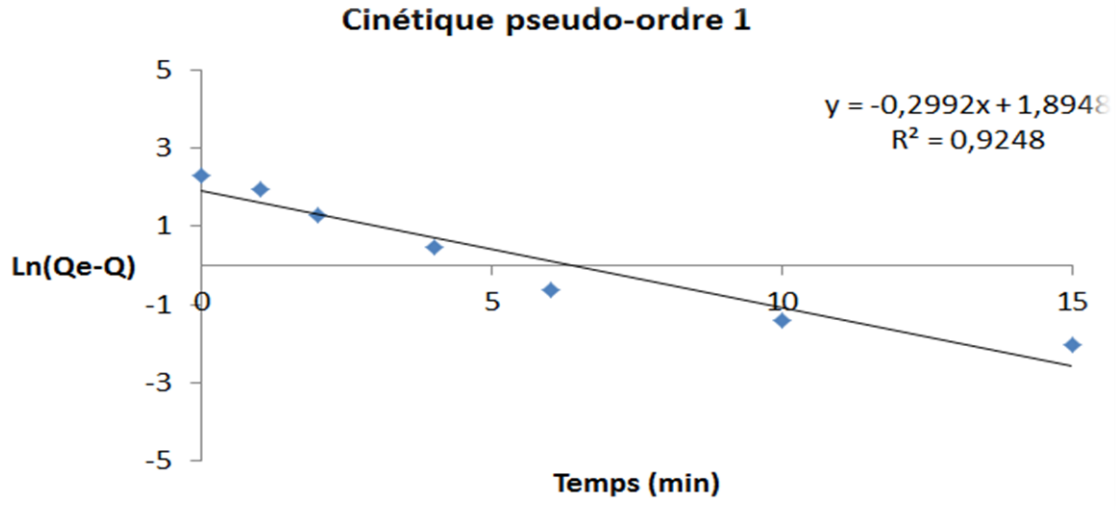


Figure II-O Courbe du modèle pseudo-ordre 1 $\text{Ln}(Q_e - Q) = f(t)$

A partir de la linéarisation de la courbe, on détermine :

- La pente de la droite = $-k_1$
- L'abscisse à l'origine = Logarithme népérien de la quantité adsorbée pratique.

La constante de vitesse k_1 qui est égale à $0,2992 \text{ min}^{-1}$ et la quantité adsorbée au point d'équilibre On a obtenu un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9248$. Avec $6,67 \text{ mg.g}^{-1}$ est la quantité adsorbée pratique.

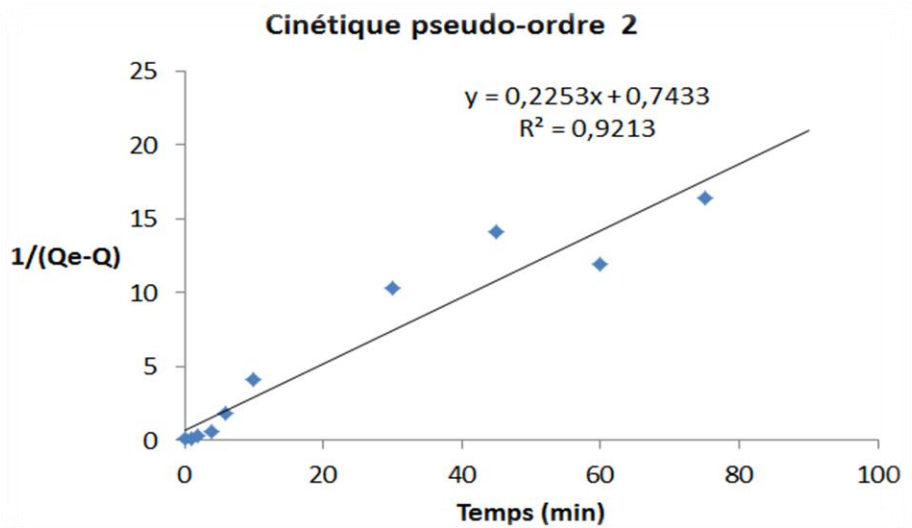


Figure II-P Courbe du modèle pseudo-ordre $1/(Q_e - Q) = f(t)$

Le graphe est sous forme d'une droite qui ne passe pas par l'origine avec un facteur de corrélation de 0,9353. La pente de la droite représente la constante de vitesse k_2 qui est égale à $0,2448 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$. A partir de l'ordonnée à l'origine ($1/Q_e$), la quantité adsorbée à l'équilibre est de $1,96 \text{ mg.g}^{-1}$.

II.2.2 Biodégradation :

Une partie du travail se base sur la maîtrise de la masse bactérienne en matière de biodégradation vis-à-vis du phénol et de croissance bactérienne. La courbe d'étalonnage de la masse bactérienne en fonction de la densité est représentée dans l'annexe 4.

Le phénol est un composé aromatique difficilement assimilé par la biomasse (la masse bactérienne). Il est indispensable d'évaluer la capacité des bactéries à prendre le phénol comme source de carbone.

II.2.2.1 Influence du type du milieu nutritif :

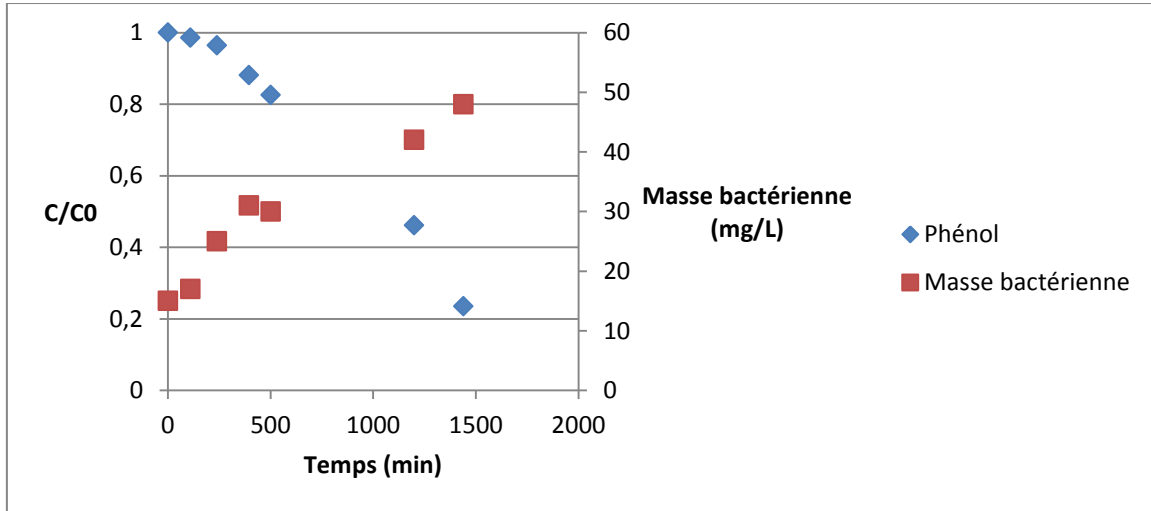


Figure II-Q Influence du type du milieu nutritif (Milieu 1 sans extrait de levure)

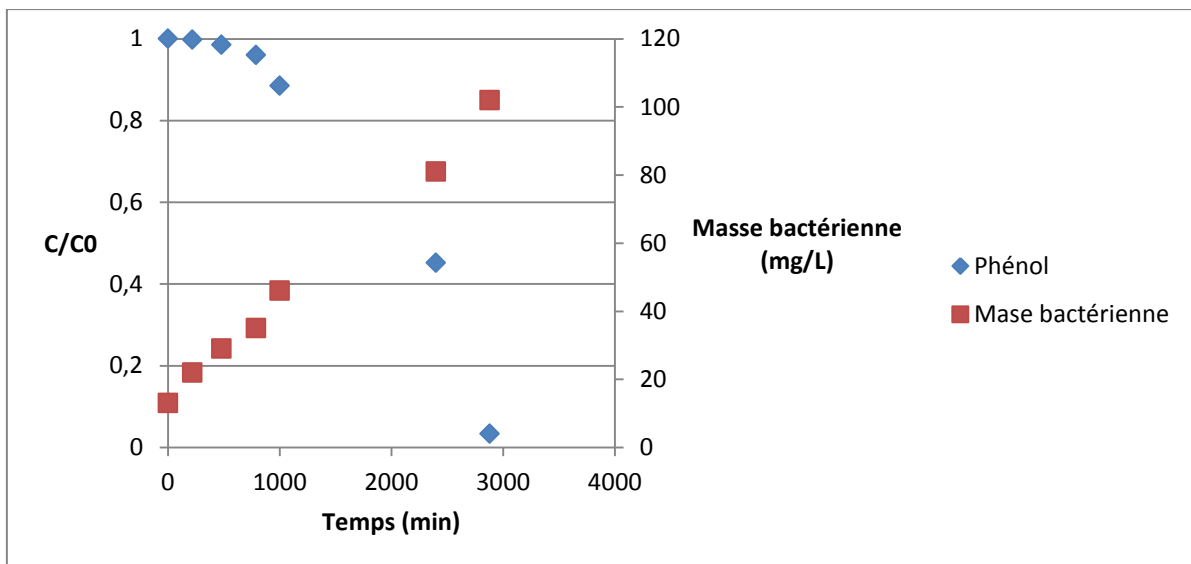


Figure II-R Influence du type du milieu nutritif (Milieu 1 avec extrait de levure)

L'utilisation de l'extrait de levure a entraîné une croissance bactérienne très importante par rapport à celle dans un milieu nutritif exempt de cet extrait.

