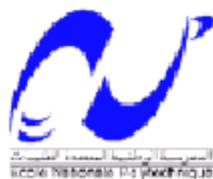


République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département De Génie De l'Environnement

Laboratoire Des Sciences Et Techniques De L'environnement

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :

M^{elle} Hank Dalila

Pour l'obtention du titre de Magister en Génie de l'Environnement

Option : Génie de l'Environnement

Thème

**Etude de la Biosorption du phénol dans un lit de charbon actif
ensemencé par *Pseudomonas aeruginosa* en système continu**

Proposé par :

M^{me} A. HELLAL

M^r A. NAMANE

Présenté par :

M^{elle} Hank Dalila

Soutenu devant le jury composé de :

Mr. R. KERBACHI	Professeur, (ENP)	Président de jury
Mme A. HELLAL	Professeur, (ENP)	Rapporteur (Directeur de thèse)
Mr. AEK. NAMANE	Chargé de cours, (ENP)	Rapporteur (Co-directeur de thèse)
Mme S. BOUCHTAOUI	Chargé de cours, (ENP)	Examinatrice
Mr. Y. SI KADDOUR	Chargé de cours, (USTHB)	Examineur
Mme F. SOUABI	Maître de conférence, (ENP)	Examinatrice

2004/2005

ENP 10 Avenue Hacén Badi El-Harrach Alger

Remerciements

Dieu merci pour le courage et la volonté sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Madame le professeur A. HELLAL et Monsieur A.E.K. NAMANE chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), qui ont bien voulu encadrer ce mémoire et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, ainsi que pour leur disponibilité dans tous les instants et leurs nombreux et précieux conseils.

Mes respects à Monsieur R. KERBACHI, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je suis très reconnaissante à tous les membres de jury, pour l'honneur qu'ils ont fait à ce travail en acceptant chacun de participer au jury.

Je tiens également à adresser mes remerciements à Monsieur Y. SI KADDOUR, chargé de cours à l'USTHB pour l'aide qu'il m'a apporté au cours de l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier toute l'équipe du laboratoire de Génie de l'Environnement, pour l'ambiance de travail, leur soutien et leur amitié.

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

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents, pour leurs encouragements et sacrifices,

A ma sœur jumelle Rafika,

A mon petit frère Abdou,

A mes chers frères et sœurs qui m'ont tant encouragé,

A ma belle sœur,

A mes beaux frères,

A mes petits neveux Abdel Malek et Amir

A toutes mes amies, en particulier « Leila » pour sa compréhension et sa fidélité,

A toute ma famille

A la mémoire de :

Ma chère grand mère « *MANI* »

Ma très chère tante « *Razika* »

Mon adorable neveu, le petit ange « *Zakaria* »

SOMMAIRE

Introduction.....	1
-------------------	---

Etude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur le phénol et son impact sur l'environnement

I-1 Définition de phénol.....	3
I-2 Principes de fabrication.....	3
I-3 Utilisation.....	4
I-4 Origine des rejets d'eau contenant du phénol.....	4
I-5 Toxicité du phénol.....	5
I-6 Effet sur l'environnement.....	6
I-7 Normes de rejet de phénol.....	6

Chapitre II : Procédés de traitement des eaux polluées par le phénol

II-1 Les traitements physico-chimiques.....	7
II-2 Traitement biologique.....	8

Chapitre III : Généralités sur l'adsorption

III-1 Définition.....	10
III-2 Type d'adsorption	10
III-3 Description du mécanisme d'adsorption	11
III-4 Equilibre d'adsorption	12
III-5 Facteurs influençant l'adsorption	14
III-6 Les adsorbants	15
III-7 Origine, fabrication et propriétés physiques du charbon actif	15
III-8 Utilisation du charbon actif	16
III-9 Utilisation de CAP et CAG	17
III-10 Régénération du charbon actif	18

Chapitre IV : Dynamique d'adsorption et de la biosorption

IV-1 Adsorption dynamique	20
IV-2 Dynamique de la biosorption	23
IV-3 Résultats des principaux travaux antérieurs effectués sur la biosorption	27
IV-4 Besoins nutritifs et facteurs physico-chimiques de croissance	28
IV-5 Biomasse sélectionnée : <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	32

Chapitre V : Exploitation mathématique

V-1 Détermination du taux de croissance bactérienne « μ ».....	35
V-2 Détermination des constantes de vitesse de la biosorption et de l'adsorption	36
V-4 Détermination de la constante de vitesse de la biodégradation k_{bioid}	36

Chapitre VI : Modélisation mathématique des phénomènes de transfert en milieu poreux

VI-1 Bilan massique dans la phase mobile	37
VI-2 Bilan massique dans la phase stagnante	39

Etude expérimentale

Chapitre VII : Matériels et méthode de travail

VII-1 Dispositif expérimental	43
VII-2 Méthodologie	44
- Adsorption.....	44
- Biosorption.....	44
a- Préparation de la suspension bactérienne.....	45
b- Préparation de l'eau à traiter.....	45
c- Fixation des microorganismes sur le charbon actif.....	45

Chapitre VIII : Etude de l'adsorption et de la biosorption dynamique

a- Les volumes d'eau traités au temps de percée et de saturation.....	48
b- La quantité éliminée par le lit et par le charbon actif au point de percée.....	48
c- La quantité totale éliminée par le lit et par le charbon actif au point de saturation.....	48
d- Le taux d'amélioration.....	48
VIII-1 Influence de la hauteur du lit	49
VIII-2 Influence de la concentration initiale	57
VIII-3 Principaux facteurs régissant l'adsorption et la biosorption.....	66
VIII-3-1 Le taux de croissance	66
VIII-3-2 Les constantes de vitesse de la biosorption « k_{biosorpt} », adsorption « k_{ads} » et la biodégradation « k_{bioid} »	69
- Influence de la hauteur du lit.....	74
- Influence de la concentration initiale de phénol.....	74

Conclusion

Annexes

Références bibliographiques

LISTE DES TABLEAUX :

<i>Tableau N° I.1</i> : Composition des eaux résiduaires de cokeries.....	4
<i>Tableau N° I.2</i> : Composition des eaux résiduaires d'une usine pétrochimique.....	4
<i>Tableau N° I.3</i> : Composition des eaux résiduaires de raffinerie de pétrole.....	5
<i>Tableau N° III.1</i> : Les différences entre la physiosorption et chimisorption.....	12

LISTE DES FIGURES :

<i>Figure N° III.1</i> : Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif en grain.....	11
<i>Figure N° IV.1</i> : Progression du front de la Z.T.M à travers un lit d'adsorbant.....	21
<i>Figure N° IV.2</i> : Présentation de la croissance bactérienne.....	30
<i>Figure N° IV.3</i> : L'évolution de la croissance bactérienne en fonction du temps.....	31
<i>Figure N° IV.4</i> : Métabolites et enzymes des deux chemins oxydatifs « meta » et « ortho » pour la dégradation du phénol.....	34
<i>Figure N° VI.1</i> : Présentation d'un élément de la colonne.....	37

Introduction

INTRODUCTION

Le développement économique et industriel implique une exploitation naturelle de l'eau. Cependant, le problème des rejets des eaux usées ajouté à d'autres types de nuisances, font que le milieu récepteur, berceau de vie et de civilisation, meurt constamment chaque jour.

Face à cette situation, un volet « épuration des eaux » doit prévaloir pour réduire les causes et les effets néfastes sur l'homme et on doit conjuguer nos actions en vue de la dépollution et de la protection de l'environnement en général, et de l'eau en particulier[1].

Dans l'étude de l'élimination de la pollution organique dans l'eau, les procédés physico-chimiques classiques de traitement, tels que l'ozonation, le traitement par les radiations U.V et par l'ozone couplé à UV (Procédés d'oxydation avancée), ainsi que l'adsorption sur le charbon actif sont largement utilisés pour l'élimination du phénol dans l'eau et des hydrocarbures en général.

La dégradation par les microorganismes est un phénomène bien établi, bien que mal connue, elle est considérée comme étant le mécanisme le plus efficace pour l'élimination de ce polluant[2].

Par ailleurs, les méthodes d'épuration basées sur l'utilisation du charbon actif biologique comme les biofiltres, sont à l'origine de la technique de la biosorption qui permet d'améliorer la capacité d'élimination du phénol par le charbon actif.

Le présent travail, consiste en l'étude de la dégradation du phénol par une « adsorption couplée à la biodégradation » qui est connue par le terme « biosorption » en système continu.

La première partie de l'étude expérimentale consiste en la détermination des caractéristiques physico-chimiques du charbon actif.

En seconde partie, nous étudierons la dynamique de l'adsorption et de la biosorption . On s'intéresse à l'étude de l'influence de certains paramètres opératoires tels que la hauteur du lit et la concentration initiale en phénol.

Ensuite, on fait une comparaison entre ces deux procédés et cela par le calcul des caractéristiques dynamiques de l'adsorption pour chacun des paramètres étudiés tels que la capacité fractionnaire, la hauteur de la zone de transfert de matière (Z.T.M), la capacité d'élimination de l'adsorbant au temps de percée et au temps de saturation, et le taux d'amélioration (performance de la biosorption par rapport à l'adsorption).

Enfin, on s'intéresse à une exploitation mathématique en déterminant les principaux facteurs régissant l'adsorption et la biosorption.

Nous essayerons dans cette partie de confirmer les résultats obtenus dans la deuxième partie de l'étude expérimentale.

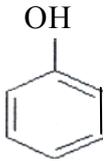
Chapitre I

Généralités sur le phénol et son impact sur l'environnement

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE PHENOL ET SON IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT :

I-1 Définition de phénol :

Le phénol est un composé qui comporte un groupe hydroxyle OH lié à l'un des carbones d'un cycle benzénique[3] :



- Formule chimique C_6H_5OH
- Masse moléculaire : 94 gr/mol.
- Point d'ébullition : 182°C.
- Point de fusion : 41°C.