Le suivi de l'évolution de la concentration instantanée en phénol a permis d'évaluer l'affinité des bactéries à biodégrader le phénol. L'extrait de levure représente une source de

carbone facilement assimilable par les bactéries, ce qui est traduit par une phase de latence relativement lente avant que la biomasse commence à biodégrader le phénol. Cependant, la concentration en phénol dans le cas où la bactérie était ensemencée dans le milieu 1 la phase de latence était moindre.

La masse bactérienne n'a pas cessé d'augmenter depuis le début. Ceci peut être expliqué par les quantité d'extrait de levure présentes en solution. En outre, durant la phase de latence, la masse des bactéries du milieu 1 a été pratiquement constante, et par la suite, elle a commencé à augmenter au cours du temps.

II.2.2.2 Influence de la préadaptation :

Pour mettre en évidence ce paramètre, il suffit de travailler sur deux milieux nutritifs ; le premier ne contient aucune trace de phénol, cependant le deuxième en contient.

Les résultats obtenus qui relient la masse bactérienne et la concentration en fonction du temps sont représentés dans les figures qui suivent :

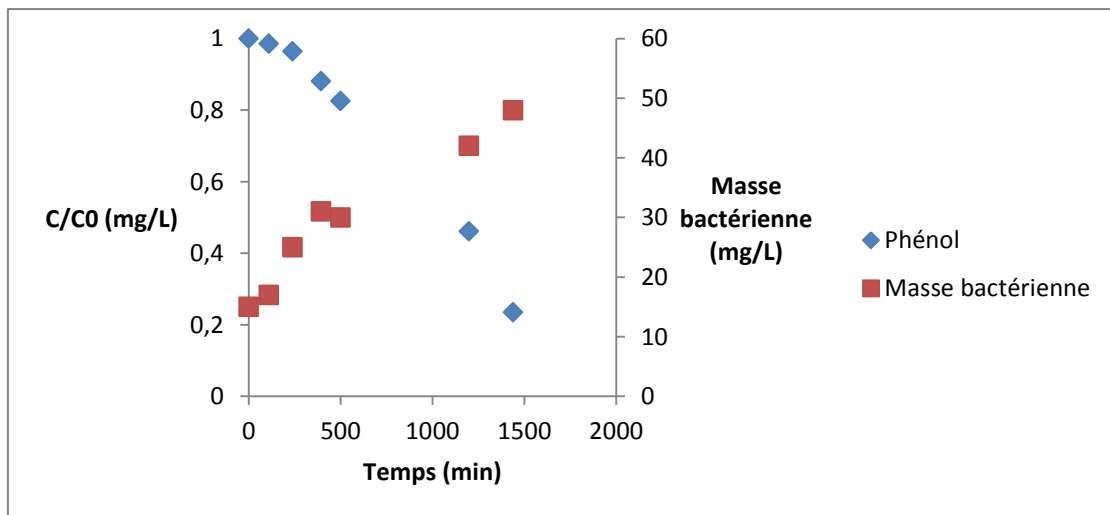


Figure OII-5 Influence de l'adaptation des bactéries (bactéries adaptées)

Partie expérimentale

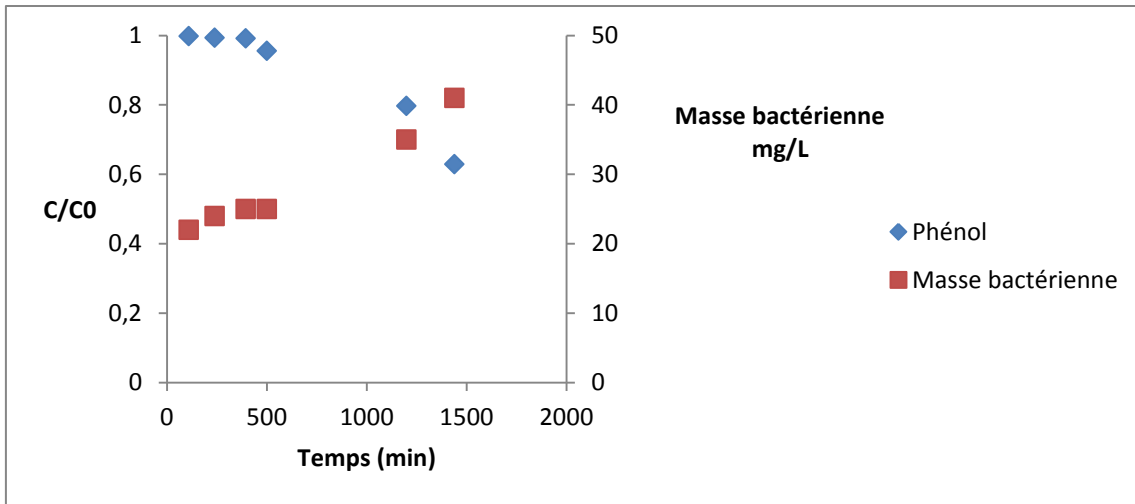


Figure II-T Influence de l'adaptation des bactéries (bactéries non-adaptées)

Le rôle de la préadaptation des bactéries est de préparer les bactéries à avoir le phénol comme source principale de carbone. Les bactéries adaptées ont directement commencé à consommer le phénol graduellement cependant celles qui n'ont pas reçu une préadaptation, elles ont mis du temps pour consommer le phénol (une phase de latence qui arrive jusqu'à 8h). L'évolution de la masse bactérienne varie contrairement à la concentration en phénol.

II.2.3 Adsorption en continu :

Après avoir caractérisé le charbon utilisé, des essais en système continu ont été réalisés.

Les expériences ont été faites à un débit constants en faisant varier les masses introduites de charbon actif (6, 8, 10g) pour deux concentrations (200 et 300 mg.L⁻¹) à un débit fixe de 10mL.min⁻¹. Par la suite, des prélèvements, à des temps arbitraires et relativement proches, sont effectués en sortie de colonne.

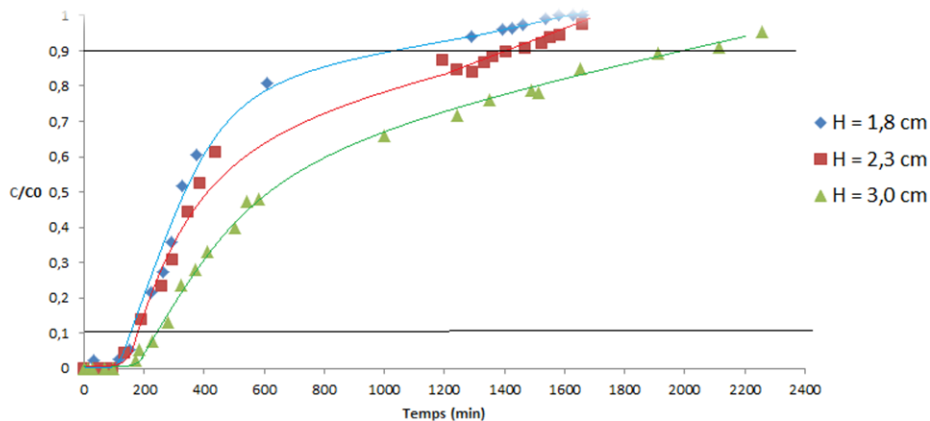


Figure II-U Courbes de percée concentration initiale en phénol (200mg.L)

Partie expérimentale

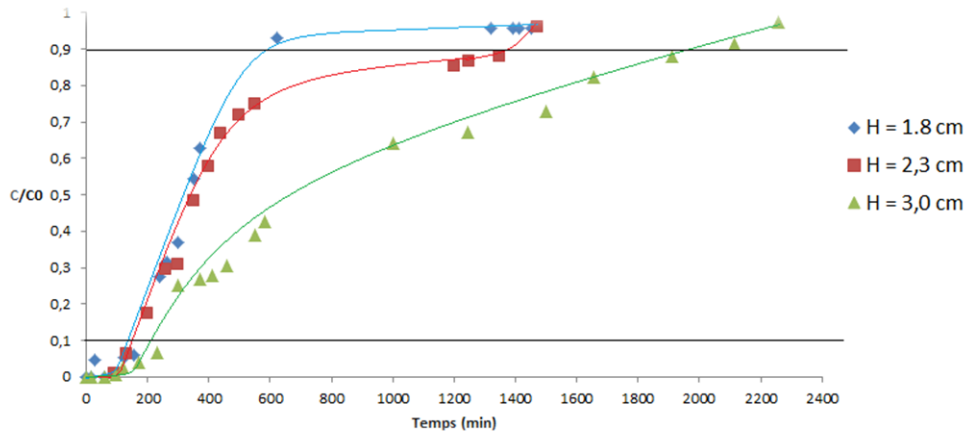


Figure II-V Courbes de percée concentration initiale en phénol (300mg.L)

Les courbes de percées à des différentes hauteurs du lit adsorbant avec une concentration constante (200mg.L^{-1}) de l'adsorbat sont sous la forme d'un « S ». La concentration sortante augmente au cours du temps. Le calcul des différents paramètres caractérisant l'adsorption en continu sont donnés dans le tableau de l'annexe 4.

Afin d'établir les relations entre la concentration entrante et la hauteur du lit avec les paramètres expérimentaux on a tracé les graphes suivant :

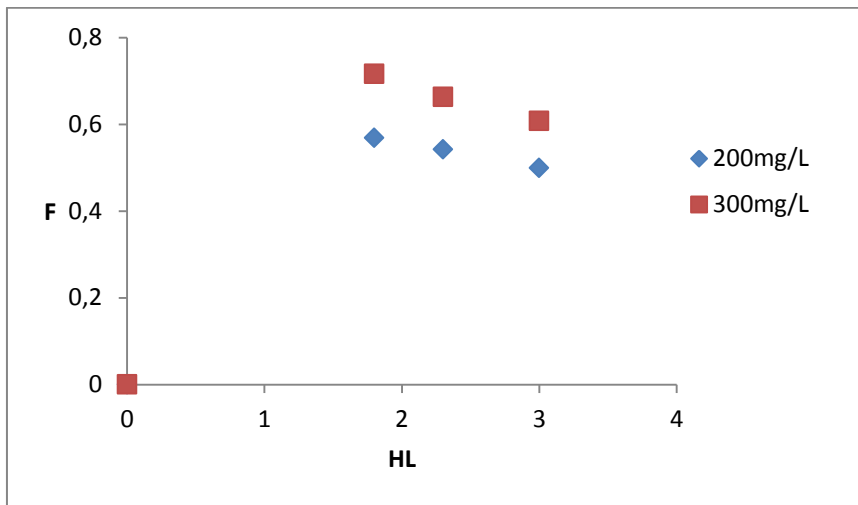


Figure II-W Variation de la capacité fractionnaire en fonction la hauteur du lit

Partie expérimentale

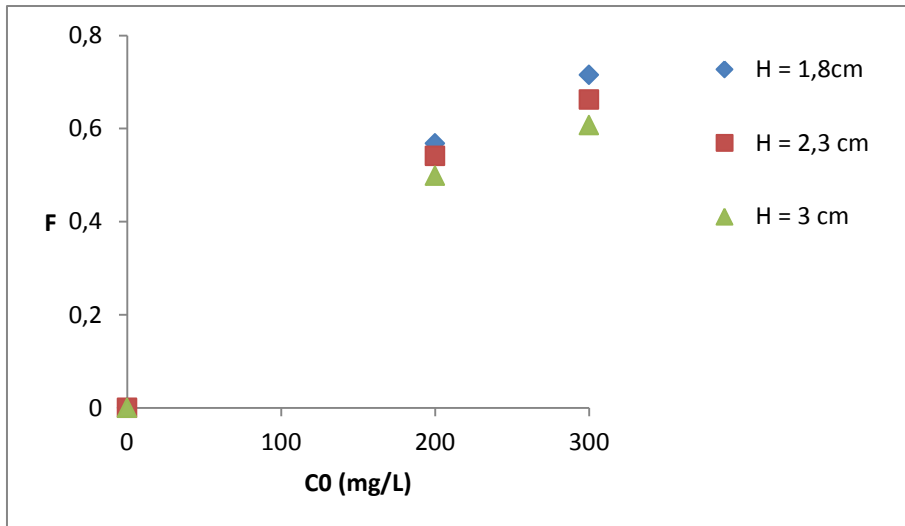


Figure 0II-X Variation de la fraction en fonction la concentration

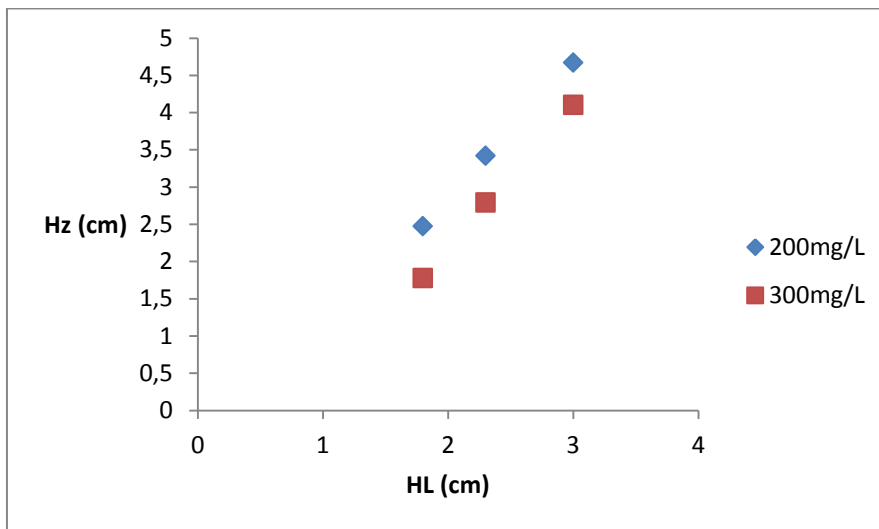


Figure II-Y Variation de la hauteur de la zone de la zone de transfert en fonction la hauteur du lit

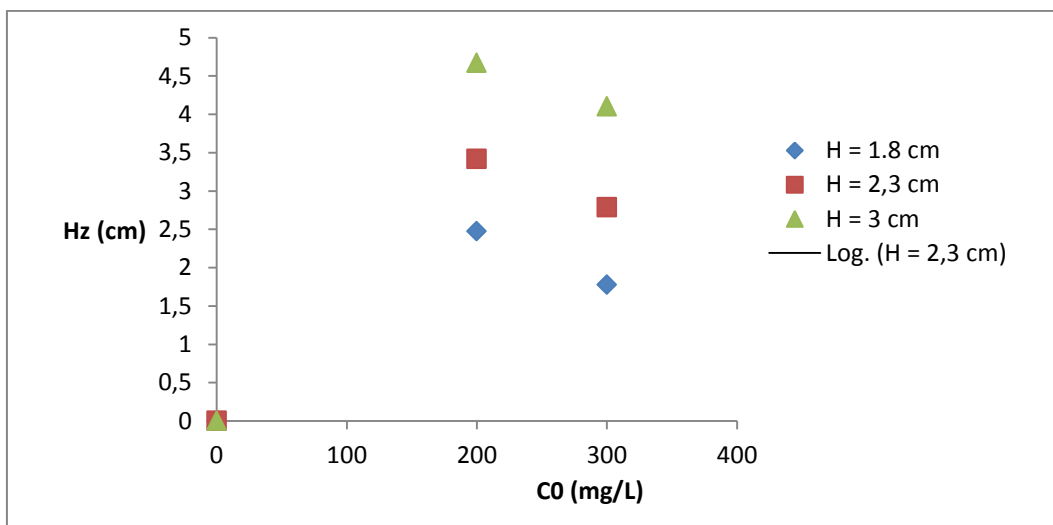


Figure 0II-Z Variation de la hauteur de la zone de la zone de transfert en fonction la concentration