Les groupes hydrocarbonés qui possèdent leur « valence disponible » sur un carbone d'un cycle benzénique étant les groupes (ou radicaux) Aryles Ar, la formule générale des phénols est Ar-OH.

Le premier terme, C_6H_5-OH , dérivant du benzène, est souvent présentés par ph-OH

I-2 Principes de fabrication :

Il existe plusieurs méthodes de production du phénol mais deux d'entre elles sont mises en œuvres industriellement[4] :

- La méthode de Hock qui comporte trois phases :
 - Alkylation du benzène avec du propène pour former de l'isopropyl benzène (cumène) ;
 - Oxydation du cumène donnant naissance à du tert-hydroperoxyde ;
 - Séparation en phénol et acétone.

- La méthode Dow qui consiste à oxyder du toluène pour former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante permettant d'obtenir du phénol.

I-3 Utilisation :

Environ deux millions de tonnes de phénol sont utilisées dans la communauté européenne annuellement[5].

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique.

Il constitue la matière première pour la production des résines phénoliques, de caprolactam utilisé dans la fabrication du nylon, d'alkylphénols, d'acide salicylique, de diphenyl-ethers de chlorophénol et d'autres substances chimiques telles que l'acide adipique, la phénolphtaléine, l'acide picrique.

Il est également utilisé pour la désinfection, dans la fabrication de dissolvant pour peinture et vernis, dans la fabrication de laques, de peintures, de caoutchouc, d'adhésifs, de durcisseur, de matériaux isolants et dans l'industrie pharmaceutique [5].

I-4 Origine des rejets d'eau contenant du phénol :

Les industries pouvant être à l'origine de rejets des substances phénoliques sont les usines pétrochimiques, les cokeries, l'industrie papetière et les raffineries de pétrole. Les tableaux (I.1), (I.2), et (I.3) donnent la composition de certaines eaux résiduaires contenant des substances phénoliques.

Tableau N°I.1 : Composition des eaux résiduaires de cokeries[6]

pH	10.1
Phénols	4 g/l
O-crésol	1.6 g/l
P-crésol	1.4 g/l
Carbone organique total C.O.T	8 g/l

Tableau N°I.2 : Composition des eaux résiduaires d'une usine pétrochimique

Phénols	60 mg/l
O-crésol	15 mg/l
P-crésol	18 mg/l
Demande chimique en oxygène (D.C.O)	790 mg/l
Carbone organique total (C.O.T)	230 mg/l

Tableau N°I.3 : Composition des eaux résiduaires de raffinerie de pétrole[7]

pH	8.8
Matière en suspension (M.E.S)	46 mg/l
D.C.O	625 mg/l
Phénols	22 mg/l
Hydrocarbures	30 mg/l
Détergents	13.7 mg/l

I-5 Toxicité du phénol :

La toxicité se manifeste en général vis-à-vis de l'homme et de la faune aquatique[8].

Sur l'homme :

a- Intoxication aiguë :

Les vapeurs et les solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée.

L'inhalation des vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (poison puissant pour le protoplasme). L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires.

Cette paralysie peut finalement entraîner la mort[4].

b- Intoxication chronique :

Plusieurs études réalisées en milieu professionnel rapportent des cas d'intoxication chronique au phénol connue sous le nom de marasme phénique.

L'absorption de produits phénolés par petites doses de façon répétée est susceptible de provoquer des troubles digestifs, l'irritation des voies respiratoires et des troubles nerveux (vertiges, céphalées).

Certains dérivés chlorés du phénol ont une action cancérigène et de ce fait ils sont considérés comme susceptibles de participer à une élévation du taux de cancer chez *l'homme s'ils sont absorbés en quantités suffisantes.*

I-6 Effet sur l'environnement :

Il présente des réactions violentes avec les mélanges de nitrobenzène et le trichlorure d'aluminium (AlCl_3). Il explose en contact avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) et ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$).

Il peut causer de graves brûlures et ses vapeurs sont toxiques.

En présence d'acide nitrique concentré, il se forme de l'acide picrique (NO_2)₃C₆H₂OH explosif.

En doses toxiques, il provoque chez les poissons des états d'excitations de courtes durées suivies de pertes d'équilibre.

En outre, plus les dérivés du phénol contiennent d'atomes de chlore ou d'azote plus leur toxicité est forte.

Le « pentachlorophénol » est le plus toxique des chlorophénols, et le « trinitrophénol » (acide picrique) est le plus toxique des nitrophénols.

La combustion incomplète de 2,4,5-trichlorophénol peut donner naissance à la dioxine qui est également très toxique[9].

I-7 Normes de rejet de phénol :

La directive de la communauté européenne indique une teneur en phénol dans l'eau maximale admissible de 0.5 mg/l[10].

Alors que les normes américaines admettent une concentration limite des composés phénoliques dans l'eau de 1mg/l[10].

Les normes algériennes suivent en général celles de la réglementation française.

Chapitre II

Procédés de traitement des eaux polluées par le phénol

CHAPITRE II : PROCÉDES DE TRAITEMENT DES EAUX POLLUÉES PAR LE PHENOL

Les procédés de traitement des rejets d'eau phénolique se répartissent en deux grandes catégories :

- L'une a pour but la récupération des phénols.
- L'autre permet leur élimination.

Le choix entre l'une et l'autre méthode dépend des moyens disponibles et du volume des eaux phénoliques rejetées journalièrement.

Les procédés de traitement des eaux résiduaires phénoliques peuvent être divisés en deux grandes classes :

- Les traitements physico-chimiques.
- Les traitements biologiques.

II-1 Les traitements physico-chimiques :

a- Traitement par l'ozone :

L'ozone est un agent oxydant puissant qui présente l'avantage d'éviter de faire apparaître des produits secondaires après détoxification des eaux traitées.

Dans le cas général, l'ozonation conduit par ouverture du cycle à la formation de produits aliphatiques fortement oxygénés[11].

b- Traitement par les radiations U.V :

Des études menées par certains auteurs ont montré que les rayons U.V donnent dans l'eau, en présence d'oxygène, des réactions radicalaires en chaînes produisant des radicaux tels que OH et O₂H (hydroxyde, et hydroperoxyde)[12].

c- Traitement par l'ozone + U.V :

Plusieurs auteurs s'accordent à dire que l'association ozone+U.V est plus performante pour l'élimination des composés phénoliques que l'ozone seul.

La réaction en chaîne s'enclenche par les photons U.V qui décomposent l'ozone en une molécule d'oxygène et un radical d'oxygène.

Ce dernier réagirait ensuite avec l'eau pour produire des radicaux hydroxylés OH, qui se combinent très vite avec le phénol[12].

d- Traitement par adsorption sur charbon actif :

De très nombreux ouvrages et publications font le point sur l'utilisation du charbon actif pour le traitement des eaux du fait que sa fabrication ne coûte pas chère et il peut être régénéré facilement[13].

L'adsorption sur colonne est le procédé le plus efficace et aussi le plus économique, à cause de son double rôle qui se résume d'une part dans l'adsorption de polluants qui présentent une affinité à l'adsorbant et d'autre part, à un filtre, empêchant le passage des particules en suspension.

Le principe de l'adsorption repose sur l'accumulation à la surface du charbon des molécules contenues dans l'eau à traiter grâce à des interactions physiques et chimiques liées aux fonctions de surface du charbon.

L'efficacité du mécanisme d'adsorption dépend donc du type de charbon utilisé et de la nature de polluant à traiter.

II-2 Traitement biologique :

La biodégradation est la conversion d'une substance par les espèces vivantes en énergie et matières nécessaires à leur croissance et à leur équilibre naturel. Les composés organiques, particulièrement les hydrocarbures, figurent parmi les substances biodégradables par des microorganismes appelés hétérotrophes qui les transforment en énergie, dioxyde de carbone, eau, biomasse et énergie, suite à une série de réactions catalysées par les polypeptides nommés enzymes.

Plus de 200 espèces de bactéries, levures et champignons sont capables de métaboliser les hydrocarbures individuels ou sous forme de mélange allant de C1 à C40[14].

Les *Pseudomonas* sont connus par leur abondance, et leur résistance à des conditions de croissance difficiles. Elles n'exigent que peu d'éléments et facteurs pour se développer dans un milieu contenant des hydrocarbures comme seule source de carbone et d'énergie[15].

Le traitement des eaux usées par ces microorganismes est très avantageux vu son aspect économique et son efficacité.

Les phénols sont métabolisés par d'assez nombreuses espèces appartenant aux genres *Pseudomonas* et *Vibrioactinomycetes*. La dégradation peut se faire par le passage en pyrocatechol puis par l'ouverture du cycle aromatique et oxydation en CO₂ et H₂O.

Les processus biologiques de traitement des eaux usées ne font que reprendre les phénomènes naturels en les amplifiant grâce à des techniques facilitant et orientant l'activité de la flore épuratrice.

La mise en œuvre peut se faire, soit par un système à culture fixée ou bien à culture libre.

- Système à culture fixée :

Dans les procédés à culture fixée, on utilise les microorganismes qui ont la capacité de produire des exo-polymères permettant leur fixation sur différents supports pour former un biofilm.

- Système à culture libre :

En culture libre, on provoque le développement d'une culture bactérienne dispersée sous forme de floes, au sein du liquide à traiter.

On peut citer : Les boues activées, Le lagunage.

Chapitre III

Généralités sur l'adsorption

CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

III-1 Définition :

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces mais on cherche à l'exploiter en employant des solides à porosité élevée [16].

Nous limiterons cette étude à l'adsorption solide/liquide, car elle seule concerne notre travail. Le support solide est l'adsorbant, tandis que le composé fixé est appelé adsorbât. L'interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant met en jeu des forces de natures différentes de type physique et/ou chimique.

III-2 Type d'adsorption :

La nature des liens entre l'adsorbant et la substance adsorbée, et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption [17] :

III-2-1 Adsorption physique :

Dans la physiosorption, il n'y a pas de transfert d'électrons. Elle n'est pas spécifique et peut être multicouche. L'adsorption physique est généralement réversible car l'énergie mise en cause est faible, (de l'ordre de quelques kilocalories par mole). Les forces impliquées sont des forces d'attraction de type VAN DER WALLS.