Partie expérimentale

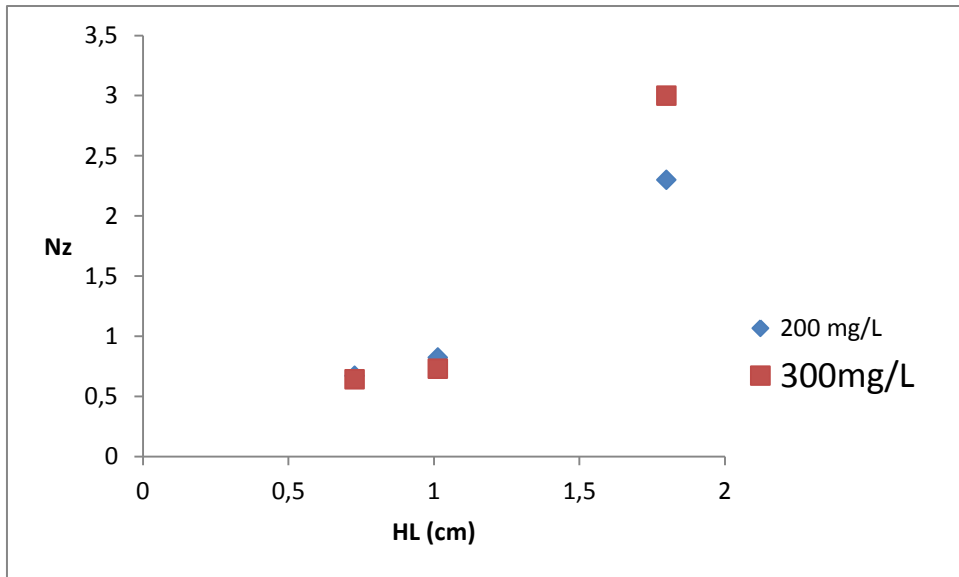


Figure II-AA Variation du nombre d'unités de transfert de en fonction la hauteur du lit

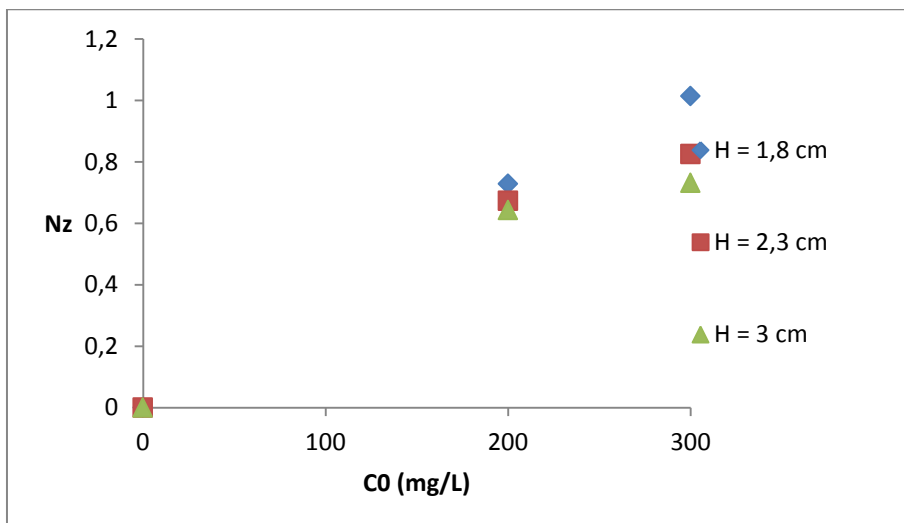


Figure II-BB Variation du nombre d'unités de transfert de en fonction la concentration

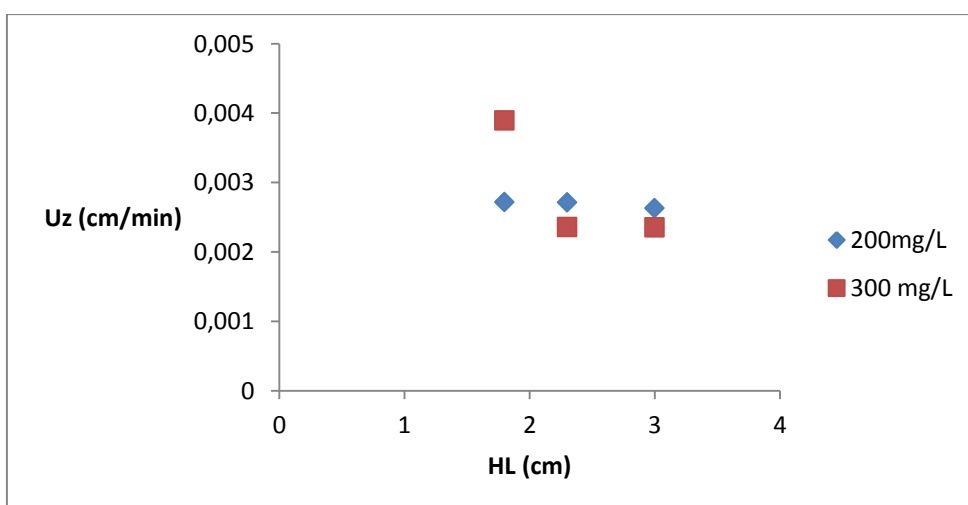


Figure II-CC Variation de la vitesse de déplacement de la zone de transfert de en fonction la hauteur du lit

Partie expérimentale

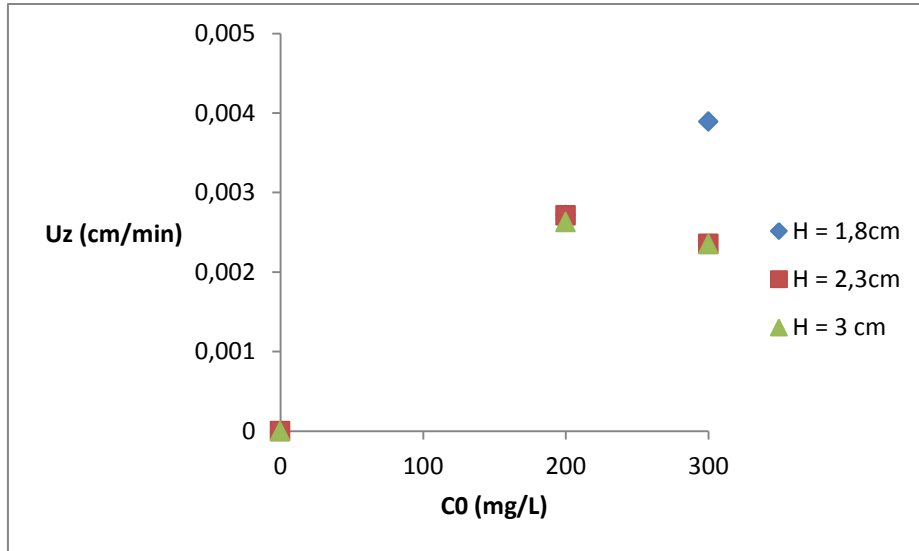


Figure II-DD Variation de la vitesse de déplacement de la zone de transfert de en fonction la concentration

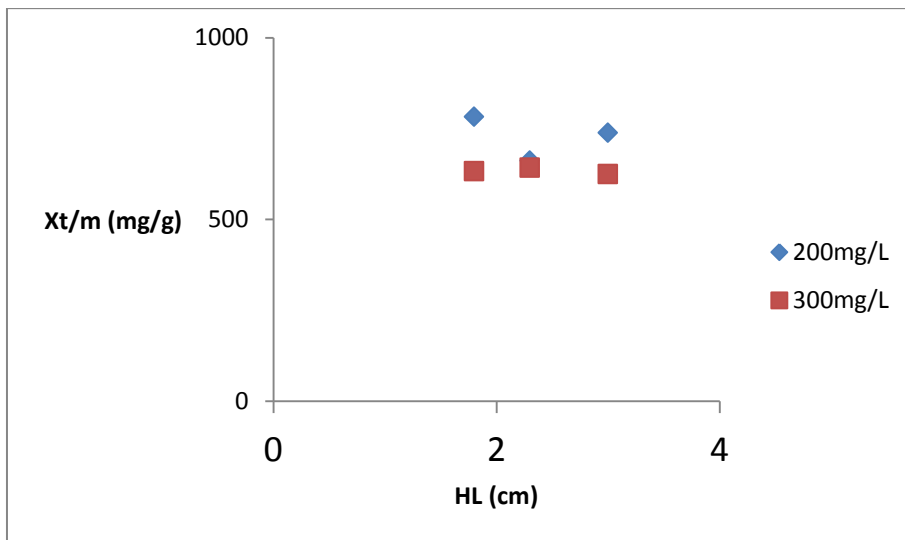


Figure II-EE Variation de la quantité globale éliminée par gramme de charbon actif en fonction la hauteur du lit

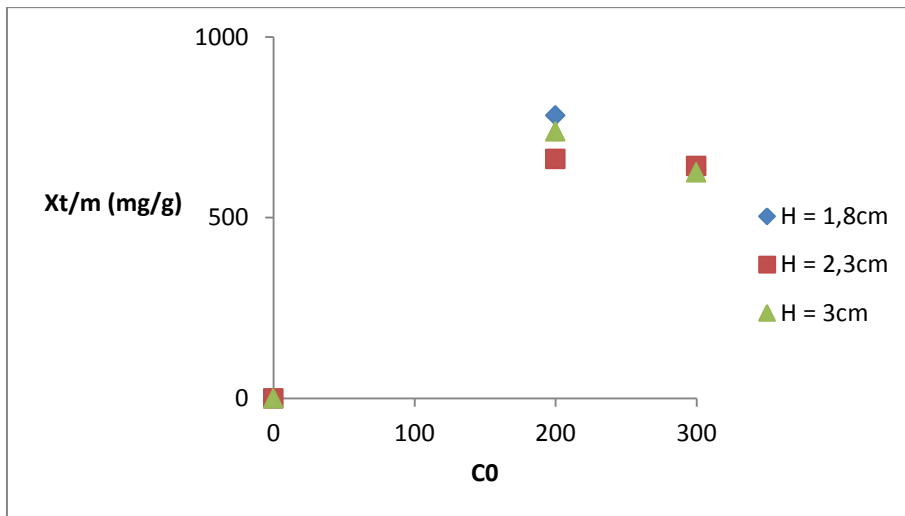


Figure II-FF Variation de la quantité globale éliminée par gramme de charbon actif en fonction de la concentration

II.2.3.1 La capacité fractionnaire :

Selon les graphes de la fraction en fonction de la concentration et de la hauteur, il n'y a pas une très grande différence lors de l'augmentation de la hauteur du lit ou de la concentration à l'entrée. Cependant, une telle différence peut être importante (valorisable) à une échelle plus grande.

La performance du lit s'améliore avec l'augmentation de la concentration à l'entrée. L'influence de la hauteur du lit a eu un sens inverse par rapport à la concentration. Le volume du lit adsorbant n'a pas été totalement utilisé. Il y avait des volumes morts causés par les chemins préférentiels au sein du lit lui-même. Avec un lit plus petit en hauteur, le pourcentage des volumes morts diminue. Ceci est prouvé par le calcul de la surface spécifique utilisée par gramme de charbon calculée à partir de la valeur de X_T (la quantité totale adsorbée).

II.2.3.2 Hauteur de la zone de transfert :

Plus la zone de transfert est petite, plus l'adsorption est meilleure. Augmenter les chances de contact entre l'adsorbât et les sites actifs de l'adsorbant va devoir conduire à une meilleure adsorption. La hauteur de la zone de transfert est l'indicateur important de l'efficacité de l'adsorption.

L'augmentation de la concentration dans une même hauteur du lit a eu un effet positif sur la hauteur de transfert, i.e. une diminution de la zone de transfert. Ceci peut être expliqué par le nombre important de sites actifs que le charbon actif granulaire possède. Un excès de concentration (des concentrations plus élevées) aurait pu avoir un contre-effet sur la variation de H_z . Un tel excès va provoquer une saturation lors de l'arrivée du débit ce qui va augmenter la hauteur zone de transfert et par la suite le processus de dépollution par adsorption en continu sera moins efficace.

L'augmentation de la hauteur du lit dans une même concentration entrante de phénol mène à une augmentation de la zone de transfert. Avec :

$$H_z = (H_L \cdot t_z) / (t_s - t_f)$$

Il y a aussi le facteur du temps de transfert t_z , le temps de saturation t_s et le temps de formation de la zone de transfert. Traçant les courbes de variation de ces trois paramètres en fonction de la hauteur du lit :

Partie expérimentale

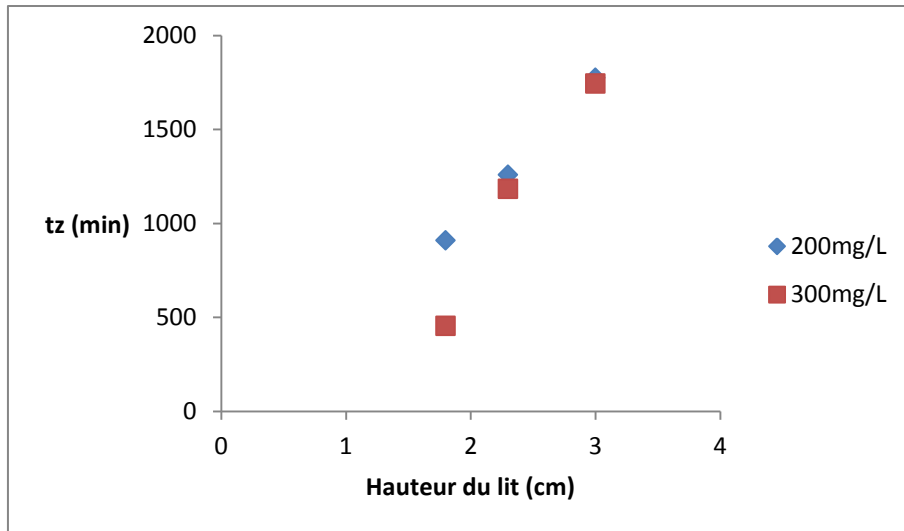


Figure II-XXVII Variation de t_z en fonction de la hauteur du lit

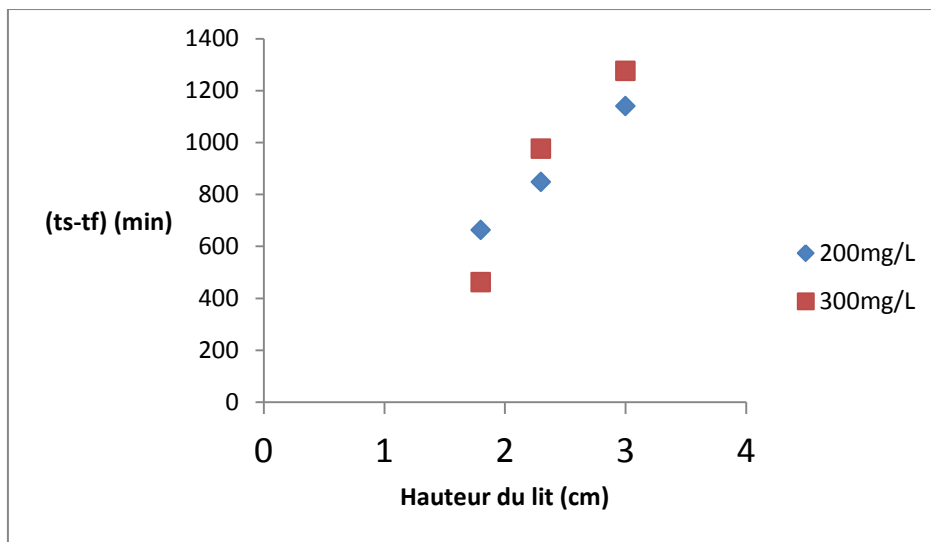


Figure II-XXVIII Variation de $(t_s - t_f)$ en fonction de la hauteur du lit

Le t_z et la différence entre le temps de saturation du lit et le temps de formation de la zone de transfert deviennent plus importants avec l'augmentation de la hauteur du lit. Ceci dit que l'augmentation de la hauteur du lit a eu un effet plus important sur le temps nécessaire pour atteindre le point de saturation que sur le temps de formation de la zone de transfert.

II.2.3.3 Vitesse de déplacement de la zone de transfert U_z :

Ce facteur aide à caractériser le lit adsorbant. C'est un paramètre spécifique au lit.

A une concentration constante, la vitesse U_z reste pratiquement inchangée avec le changement de la hauteur du lit. En outre, l'augmentation de la concentration a conduit à une diminution de cette vitesse.

II.2.3.6 Le nombre d'unités de transfert N_Z :

Plus N_Z est élevé, plus rapide est l'épuisement du lit.

Selon les deux tracés de la variation de N_Z en fonction de la hauteur et de la concentration, le nombre d'unités de transfert augmente graduellement avec l'augmentation de la hauteur du lit. On remarque aussi, à une hauteur constante, une légère augmentation du nombre d'unités de transfert.