III-2-2 Adsorption chimique :

Elle correspond à la création de véritables liaisons chimiques par le transfert électronique entre les molécules de l'interface des deux phases. Ces liaisons sont de type covalent, mais elles peuvent être légèrement polarisées.

Les énergies mises en jeu sont plus grandes que dans le cas de physiosorption. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'à des températures encore plus élevées.

III-3 Description du mécanisme d'adsorption :

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
2. Transfert de la solution à l'intraparticule sites actifs (diffusion interne).
3. Fixation sur des sites particuliers appelés sites actifs.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie générale permettant d'expliquer le phénomène d'adsorption[13].

La figure III.1 nous illustre bien ce mécanisme.

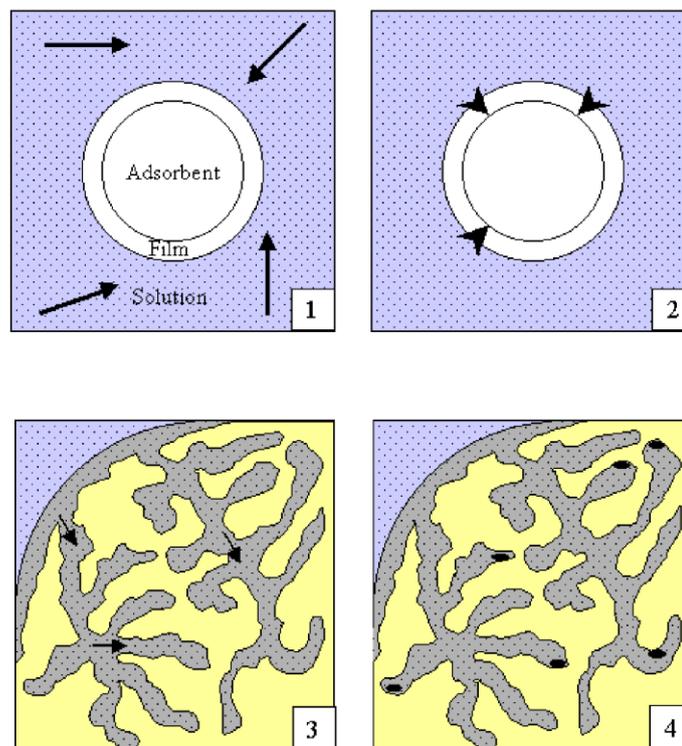


Figure III.1 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif en grain

Tableau III.1 : Les différences entre la physiosorption et chimisorption[18]

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouche

III-4 Equilibre d'adsorption :

Pour décrire les performances d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante.

Il s'agit d'isotherme d'adsorption[17].

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre C_e .

Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

III-4-1 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 monomoléculaire et s'exprime par [17]:

$$q = \frac{x}{m} = q_m * \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

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.

III-4-2 Isotherme de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante [19] :

$$q = K \cdot C_e^{1/n}$$

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.

III-4-3 Isotherme de B.E.T :

L'isotherme de B.E.T, proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous [19] :

- a- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- b- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- c- Chaque site est indépendant des sites voisins
- d- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécule, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

$$q = \frac{A \cdot C_e \cdot Q_m}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (A - 1) \cdot C_e / C_s]}$$

Où :

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

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

C_s : concentration de la matière dissoute à l'état de saturation (mg/l).

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

III-5 Facteurs influençant l'adsorption :

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont[18] :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....
- Les caractéristiques de l'adsorbât : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...
- Les paramètres physiques : tels que la température et le pH qui ont une influence considérable sur le phénomène d'adsorption.

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales[20].

III-6 Les adsorbants :

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement de l'eau : alumine (Al_2O_3), gel de silice, terre de Fuller, terre à diatomées, tamis moléculaire, résines à macropores, résines à macropores échangeuses d'ions, dioxyde de manganèse et même « floccs de sulfate d'aluminium » et silice activée. Cependant, plus que toutes ces matières, c'est le charbon actif qui est le plus adsorbant[21].

III-7 Origine, fabrication et propriétés physiques du charbon actif :

Parmi les différentes formes de carbone il en existe seulement deux qui soient cristallines, le diamant et le graphite.

Les autres espèces : noir de carbone, charbon actif et cokes, sont moins bien cristallisées et possèdent des propriétés adsorbantes[13].

L'expression « charbon actif » désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation), sa surface interne peut atteindre $2000\text{-}4000\text{m}^2/\text{g}$ [22].

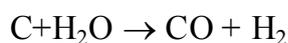
III-7-1 Origine :

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire. Pour des recherches spécifiques, on peut avoir recours à des produits carbonisables comme le sucre qui donne du charbon actif chimiquement pur[13].

III-7-2 Fabrication :

✓ Procédé physique :

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8h. 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 72h. le carbone est consommé par la réaction :



La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels », ce qui développe la microporosité[23].

✓ Procédé chimique :

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores.

La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement[23].

III-7-3 Propriété physiques du charbon actif :

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume poreux (cm^3/g), leur rayon ($^{\circ}\text{A}$) et leur surface (cm^2).

Selon l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (the International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC)) les pores des charbons actifs sont classés dans trois groupes, micropores (taille de pores $< 2 \text{ nm}$), mesopores (2-50 nm) et macropores ($>50 \text{ nm}$)[24].

III-8 Utilisation du charbon actif :

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme[13] :

- Traitement des eaux potables et résiduaires.
- Purification de produits industriels.

Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.

- Conditionnement d'air.

Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.

- Récupération des vapeurs d'essence

Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.

- Support bactérien

Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées.

Les études faites sur l'utilisation du charbon actif comme support bactérien montrent que :

- Les charbons actifs possèdent une texture idéale pour le développement bactérien.
- Le charbon actif n'a pas un rôle bactérien sélectif, en effet plusieurs sortes de bactéries sont observées, généralement des bactéries ciliées.
- Le charbon macro-poreux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon micro-poreux en raison de la dimension des bactéries.

III-9 Utilisation de CAP et CAG :

a- Charbon actif en poudre (CAP):

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le PAC est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau[25].

b- Charbon actif en grain (CAG) :

L'utilisation du charbon actif en grain à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon actif en poudre, malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micro-polluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques[26].

III-10 Régénération du charbon actif :

Au fur et à mesure que des molécules sont adsorbées, la surface disponible à l'adsorption diminue et l'aptitude du charbon à adsorber s'amenuise progressivement. Pour des raisons économiques, il est possible alors de le traiter par l'un des procédés de

régénération (thermique, chimique ou biologique) pour lui redonner tout ou une partie de sa capacité d'adsorption.

III-10-1 Régénération thermique:

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques absorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800 °C au sein d'une atmosphère contrôlée. C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant elle a quelques désavantages: très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7-10 %. L'utilisation de fours électriques réduit ces pertes[27].

III-10-2 Régénération chimique :

La régénération chimique est basée sur l'emploi d'un solvant spécifique, elle implique plusieurs lavages du charbon usagé : par exemple un lavage à la soude caustique pour, d'une part, désadsorber les phénols, et d'autre part, les transformer en ions phénate moins adsorbables et, enfin, les évacuer.

L'opération peut éventuellement être exécutée sans extraire le charbon du filtre.

- Lavage avec une solution de HCl de 1 à 2% pendant 1 h.
- Lavage avec une solution de NaOH de 10% pendant 1 h à 100°C.
- Lavage avec une solution d'alcool à 50% pendant 3 à 4h.
- Traitement à la vapeur pendant 1h, entre 120°C et 140°C.
- Réacidification avec une solution de HCl de 1 à 2% pendant 10mn.

Dans certains cas, la régénération chimique est plus économique que la régénération thermique.

Toutefois, l'utilisation fréquente de réactifs chimiques pose le problème de pollution par la substance extraite du charbon actif régénéré[13].

III-10-3 Régénération biologique :

La régénération biologique ou biorégénération utilise les bactéries pour éliminer les substances polluantes biodégradables adsorbées à la surface du charbon actif. Le charbon actif pollué est placé dans un récipient alimenté par un fluide bactérien contenant les nutriments nécessaires à l'activité bactérienne. Après destruction de polluants, le charbon actif est lavé avant utilisation[28].

Chapitre IV

Dynamique de l'adsorption et de la biosorption

CHAPITRE IV : DYNAMIQUE DE L'ADSORPTION ET DE LA BIOSORPTION :

IV-1 Adsorption dynamique :

La méthode habituellement utilisée pour l'étude du comportement d'un lit d'adsorbant est la méthode de la zone de transfert de matière. Cette méthode permet une approche mathématique plus simple, tient compte aussi bien des considérations hydrauliques que du déroulement du phénomène d'adsorption[29].

La dynamique d'adsorption peut être visualisée en terme de zone d'adsorption active qui se déplace le long de la colonne en laissant derrière elle une zone de saturation. Elle a été élaborée par Michael[30] pour des lits de résine échangeuses d'ions puis appliquée aux lits d'adsorbants par Lukchis[31].

Méthode de la zone de transfert de matière :

C'est une méthode qui permet de trouver des corrélations décrivant la dynamique d'adsorption et elle ne peut être appliquée que si les hypothèses suivantes sont vérifiées[30]:

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

L'étude des phénomènes de transfert a permis de distinguer trois phases dans le lit adsorbant :

- Une zone d'adsorbant saturée en équilibre avec la phase mobile.
- Une zone de transfert de matière (Z.T.M) où a lieu le phénomène d'adsorption.
- Une zone d'adsorption « vierge » non encore utilisée.

Les diagrammes classiquement utilisés en conditions dynamiques sont la courbe de saturation et la représentation de la zone frontale.

✓ **La courbe de percée :**

Elle représente l'évolution de la concentration du polluant à la sortie de la colonne.

A l'instant t_p la concentration de l'effluent est égale à la concentration de percée préalablement choisie(ou alors imposée), c'est vers ce moment qu'on arrête l'adsorption et qu'on passe à la désorption.