II.2.4 Bioadsorption en continu :

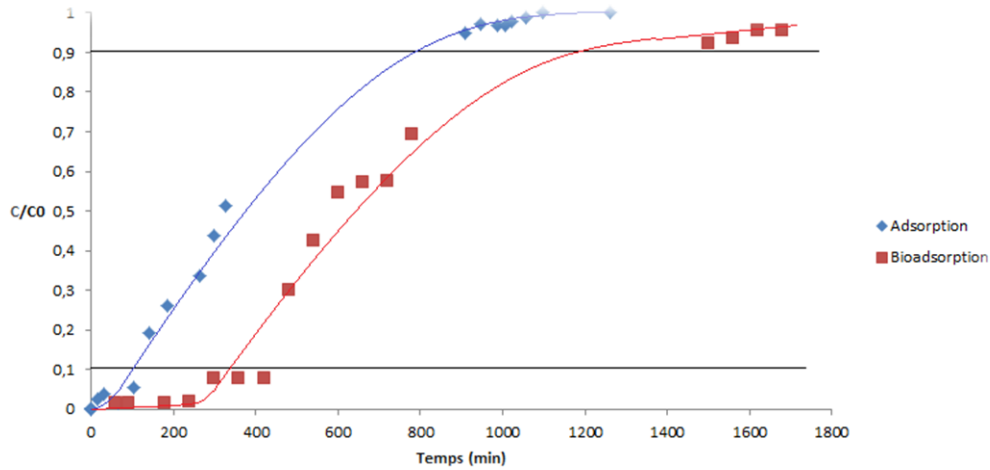


Figure II-XXIX Courbes de percée en bioadsorption et adsorption pour la même concentration en phénol et pour la même hauteur du lit

L'allure de la courbe en bioadsorption porte aussi la même forme (« S ») que celle en adsorption simple.

Le calcul des différents paramètres est donné dans le tableau de l'annexe 4. On remarque une différence importante entre les deux graphes qui se traduit par :

- Une même hauteur du lit dans les deux cas.
- Des volumes et des temps de percée et de saturation plus importants en bioadsorption qu'en adsorption.
- Une fraction d'élimination presque égale dans les deux cas.
- Un nombre d'unité de transfert plus élevé en adsorption.
- Un déplacement plus lent de la zone de transfert dans la bioadsorption qu'en adsorption.
- $X_{T, \text{BioAD}}$ supérieur à $X_{T, \text{AD}}$, tel que $X_{T, \text{BioAD}}$ et $X_{T, \text{AD}}$ sont les quantités globales éliminées en bioadsorption et en adsorption respectivement.

L'influence de la présence de bactéries a été clairement démontrée par le calcul des paramètres expérimentaux. Ceci dit, le lit adsorbant plus épuisable que le lit bioadsorbant qui se traduit par un nombre d'unités plus élevé. Un taux d'élimination plus important en bioadsorption avec une différence qui arrive jusqu'à 50mg/g de charbon actif. Une telle

Partie expérimentale

augmentation peut être expliquée par la biodégradation importante du phénol par les bactéries fixées sur le lit.

CONCLUSION GÉNÉRALE



Conclusion générale :

L'affinité du charbon actif utilisé vis-à-vis au phénol a été prouvée grâce à l'établissement des isothermes et des cinétiques d'adsorption et le calcul des paramètres correspondants.

Le phénol a bien été biodégradé par la bactérie *Pseudomonas Aeruginosa*. Une préadaptation est nécessaire pour avoir la consommation la plus rapide que possible du phénol. L'ajout de l'extrait de levure donne une importante masse bactérienne. Les déductions en ce qui concerne la nature les milieux nutritifs et de la préadaptation ont été directement exploitée dans la bioadsorption.

Malgré le peu de variations qui a été porté sur la concentration entrante en phénol et la hauteur du lit adsorbant, on a pu constater et suivre la variation des différents paramètres caractérisant l'adsorption en continu en utilisant la méthode de la zone de transfert. Les paramètres les plus importants ont été développés et interprétés. La quantité globale éliminée par un gramme de charbon actif granulaire reste pratiquement constante avec la hauteur du lit et augmente graduellement avec la concentration entrante. L'épuisement du lit dépend uniquement de la concentration entrante en phénol.

La différence entre les performances en adsorption continu et en bioadsorption qu'en adsorption simple s'explique par la consommation du phénol au sein du lit.

Bibliographie

1. Wuithier, P. *Raffinage et Génie chimique*. Edition technip, 1972, tome 1.
2. Desjardins, R. *Le traitement des eaux*. 2^e Ed. Revue de L'école Polytechnique de Montréal, 1999.
3. Bouabane, E-H. *Adsorption sur charbon actif de molécules organiques. Comparaison des paramètres de l'adsorption obtenus à l'aide de différents modèles*. 1993
4. Duran, M-A et Guy, M. *Contribution à l'étude de l'adsorption et de la biodégradation de composés organiques sur le charbon actif*. 1^e ed. [S.l.]: [s.n.]. 1997.
5. Grévillet, G. *Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux*. Culture Sciences - Chimie, Laboratoire des sciences du génie chimique - CNRS - ENSIC, Nancy, 2004.
6. Chauvel, A., *Manual Of Economic Analysis Of Chemical Processes*. 1st ed. New York: McGraw-Hill, 1981.
7. Ouahes, C. *Chimie organique*, office des publications universitaires, pp293-304. 2003.
8. Hart, H., Conia, J-M. *Introduction à la chimie organique*. Dunod, Paris, pp.217-218. 2002.
9. Pichard, A. *Phénol*. INERIS, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, version N°2-1, INERIS-DRC-01-25590-ETSC-APi/SD N°01dr021.doc. pp.1-40. Mai 2005.
10. Ministère Fédéral Allemand de la Coopération économique et du Développement, *Catalogue des normes antipollution : volume III, Substances chimiques et groupes de substances/registre des substances*, ISBN 3-528-02312-0
<http://www2.gtz.de/uvp/publika/french/vol>.
11. Pichard, A. *Fiche de données toxicologique et environnementales des substances chimiques*. INERIS 2003, France ; 1-40.
12. Reardon, K-F., Mosteller, D-C., Bull Rogers, J., Duteau, N-M., Kim, K-H. *Biodegradation kinetics of aromatic hydrocarbon mixtures by pure and mixed bacterial culture*. Environmental Health Perspectives (110) 2002 ; 1005-1011.

13. C. S. A. S , R. A. R. Boaventura. *Biodegradation of phenol by Pseudomonas putida DSM 548 in a trickling bed reactor*. Biochemical Engineering Journal (9) 2001 ; 211-219.
14. Wiley, J & Sons. Zvi Rapaport. *The chemistry of phenols*. 2 Volume, 13 Août 2004. 123-152
15. Boyer, D. *Théorie statistique de l'adsorption irréversible aux interfaces liquide-solide et de la fragmentation séquentielle*. 1995.
16. De Kalbermatten, J-M. *Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique et de la desorption sélective d'un mélange binaire de gaz*. 1953
17. Kennedy, J-L., Vijaya, J-J., Kayalvizhi, K., Sekaran, G. *Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process*. Chemical Engineering Journal, 132: 279-287. 2007
18. Destriau, M., Dorthe, G., Ben-Aïm, R. *Cinétique et dynamique chimiques*, 103. 1981.
19. Schaal, R. *La cinétique chimique homogène* Volume 2 de Sup. Le Chimiste Presses universitaires de France, (1971) l'Université du Michigan 18 févr. 2010
20. Park, H-G., Kim, T-W., Chae, M-Y., et Yoo, I-K. *Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics*. Process Biochemistry 42.1371. 2007.
21. Lafrance, P. *actif. Adsorption en milieu aqueux de composés organiques sur charbon activé : Etude expérimentale et modélisation*. Thèse de Doctorat des Sciences-Physiques, Université de Limoges, N° d'ordre 85 - 11. 1985.
22. Weber, J. *Adsorption theory, concepts and models in adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application*. New York, Marcel Dekker. 1985
23. Edeline, F. *L'épuration biologique des eaux résiduaires*. Edition CEBEDOC, Paris, 1988.
24. Michaels, A-S. *Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange*. Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 1922-1930. 57.
25. Galleja, G., Serna, J., Rodriguez, J. *Kinetic of adsorption of phenolic compound from wastewater onto activated carbon*. Carbon. 31.1993. 691-697.
26. Namane, A. *Adsorption-biodégradation par Pseudomonas aeruginosa immobilisé sur charbon actif en grain*. Thèse de Doctorat en Sciences Option : Génie de l'Environnement ENP. 2006.

27. Hermann, O. *Elément de Microbiologie*.75015 Paris. 1985.
28. Cailloux, P. *Les bactéries : Réunion des représentants des usagers et des Associations*. 25 janvier 2008.
29. Meyer, J. Diena, « Cours de microbiologie », Edition Doin, (1984). R. Scriban, « Biotechnologie », Edition Lavoisier, Paris, 1993.
30. Roques, H. *Fondements théoriques du traitement biologique des eaux*. TEC et DOC, Vol.1, 1979.
31. Kim, J-H., Oh, K-K., Lee, S-T., Kim, S-W., Hong, S-I. *Biodegradation of phenol and chlorophenols with defined mixed culture in shake-flasks and a packed bed reactor*. *Process Biochemistry*, Vol 37, N°12, July 2002 . pp. 1367-1373.
32. Euzéby, J. *Abrégé de Bactériologie Générale et Médicale*, à l'usage des étudiants de l'Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse.
33. Jean, P. www.bacterio.cict.fr Site founded in 1974.
34. Yu Liu., Jianlong, W. *Fundamentals and Applications of Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics*. Nova Science Publishers, Incorporated. 2009.
35. Zoughlache, N. Cours master : *Impact des biofilms sur les matériaux*, enp 2013/2014.
36. Nadell, C-D., Xavier, J-B., Foster, K-R. *The sociobiology of biofilms*. *FEMS microbiology reviews*;33(1):206-224. 2009.
37. Aktas, Ö., Ceçen, F. *Bioregeneration of activated carbon ; A review*, *International Biodeterioration& Biodegradation* 59. 2007. 257-272.
38. McClaine, J-W., Ford, R-M., Wagner, M. *Appl. Environ. Microbiol.* 68 (5), 1280-2794. 2002.
39. Anderson, G., Palermo1, J., Schilling, D-J. *Intracellular Bacterial Biofilm-Like Pods in Urinary Tract Infections*. *Science* Vol 301. 105-107. 2003
40. Vidrasa, Fabriquant du verre duran. www.vidrasa.com
41. Michael, E. Essington: *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. 343-344. Taylor and Francis e-library.2005.

42. Hamdaoui, O., Nafferchoux, E. *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenol into granular activated carbon part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters.* Journal of Hazardous Materials 147, 381-394. 2007.
43. Koubaissy, B., Toufaily, J., El-Murr, M., Jean Daou, T., Hafez, H., Guy, J., Magnoux, P., Hamieh, T. *Adsorption kinetics and equilibrium of phenol on three zeolites* Research article. Central European Journal of Engineering Received 19 November 2011; accepted 08 March 2012.
44. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Germany. *www.sigmaaldrich.com* Dernière mise à jour 2014.

ANNEXE

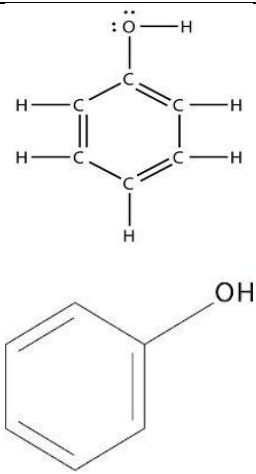

Annexes

Annexe 1 :

Tableau 2 Illustration des réactifs utilisés

	Nom du composé	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)	Formule développée
Milieu nutritif	Phosphate de dihydrogène et de potassium	KH ₂ PO ₄	136,09	99,5	/
	Phosphate d'hydrogène et de dipotassium	K ₂ HPO ₄ , 3 H ₂ O	228,23	99,0	/
	Chlorure de sodium	NaCl	58,44	99	/
	Sulfate de magnésium	MgSO ₄ , 7 H ₂ O	246,48	99,5	/
	Nitrate d'ammonium	NH ₄ NO ₃	80,0434	99	/
	Extrait de levure	Utilisé comme source de carbone pour un meilleur développement des bactéries.			
	Dichlorure de calcium	CaCl ₂ , 2 H ₂ O	110,984	98	/
	Fer II sulfate	Fe ₂ SO ₄	/	99	/

Tableau 3 Illustration des caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbat

Adsorbant	Phénol [43]	C ₆ H ₅ OH	94,11	99,5	
		<p>Le phénol est un solide blanc cristallin. Très soluble dans l'eau. Il doit être utilisé avec précaution. Le port des gans est très recommandé. Il est cancérigène et très nocif en contact avec la peau. Il se dégrade faiblement si on le laisse dans la nature.</p>			
		Densité	1,07 g/cm ³		
		Point de fusion	40,5°C		
		Point d'ébullition	181,7°C		
		Densité	1,07		
		pKa	9,89 à 20°C		
		Diamètre moléculaire	6,7 Å		
		Solubilité	Dans l'eau : 9,8g dans 100mL d'eau.		
Adsorbant	Charbon actif	<p>Charbon actif granulaire. Il a été tamisé à l'aide de tamis (0,8mm et 1,2mm). Le reste qui a été retenu entre le diamètre des deux tamis va directement être utilisé dans les expériences à venir. Le charbon actif utilisé est un charbon de bonne qualité par rapport au charbon normal : C'est un charbon minéral dont il a une caractéristique fondamentale par rapport au charbon ordinaire ; Ses granules ont la capacité de ne pas se brisé ou se dissocié suite à l'effet de l'écoulement, ce qui va nous éviter le colmatage lors de la manipulation en système continu.</p> <p>Caractéristiques : [44]</p>			
		pression de vapeur	<0,1 mm deHg (20 ° C)		

		Masse molaire	12g.mol ⁻¹
		qualité	Granulé (0,8 et 1,2mm)
		résistivité	1375 μΩ-cm, 20 ° C (graphite)
		perte à la dessiccation	≤ 15%, à 120 ° C, 4 h

Annexe 2

Préparation du charbon actif granulaire :

Avant d'utiliser le charbon actif, il doit être préparé en suivant les étapes suivantes :

1. Tamisage : Le charbon qu'on dispose est déjà homogénéisé à l'échelle industrielle. Ceci n'empêche pas une vérification à l'aide de deux tamis moléculaires (0,800 mm et 1,2mm).
2. Bouillie de charbon : Bouillir le charbon dans de l'eau distillée pendant deux heures.
3. Séchage : Mettre le charbon à l'étuve sous une température de 105°C pendant 24 heures.
4. Déshumidification : Le charbon va devoir être conservé dans un dessiccateur pour aspirer l'humidité et l'empêcher de s'humidifier.

Annexe 3 :

Dosage du phénol :

Spectrum :

On procède à établir un Spectrum à l'aide d'un spectrophotomètre (UV mini 1240).



Figure 33I Spectrum

Le pic qui a la plus grande intensité se situe à 269nm.

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Plusieurs dilutions ont été faites à partir d'une solution de 300 mg.L¹ de phénol. Les résultats de lecture et la courbe d'étalonnage sont présentés ci-dessous :

Tableau 4 Tableau de valeurs (courbe d'étalonnage du phénol)

Concentration en mg.L ⁻¹	Densité Optique
200	3,080
100	1,531
80	1,244
60	0,955
40	0,631
20	0,324
10	0,158
4	0,066
2	0,031