Toutefois, si on continue d'envoyer le fluide dans la colonne, tout l'adsorbant finit par être en équilibre avec la charge, le lit devient saturé.

Le temps au bout duquel la concentration de l'effluent est pratiquement égale à celle de la charge est le temps de saturation « t_s »[32]

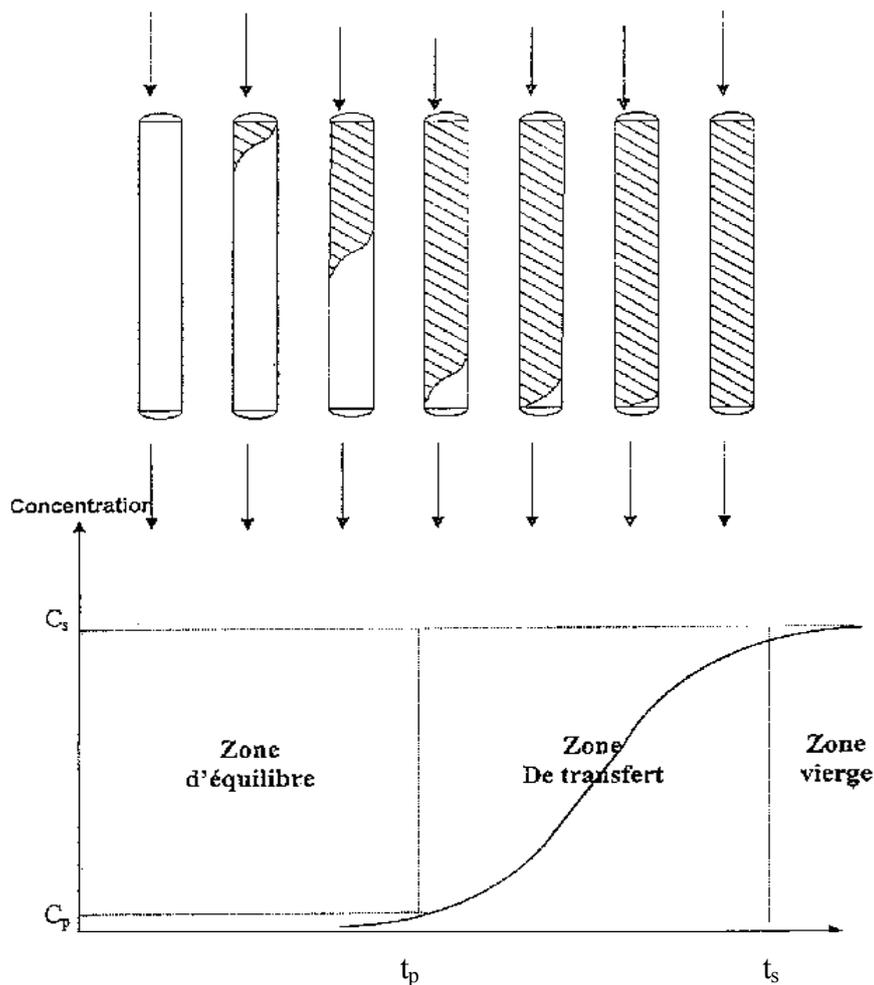


Figure IV.1 : Progression du front de la ZTM à travers un lit d'adsorbant.

La courbe de saturation ou de percée, obtenue expérimentalement rend compte de la concentration C de l'adsorbât en sortie de colonne en fonction du temps, elle permet de trouver les différentes relations suivantes :

- La capacité fractionnaire F :

Elle mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant, elle est définie comme étant la quantité de soluté effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle du charbon à l'intérieur de la Z.T.M.

$$F = \frac{V_p \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dv}{C_0 (V_s - V_p)}$$

V_p : le volume d'effluent collecté au point de percée (l) ($V_p = Q * t_p$)

V_s : le volume d'effluent collecté au point de saturation (l) ($V_s = Q * t_s$)

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/l).

C : concentration instantanée de soluté (mg/l).

- La hauteur de la Z.T.M (H_Z):

Elle mesure la vitesse d'élimination du soluté par l'adsorbant, plus rapide est cette vitesse, plus faible est la hauteur.

La hauteur de la Z.T.M est calculée comme suit :

$$H_z = \frac{(V_s - V_p)}{V_p + F.(V_s - V_p)} . H$$

H : est la hauteur de la colonne (m).

V_p : le volume d'effluent collecté au point de percée (l) ($V_p = Q * t_p$)

V_s : le volume d'effluent collecté au point de saturation (l) ($V_s = Q * t_s$)

- La capacité d'élimination de l'adsorbant au temps de percée (Q_p/m) :

Elle mesure la quantité de soluté éliminée jusqu'au temps de percée par unité de masse d'adsorbant.

Elle est donnée par la relation suivante :

$$Q_p/m = \frac{\int_0^{v_p} (C_0 - C) dv}{m}$$

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/l).

C : concentration instantanée de soluté (mg/l).

V_p : le volume d'effluent collecté au point de percée (l) ($V_p = Q * t_p$)

m : masse de l'adsorbant (g).

- La capacité d'élimination de l'adsorbant au point de saturation (Q_s/m) ou (Q_t/m):

Elle mesure la quantité de soluté éliminée jusqu'au temps de saturation par unité de masse d'adsorbant.

Elle est exprimée par la relation suivante :

$$Q_s/m = \frac{\int_0^{v_s} (C_0 - C) dv}{m}$$

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/l).

C : concentration instantanée de soluté (mg/l).

V_s : le volume d'effluent collecté au point de saturation (l) ($V_s = Q * t_s$)

m : masse de l'adsorbant (g).

IV-2 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 [33].

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[18].

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

IV-2-1 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[34].

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.

IV-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[35].

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 [35] :

- ✓ 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[35].

▪ 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[35] :

- 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.

IV-3 Résultats des principaux travaux antérieurs effectués sur la biosorption :

Les principaux résultats sont présentés ci-dessous :

- Seo et Ohgaki[36] 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 0.2µm), 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 27ème jour.

- Walker et Weatherly[37], 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.[38], 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.

- Nous citerons aussi le travail de L. yang et al.[28], 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[39], 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.

IV-4 Besoins nutritifs et facteurs physico-chimiques de croissance :

IV-4-1 Les besoins nutritifs :

Les microorganismes se multiplient à partir des aliments ou nutriments présents dans les milieux de culture. Les bactéries trouvent dans ce dernier 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 substance organiques qu'elles sont incapables de synthétiser et qu'on appelle facteur de croissance[40].

IV-4-2 Facteurs physico-chimiques de croissance :

- ***La température :***

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

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[40].

- ***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[41].

- ***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[40].

- ***Pression osmotique :***

La plupart des bactéries sont pratiquement insensibles aux variations de pression osmotique. Elles sont protégées par leur paroi rigide[40].

IV-4-3 La croissance bactérienne :

La croissance se définit comme l'accroissement ordonné de tous les composants d'un organisme.

Chez les microorganismes unicellulaires (bactéries, levures), elle aboutit à une augmentation du nombre d'individus. Cet accroissement est donc synonyme de multiplication

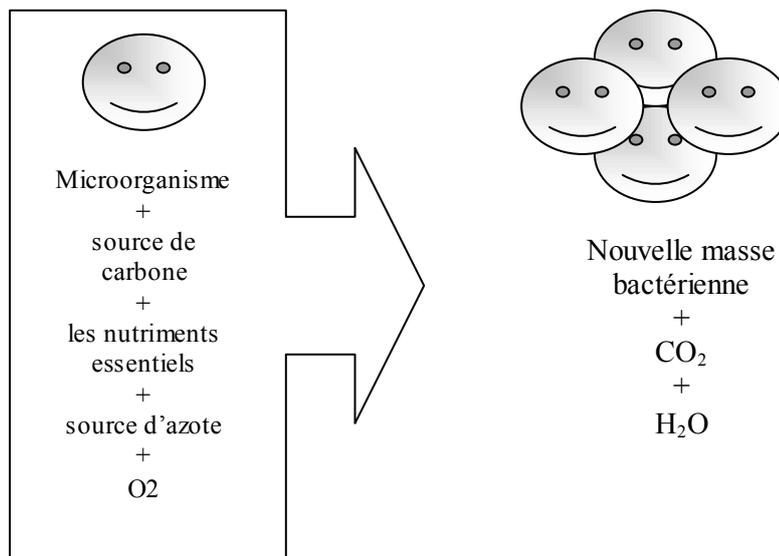


Figure IV.2 : Présentation de la croissance bactérienne (multiplication)[42].

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

IV-4-4 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.

$$\mu = 1/G = n/t$$

IV-4-5 La courbe de croissance :

En milieu non renouvelé, la croissance bactérienne est limitée et suit différentes phases[40].

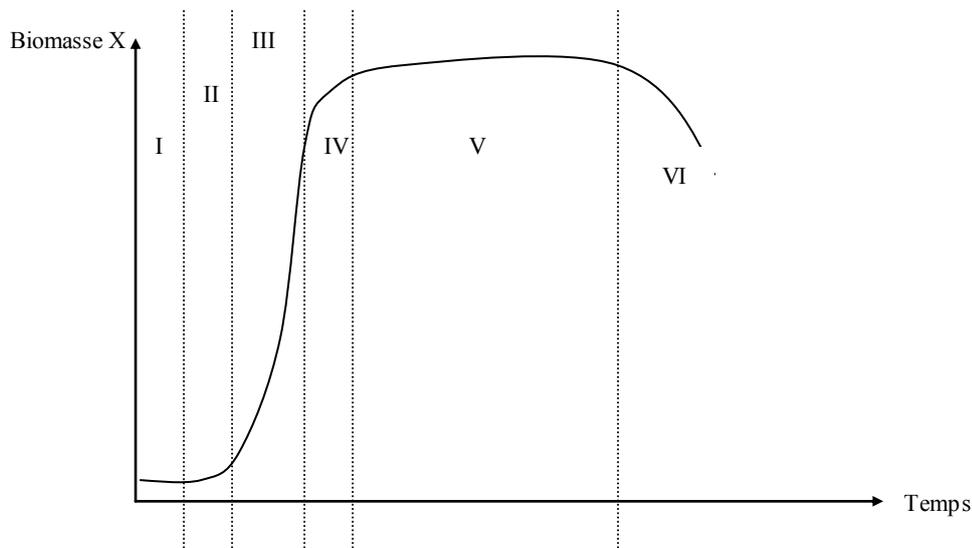


Figure IV.3 : L'évolution de la croissance bactérienne en fonction du temps

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.

IV-5 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).

IV-5-1 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[43].

b- Caractères cultureux :

bl - Les milieux de culture :

Pseudomonas est une bactérie prototrophe qui se cultive facilement en aérobiose 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[43].

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[43].

b3 Atmosphère et temps de croissance :

La croissance des *Pseudomonas* ne se produit qu'en aérobiose, mais une respiration anaérobie des nitrates est possible. Les *Pseudomonas* se multiplient rapidement, l'incubation est de 18 à 24h[43].

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[43].

IV-5-2 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 minéralisée selon « meta », le 1^{er} 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[44].

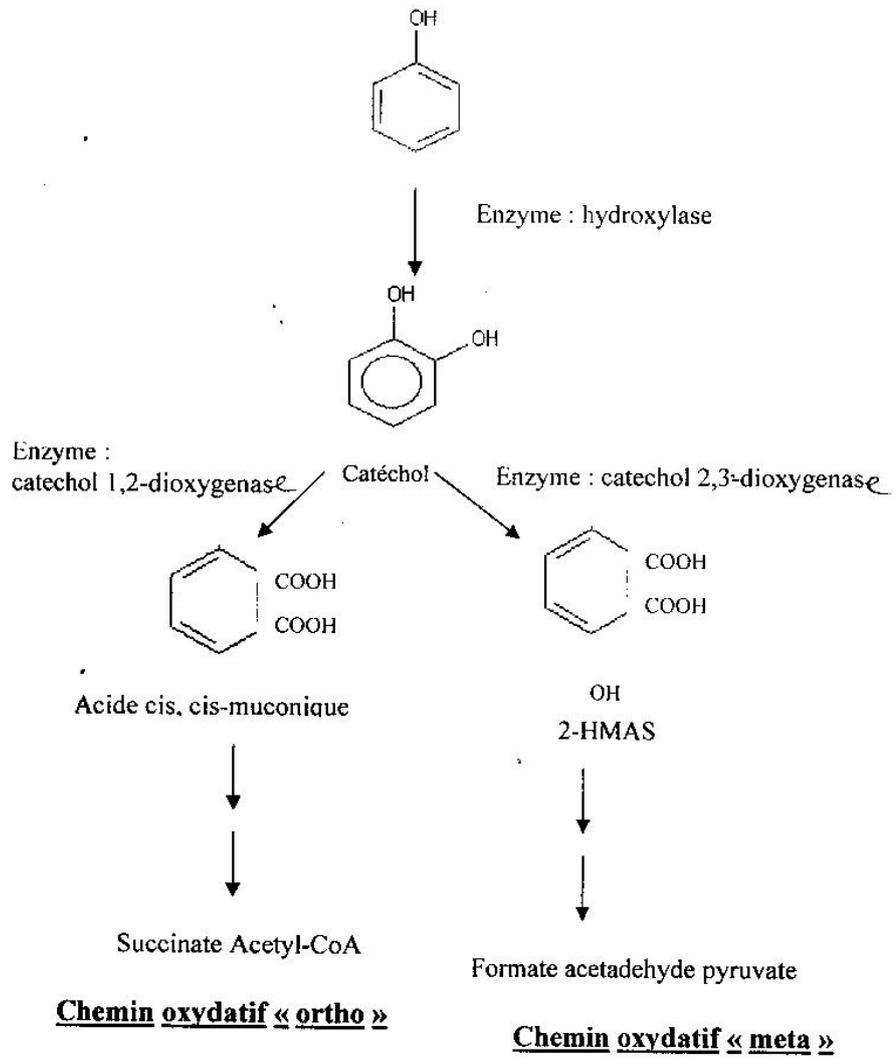


Figure IV.4 : Métabolites et enzymes des deux chemins oxydatifs « meta » et « ortho » pour la dégradation du phénol[45]

Chapitre V

Exploitation mathématiques

CHAPITRE V - : EXPLOITATION MATHÉMATIQUE :

Plusieurs modèles mathématiques simples ont été développés pour prédire le comportement d'un lit de charbon actif biologique.

Ces modèles décrits d'une part la croissance bactérienne, et d'autre part les vitesses de la biosorption, de l'adsorption ainsi que la biodégradation.

Les différents modèles utilisés sont définis comme suit :

V-1 Détermination du taux de croissance bactérienne « μ » :

Walker et Weatherley[37] , ont établi un modèle pour décrire la croissance bactérienne et qui nous permet de déterminer le taux de la croissance bactérienne « μ » de la phase exponentielle.

Ce modèle admet les hypothèses suivantes:

- ✓ Le développement de Biofilm est décrit par le modèle Monod.
- ✓ La croissance bactérienne est en phase exponentielle.
- ✓ Utilisation de substrat augmente exponentiellement
- ✓ La quantité de substrat éliminée devient constante à sa valeur maximale.

Le taux de croissance bactérienne « μ » est estimé par l'équation suivante :

$$\frac{dM_s}{dt} = \frac{\mu}{Y} M_i \exp(\mu t)$$

Avec : $M_s = M_{BGAC} - M_{GAC}$

M_{BGAC} : la quantité de substrat éliminée par unité de temps en biosorption (mg/h)

M_{GAC} : la quantité de substrat éliminée par unité de temps en adsorption (mg/h)

M_s : la quantité de substrat biodégradée par unité de temps (mg/h)

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

Y : le taux de conversion du substrat en biomasse

M_i : la quantité initiale de la biomasse attachée initialement (mg/h)

L'intégration de l'équation, avec $\mu = \mu_{max}$, donne la variation de $\ln M_s$ en fonction du temps dont la pente est la valeur « μ ».

Donc, l'équation générale est de la forme suivante :

$$\ln M_s = \ln \frac{M_i}{Y} + \mu \cdot t$$

V-2 Détermination des constantes de vitesse de la biosorption et de l'adsorption :

Les constantes de vitesse de la biosorption et de l'adsorption sont déterminées à partir du modèle de Thomas, selon la formule suivante[46] :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right) = \frac{k_{Th}.q_0.X}{Q} - k_{Th}.C_0.t$$

k_{Th} : la constante de la cinétique de la biosorption ou de l'adsorption (ml/min.g)

q_0 : la concentration maximale de soluté dans la phase solide (g/g)

X : la quantité d'adsorbant dans le lit (g)

Q : le débit volumique (ml/mn)

C_0 : la concentration initiale de soluté dans l'effluent (mg/l).

V-3 Détermination de la constante de vitesse de la biodégradation k_{biod} :

D'après une étude faite par CHERGUI et TAIB[47], leurs résultats montrent que la cinétique d'adsorption pour le système phénol – charbon actif en grain est d'ordre «1».

Etant donné que la biosorption n'est qu'une combinaison de l'adsorption et de la biodégradation, on peut estimer que la vitesse de la biosorption peut être décrite par la formule suivante :

$$V_{biosorp} = V_{ads} + V_{biod}$$

La vitesse de la biodégradation du phénol est généralement d'ordre «1» en biosorption[39, 48, 49], on peut donc déduire la constante de vitesse de la biodégradation k_{biod} comme suit :

$$k_{biod} = k_{biosorp} - k_{ads}$$

k_{biod} , $k_{biosorp}$, et k_{ads} : sont les constantes de vitesse de biodégradation, biosorption et adsorption (h^{-1})

Chapitre VI

Modélisation des phénomènes de transfert

en milieu poreux

CHAPITRE VI : MODELISATION MATHEMATIQUE DES PHENOMENES DE TRANSFERT EN MILIEU POREUX :

VI-1 Bilan massique dans la phase mobile :

Dans la phase liquide, en traversant la colonne, le soluté est transféré selon la direction de l'écoulement et vers l'ensemble (biofilm-charbon actif).

La cinétique qui décrit ce transfert selon les hypothèses du modèle de Leitao et Rodrigues[39] repose sur des cinétiques de transfert de matière interparticulaire (espace vide de la colonne) et intraparticulaire (dans le biofilm et la particule de charbon actif), en se basant sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- L'écoulement du liquide est caractérisé par une dispersion axiale.
- L'ensemble (support + biofilm) est de forme sphérique, l'équation qui régie la diffusion dans le support est de même forme que celle de biofilm.
- La cinétique de dégradation de substrat à l'intérieur du biofilm est du 1^{er} ordre.
- L'adsorption du substrat peut être représentée par l'isotherme de Langmuir.

✓ **Bilan de matière pour une section droite dz de la colonne :**

Dans la phase mobile, le flux massique de soluté est composé d'une partie convective et d'une partie dispersive proportionnelle au gradient de substrat dans la direction « z » via le coefficient de dispersion « D_L ». A cela s'ajoutent les échanges de soluté entre phases mobile et stagnante.

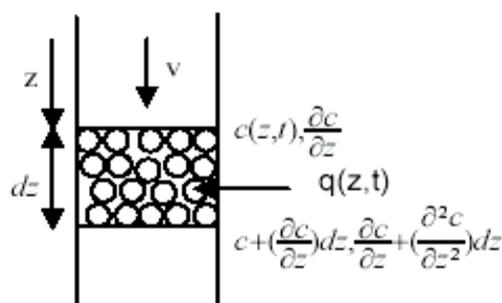


Figure VI.1.1 : présentation d'un élément de la colonne

D'une façon générale, pour un élément de la colonne, le bilan massique est défini selon la relation suivante :

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} dz = [(U_0 \cdot C)_z - (U_0 \cdot C)_{z+dz}] - [(\varepsilon \cdot D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z})_z - (\varepsilon \cdot D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z})_{z+dz}] + (1-\varepsilon) \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial t} dz$$

$$(U_0 \cdot C)_{z+dz} = (U_0 \cdot C)_z + U_0 \cdot \frac{\partial C}{\partial z} dz$$

$$\left(\varepsilon \cdot D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z+dz} = \left(\varepsilon \cdot D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right)_z + \varepsilon \cdot D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \cdot dz$$

$(U_0 \cdot C)_z$ et $(U_0 \cdot C)_{z+dz}$: Termes de convection ou écoulement hydrodynamique.