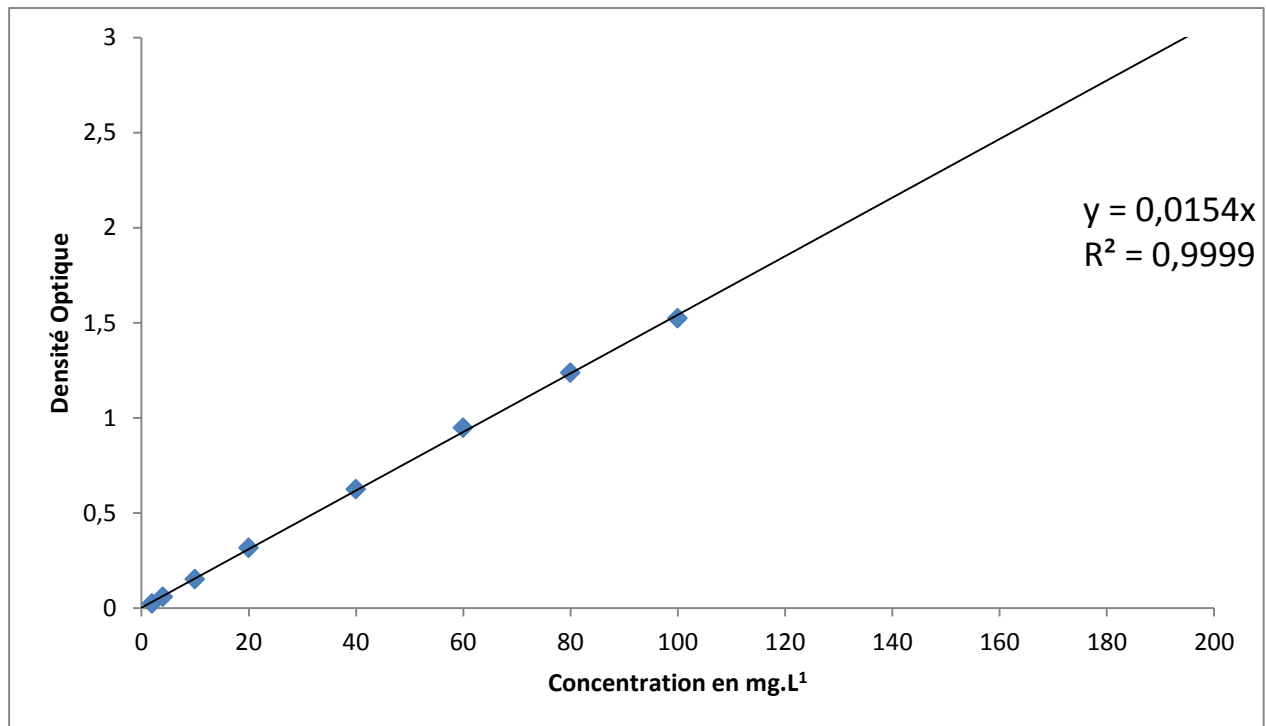


Figure 34 Courbe d'étalonnage: Absorbance en fonction de la concentration

Figure A-II

Du graphe ci-dessus, l'équation de la courbe d'étalonnage est de la forme : Densité optique = $K \cdot C$ tel que $K = 0,0154$.

Préparation du milieu nutritif :

Le milieu nutritif de la bactérie est préparé comme suit :

Tableau 5 Masses pesée pour la préparation des milieux nutritifs

Réactif	Masse pesée en g
KH ₂ PO ₄	1,505
(K ₂ HPO ₄ , 3 H ₂ O)	0,618
NaCl	0,501
(MgSO ₄ , 7 H ₂ O)	0,755
NH ₄ NO ₃	3,030
Extrait de levure	0,500
(CaCl ₂ , 2 H ₂ O)	0,025
FeSO ₄	0,040
Phénol	0,100

Ensuite ajuster le pH à 7 avec une solution de NaOH 0,1N.

La stérilisation se fait à 120°C dans un autoclave.

Annexe 4

Résultats :

Langmuir $R_L=1/(1+bC_0)$

Tableau 6 Valeurs du facteur RL

Concentration (mg.L ⁻¹)	R _L
300	0,078478
200	0,07112527
100	0,2080953

Calcul des courbes de percée

Tableau 7 Calcul des paramètres des courbes de percée

Concentration (mg.L ⁻¹)	300			200			200	
	6	8	10	6	8	10	5	5
Poids du charbon								
Type de la manipulation	Adsorption							Biosorption
H _L (cm)	1,8	2,3	3,0	1,8	2,3	3,0	1,4	
t _p (min)	145	165	255	136	192	216	75	137,5
V _{Bp} (mL)	1450	1650	2550	1360	1920	2160	750	1375
t _s (min)	1055	1425	2030	592	1376	1960	387,5	1187,5
V _s (mL)	10550	14250	20300	5920	13760	19600	3875	11875
X _{max} (mg)	1820	2520	3550	1368	3672	5232	624	2100
X _{Bp} (mg)	1034,41	1364,99	1770,01	979,17	2432,74	3177,00	458,42	1287,92
F	0,568	0,542	0,498	0,615	0,662	0,607	0,635	0,613
t _z (min)	910	1260	1775	456	1184	1744	312,5	1050
t _f (min)	392,79	567,50	890,00	129,61	399,59	684,99	82,92	406,04
H _z (cm)	2,47	3,42	4,67	1,77	2,79	4,10	1,44	1,88
U _z (cm.min ⁻¹)	0,0027	0,0027	0,0026	0,0039	0,0023	0,0023	0,0046	0,0018
N _z	0,727	0,672	0,642	1,014	0,824	0,731	0,975	0,744

Avec :

Tableau 8 Définition des différents paramètres de la courbe de percée avec leurs formules

Paramètre	Calcul
H_L (cm) : Hauteur du lit fixe	Durant la manipulation
t_p (min) : Temps de percée	Détermination Graphique
V_{Bp} (mL) : Volume de percée	
t_s (min) : Temps de saturation	
V_s (mL) : Volume de saturation	
X_{max} (mg) : Quantité maximale théorique	$C_0(V_s - V_{Bp})$
X_{Bp} (mg) : Quantité adsorbée	La surface sous la courbe $(C_0-C)=f(V)$ de V_{Bp} à V_s
F : Fraction d'adsorption	X_{Bp} / X_{max}
t_z (min) : Temps de déplacement de la ZTM	$t_s - t_p$
t_f (min) : Temps de formation de la ZTM	$(1 - F) / t_z$
H_z (cm) : Hauteur de la ZTM	$(H_L \cdot t_z) / (t_s - t_f)$
U_z (cm.min ⁻¹) : Vitesse de déplacement de la ZTM	H_z / t_z
N_z : Nombre d'unités de transfert	H_L / H_z

Annexe 5

Etablissement de la courbe d'étalonnage de la masse bactérienne :

La procédure utilisée est la même que celle citée dans la partie méthodologie de travail c'est-à-dire mesure simultanée de la densité optique et de la masse bactérienne sèche. La courbe d'étalonnage de la variation de l'absorbance à 600nm en fonction la masse bactérienne sèche est donnée dans le graphe suivant :

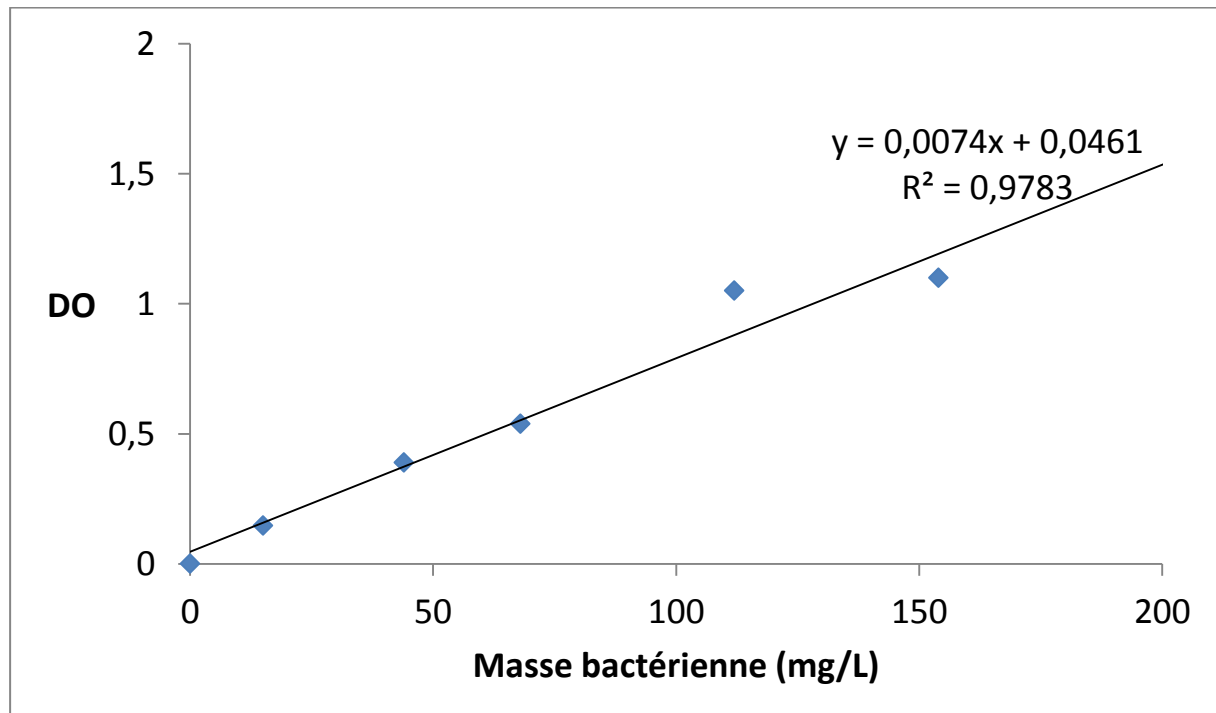


Figure II Courbe d'étalonnage: Tracé de l'absorbance en fonction de la masse bactérienne sèche