$\left(\varepsilon \cdot D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right)_z$ et $\left(\varepsilon \cdot D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z+dz}$: Termes de diffusion

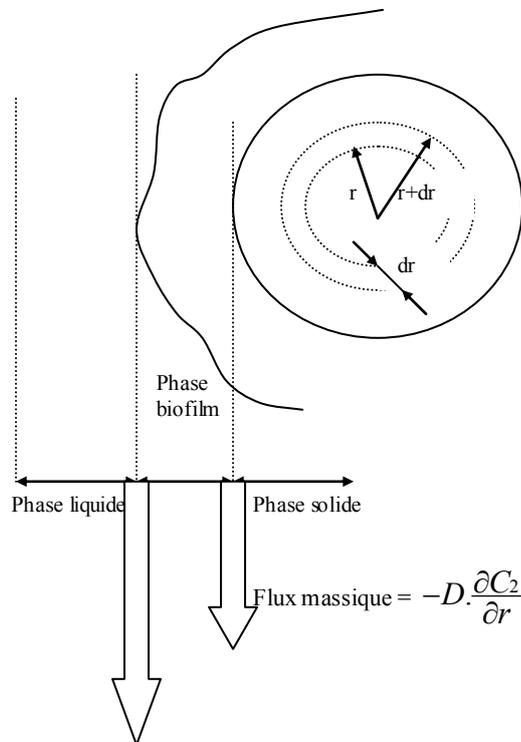
$(1-\varepsilon) \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial t} dz$: Terme d'échange entre la phase mobile et stagnante.

En remplaçant ces termes dans la relation ci-dessus on obtient :

$$-D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{U_0}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial t} = 0$$

VI-2 Bilan massique dans la phase stagnante :

Schéma de modélisation :



$$\text{Flux massique} = -D_b \left(\frac{\partial C_1}{\partial r} \right)_{r=r_s + \delta} = k_f \cdot (C - C_1|_{r=r_s + \delta})$$

✓ Equation de diffusion à la surface externe de biofilm :

Transfert de masse externe (par rapport à la surface externe de biofilm) :

$$\dot{N} = A \cdot k_f \cdot (C - C_1|_{r=r_s + \delta}) \quad (1)$$

Transfert de masse interne (par rapport à la concentration moyenne dans le biofilm) :

$$\dot{N} = V \cdot \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial t} \quad (2)$$

$$(1) = (2) \Rightarrow A \cdot k_f \cdot (C - C_1|_{r=r_s + \delta}) = V \cdot \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial t}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial t} = \frac{A}{V} \cdot k_f \cdot (C - C_1|_{r=r_s+\delta})$$

Avec :

$$\frac{A}{V} \cdot k_f = k_{biosorp}$$

$$A = n \cdot A_p = n \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r_s + \delta)^2$$

$$V = n \cdot V_p = n \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_s + \delta)^3$$

$$\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial t} = \frac{3}{r_s + \delta} \cdot k_f \cdot (C - C_1|_{r=r_s+\delta})$$

✓ **Diffusion dans le biofilm :**

Dans le biofilm, le bilan massique est composé de diffusion dans les pores interne et une réaction de dégradation de substrat par la biomasse qu'on la considère d'ordre «1». Le bilan de matière peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_b \left[\frac{\partial^2 C_1}{\partial (r-r_s)^2} + \frac{2}{(r-r_s)} \frac{\partial C_1}{\partial (r-r_s)} \right] - k_{biod} \cdot C_1 \quad r_s < r < r_s + \delta$$

✓ **La diffusion dans la particule de charbon actif :**

L'écoulement de soluté dans un volume de contrôle limité par les surfaces de rayon « r » et « r+dr » est défini par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_s \left[\frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} \right] \quad 0 < r < r_s$$

Les conditions initiales : $\theta = 0$

$$C = C_1 = C_2 = 0, \forall z \text{ et } r$$

Les conditions aux limites : ($\theta > 0$)

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0, \quad \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad C_2 \Big|_{r=r_s} = C_1 \Big|_{r=r_s}, \quad \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{U_0 \cdot L}{\varepsilon \cdot D_L} \cdot (C_{z=0} - 1)$$

$$\frac{D_b}{\delta} \left(\frac{\partial C_1}{\partial r} \right)_{r=r_s+\delta} = k_f \cdot (C - C_1|_{r=r_s+\delta})$$

Avec :

C : la concentration de substrat dans la phase mobile (mg/l)

C_0 : la concentration de substrat dans la solution d'alimentation (mg/l)

C_1 : la concentration de substrat dans le biofilm (mg/l)

C_2 : la concentration de substrat dans le support (mg/l)

\bar{C}_1 : la concentration moyenne de substrat dans le biofilm (mg/l)

D_L : le coefficient de diffusion axiale dans la phase mobile (cm²/s)

D_s : le coefficient de diffusion dans le support (cm²/s)

D_b : le coefficient de diffusion dans le biofilm (cm²/s)

K_{bios} : la constante de la cinétique de biosorption (s⁻¹)

K_{biod} : la constante de cinétique de la biodégradation (s⁻¹)

r_s : rayon de la particule du support (cm)

δ : épaisseur de biofilm (cm)

t : temps (s)

U_0 : vitesse superficielle de lit (cm/s)

Z : coordonnée axiale dans le lit (cm)

r : coordonnée radiale dans l'ensemble (biofilm+particule) (cm)

\dot{N} : le flux massique (mg/s)

A : surface des particules (cm²)

V : volume des particules (cm³)

n : nombre des particules.

A_p : surface d'une seule particule (cm²)

V_p : volume d'une seule particule (cm³)

ε : porosité de lit

Chapitre VII

Matériels et méthode de travail

CHAPITRE VII : MATERIELS ET METHODES DE TRAVAIL :

Ce chapitre a pour objet, l'étude du comportement d'un filtre de charbon actif ensemencé par les bactéries (*Pseudomonas aeruginosa*).

Le fonctionnement de ce filtre, consiste principalement en l'application d'une technique de couplage adsorption-biodégradation appelée communément « Biosorption » qui a pour but l'élimination de la pollution organique dans l'eau (le polluant utilisé dans notre étude est le phénol).

L'influence des variables opératoires, tels que la concentration initiale et la hauteur du lit de charbon actif ont été étudiées.

La procédure suivie consiste à :

- 1- Etudier la biosorption du phénol dans un lit de charbon actif granulaire biologique en continu,
- 2- A titre de comparaison, on utilise un filtre de charbon actif classique pour étudier l'adsorption du phénol en continu dans les mêmes conditions opératoires.
- 3- Détermination de quelques facteurs régissant l'adsorption et la biosorption dynamiques.

VII-1 Dispositif expérimental :

L'appareillage utilisé lors de notre manipulation est représenté sur la Figure VII.1 :

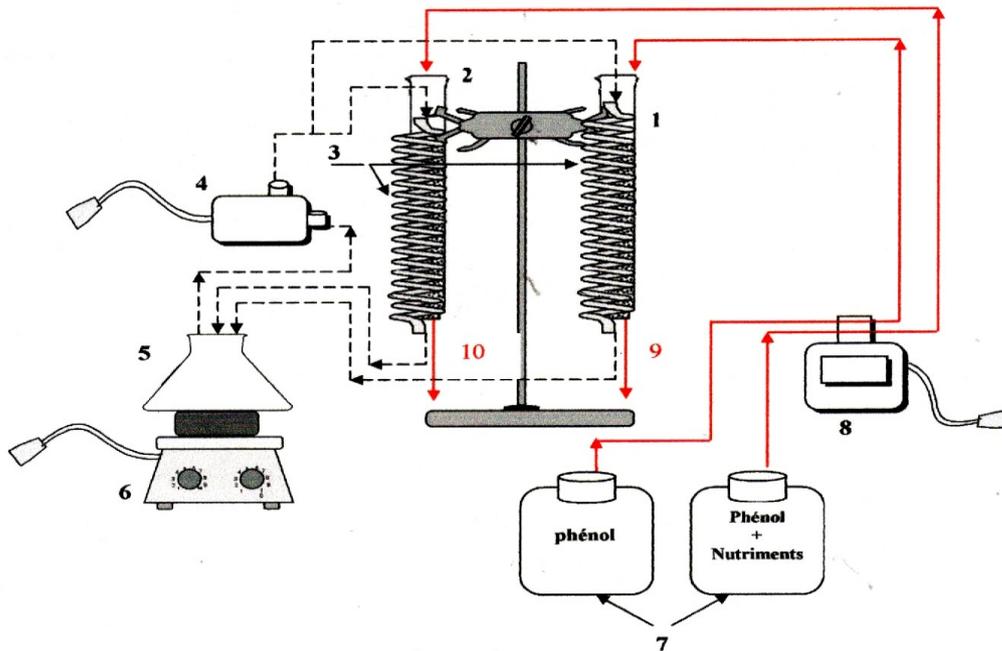


Figure VII.1 : Dispositif utilisé pour l'Adsorption classique et la Biosorption sur C.A.G

(1) : Colonne en verre remplie de charbon actif utilisée pour l'adsorption classique (diamètre de la colonne = 4cm).

(2) : Colonne en verre remplie de charbon actifensemencé par les bactéries, utilisée en biosorption (diamètre de la colonne = 4cm).

(3) : Serpentin pour le chauffage des colonnes.

(4) : Pompe centrifuge.

(5) : Bain thermostaté

(6) : Plaque chauffante.

(7) : Bacs d'alimentation.

(8) : Pompe péristaltique.

(9) et (10) : Prise de prélèvement destiné vers l'analyse.

----- Système de chauffage pour garder une température de 30°C constante dans la colonne.

————— Système d'alimentation.

VII-2 Méthodologie :

Les étapes suivies pour chaque essai sont les suivantes :

- 1- Peser la quantité de charbon actif correspondante à une hauteur de lit.
- 2- Tremper le charbon actif dans l'eau distillée pendant un certain temps afin de chasser les bulles d'air et permettre un remplissage de colonne uniforme.
- 3- Mettre le charbon actif dans la colonne et faire passer l'eau distillée.
- 4- Régler le débit à l'aide d'une pompe péristaltique « Miniplus de Gilson ».
- 5- Mettre rapidement le tuyau d'alimentation dans le bac de la solution.
- 6- Prendre périodiquement un échantillon pour l'analyse du phénol.

Les techniques de travail pour la préparation de l'eau d'alimentation et le dosage du phénol pour l'adsorption et la biosorption sont détaillées ci-dessous :

◆ Adsorption :

L'eau à traitée au cours de nos expériences et une eau distillée chargée en phénol à des concentrations désirées.

Selon la littérature, le phénol peut être analysé dans l'eau par spectrophotométrie U.V. à une longueur d'onde $\lambda = 270 \text{ n.m}$ [50].

La courbe d'étalonnage donnant la relation entre la concentration et la densité optique est de la forme suivante : $D.O = 0,0143 * C$ (voir annexe 2).

◆ La biosorption :

Dans cette partie, l'élimination du phénol dans l'eau se fait par adsorption-biodégradation dans un lit de charbon actifensemencé par les bactéries de *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853.

a- Préparation de la suspension bactérienne :

A partir d'un tube de conservation de *P. aeruginosa* et à l'aide d'une pipette Pasteur, quelques colonies sontensemencées dans un tube de bouillon nutritif.

Après incubation à 30°C pendant 24h, le milieu devient trouble ce qui indique un début de croissance bactérienne.

On prépare un milieu de culture[51] (voir annexe 4), ce dernier estensemencé avec la préculture à raison de 1%, l'incubation se fait à 30°C pendant 24h.

Dans la composition du milieu de culture, le phénol est utilisé comme seule source de carbone et en petite quantité, c'est ce qu'on appelle « phase d'adaptation ».

Après l'incubation, les bactéries qui se trouvent dans le milieu sont utilisées pour la biodégradation du phénol après leur fixation sur le charbon actif.

b- Préparation de l'eau à traiter :

L'eau à traiter est de même composition que le milieu de culture, on change seulement la concentration du phénol selon le cas étudié.

c- Fixation des microorganismes sur le charbon :

Après remplissage de la colonne par le charbon actif, et à l'aide d'une pompe péristaltique on relie la colonne à l'Erlen contenant le milieu de culture enrichi en bactérie pendant 24h en circuit fermé[52], l'Erlen est moyennement agité pour assurer une homogénéisation du milieu (Figure VII.2)

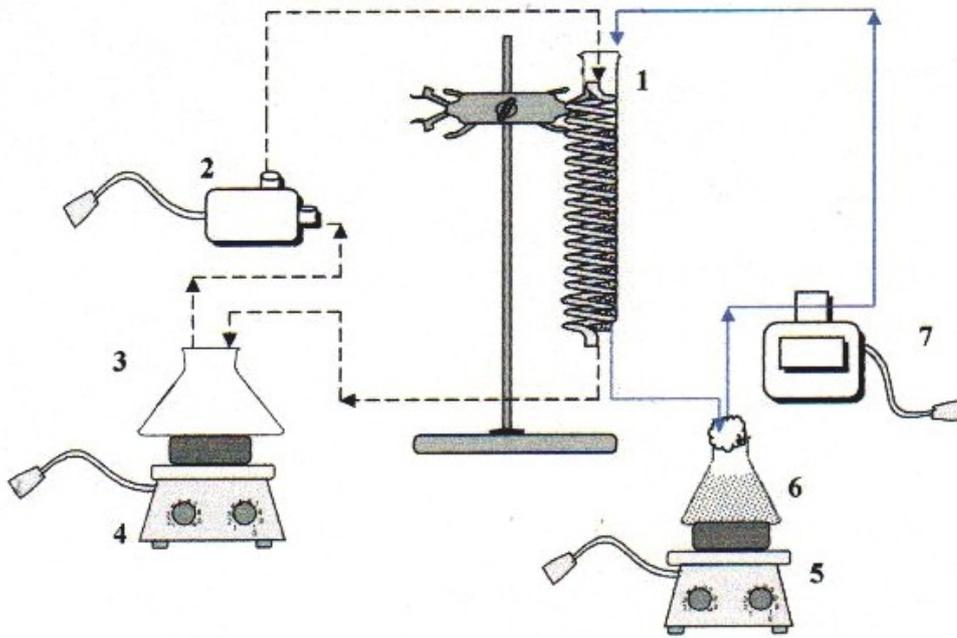


Figure VII.2 : Dispositif utilisé pour la fixation des bactéries sur C.A.G

- (1) : Colonne remplie de charbon actif en grain.
- (2) : Pompe centrifuge.
- (3) : Bain thermostaté
- (4) et (5) : Plaque d'agitation + chauffage.
- (6) : Milieu de culture enrichi en bactérie *P.aeruginosa*.
- (7) : Pompe péristaltique.
- : Système de chauffage.
- : Système d'alimentation par le milieu de culture.

Après cette étape, la colonne est alimentée par l'eau à traiter en continu, et pour chaque prélèvement le phénol est dosé par la méthode colorimétrique après complexation par le 4-AAP[53] (voir annexe 3)

Dans le cas de l'adsorption, la solution synthétique ne contient que du phénol et la concentration résiduelle est directement analysée par spectrophotométrie U.V à 270nm

Dans le cas de la biosorption, le double mécanisme engendre des métabolites qui absorbent dans le domaine du phénol (c'est à dire 270nm), c'est pour cela qu'on a été obligé d'utiliser une complexation avec le 4-AAP pour doser le phénol.

Chapitre VIII

Etude de l'adsorption et de la biosorption dynamique

CHAPITRE VIII : ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA BIOSORPTION DYNAMIQUES :

Ce chapitre a pour objet l'étude de la biosorption du phénol en dynamique, en utilisant l'adsorption classique comme référence de comparaison.

L'influence des variables opératoires telles que : la hauteur du lit et la concentration initiale du phénol ont été examinées.

Dans ce but, le suivi de l'évolution de la concentration du phénol au cours de la biosorption et de l'adsorption en fonction du temps, a permis de déterminer certaines caractéristiques du lit qui sont :

- Les temps de percée t_p et de saturation t_s correspondant à des concentrations de percée et de saturation respectivement.
- Les volumes de percée V_p et de saturation V_s

De calculer :

- La quantité éliminée par le lit au point de percée Q_p
- La quantité éliminée par le charbon actif au point de percée Q_p/m
- La quantité totale éliminée par le lit Q_t
- La quantité totale éliminée par le charbon actif Q_t/m
- La hauteur de la Z.T.M (pour l'adsorption).

Afin de confirmer l'importance de la biosorption par rapport à l'adsorption, on a calculé le taux d'amélioration, et à partir de ce dernier on est arrivé à choisir les meilleures conditions opératoires pour l'élimination du phénol dans un lit de charbon actif biologique.

VIII-1 Influence de la hauteur du lit :

La biosorption et l'adsorption dynamique du phénol dans un lit fixe ont été étudiées pour trois hauteurs différentes ($H = 3\text{cm}$, $H = 4.5\text{cm}$ et $H = 6\text{cm}$).

Le débit volumique est maintenu constant à 5ml/mn et la concentration initiale de la solution phénolique est de 300mg/l .

Les résultats expérimentaux sont illustrés sur les Figures VIII.1 et VIII.2 respectivement.

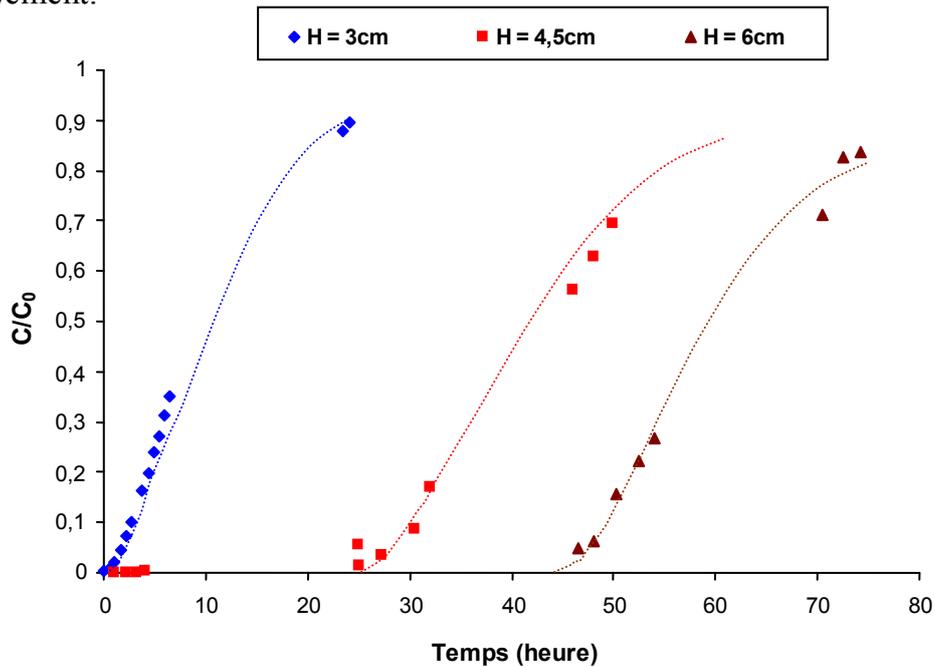


Figure VIII.1 : Evolution des courbes de percée pour différentes hauteurs en adsorption
 $C_0 = 300\text{mg/l}$, $Q = 5\text{ml/mn}$

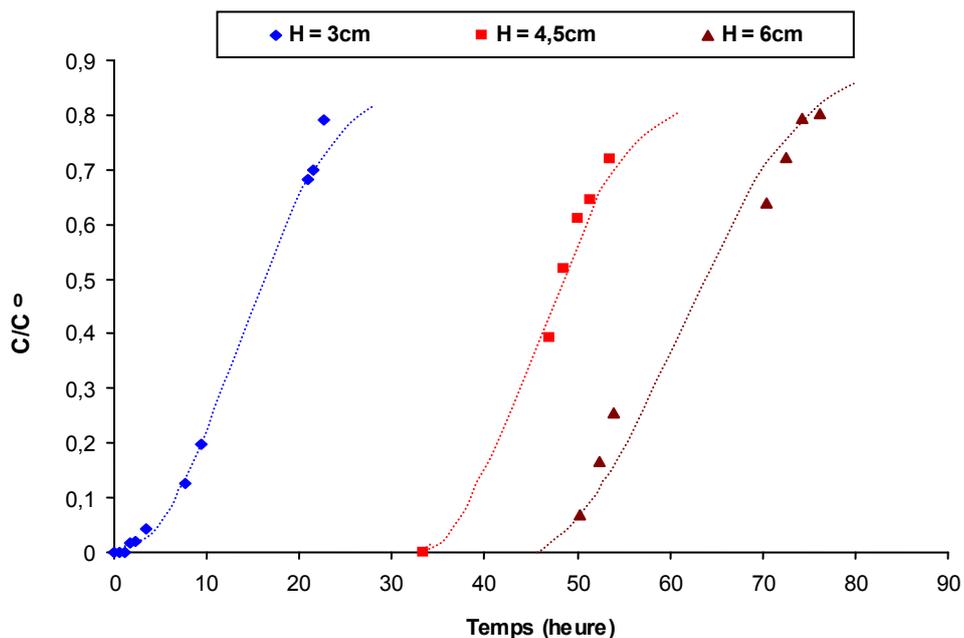


Figure VIII.2 : Evolution des courbes de percée pour différentes hauteurs en biosorption
 $C_0 = 300\text{mg/l}$, $Q = 5\text{ml/mn}$

En analysant ces figures, on retrouve les courbes en S , caractéristiques de l'adsorption sur colonne, et il y'a deux importantes remarques à tirer :

- La première est que le temps de percée augmente avec la hauteur de lit du charbon actif.
- La deuxième, est que les temps de percée sont améliorés en biosorption.

A partir de ces courbes de percée, les différents paramètres qui sont relatifs à la dynamique de l'adsorption et la biosorption sont déduits et calculés en se basant sur la méthode de la Z.T.M. L'ensemble de ces résultats sont regroupés dans le tableau VIII.1

Tableau VIII.1 : Les valeurs des paramètres relatifs à l'adsorption et la biosorption :

<u>$C_0 = 300\text{mg/l}$</u>			
	H= 3cm	H= 4.5cm	H= 6cm
<u>Adsorption</u>			
Qp (mg)	150	2370	3840
Qp/m (mg/g)	7.5	79	96
Qt (mg)	1150	3695	5234
Qt/m (mg/g)	57,5	123.16	130.84
F	0.3	0.46	0.45
Hz (cm)	8.09	3.52	3.57
Nz	0.37	1.28	1.7
Uz (cm/mn)	$6.01.10^{-3}$	$1.82.10^{-3}$	$1.7.10^{-3}$
biosorption			
Qp (mg)	183	3090	4350
Qp/m (mg/g)	9.15	103	108.75
Qt (mg)	1640	4554	5981.6
Qt/m (mg/g)	82	151.8	149.54
T(%)	22	30	13

Chaque paramètre est représenté graphiquement, pour caractériser notre lit de charbon actif biologique.

a- Les volumes d'eau traités aux temps de percée et de saturation :

Les temps de percée et de saturation sont directement lus sur la courbe de percée au bout desquels la concentration de sortie atteint respectivement $C_p/C_0 = 0.01$, $C_s/C_0 = 0.9$.

C_p est la plus faible concentration détectable à la sortie de la colonne qui correspond à la concentration de rejet des eaux usées ($C_p = 2\text{mg/l}$)

Le calcul du volume de percée et de saturation correspondant, se fait à partir de la formule suivante : $V_p = Q.t_p$ $V_s = Q.t_s$

Q : Le débit volumique

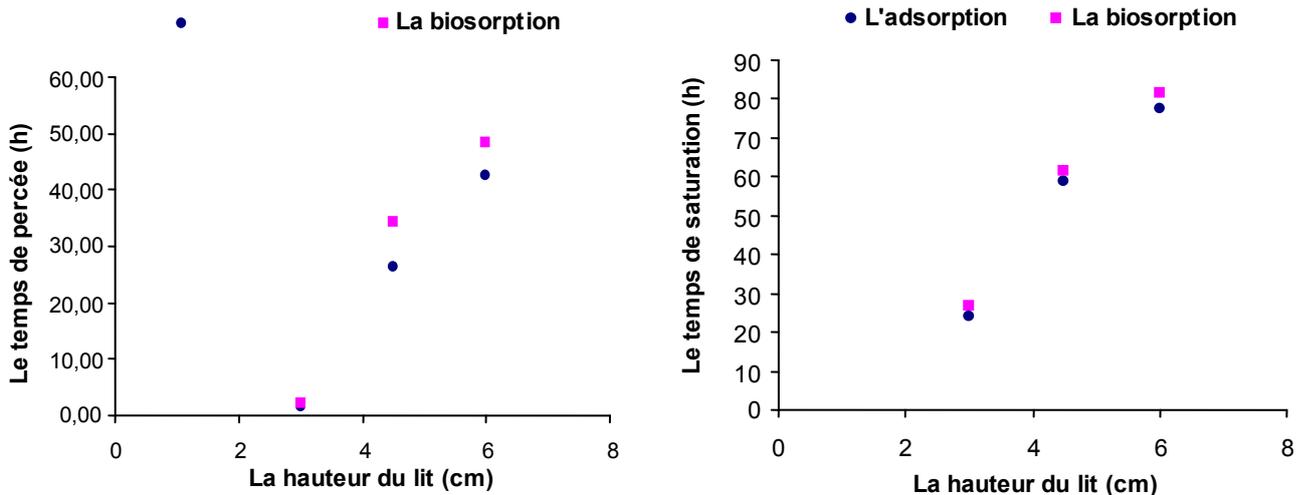


Figure VIII.3 : Variation du temps de percée et de saturation en fonction de la hauteur du lit
 $C_0 = 300\text{mg/l}$, $Q = 5\text{ml/mn}$

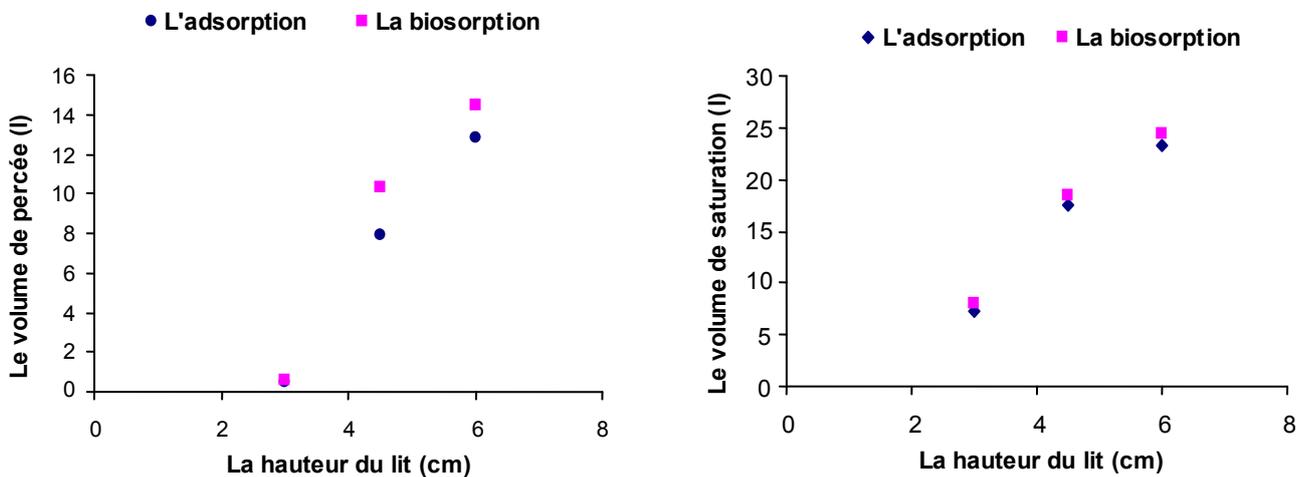


Figure VIII.4 : Variation du volume de percée et de saturation en fonction de la hauteur du lit
 $C_0 = 300\text{mg/l}$, $Q = 5\text{ml/mn}$

En suivant l'évolution du volume de percée et de saturation en fonction de la hauteur du lit, on constate que ces grandeurs augmentent avec la hauteur.

De plus, les valeurs obtenues lors de la biosorption sont supérieures à celles de l'adsorption classique pour chaque hauteur.

b-La quantité éliminée par le lit Q_p et par le charbon actif Q_p/m au temps de percée :

Q_p est la quantité du phénol éliminée par le lit au point de percée, elle est exprimée comme suit :

$$Q_p = \int_0^{V_p} (C_0 - C) dv$$

Q_p/m est la quantité du phénol éliminée au point de percée par gramme de charbon actif.

$$Q_p/m = \frac{\int_0^{v_p} (C_0 - C) dv}{m}$$

C_0 : concentration initiale du phénol = 300mg/l

C : concentration instantanée du phénol (mg/l)

V_p : le volume de percée (l)

m : masse du charbon actif (g)

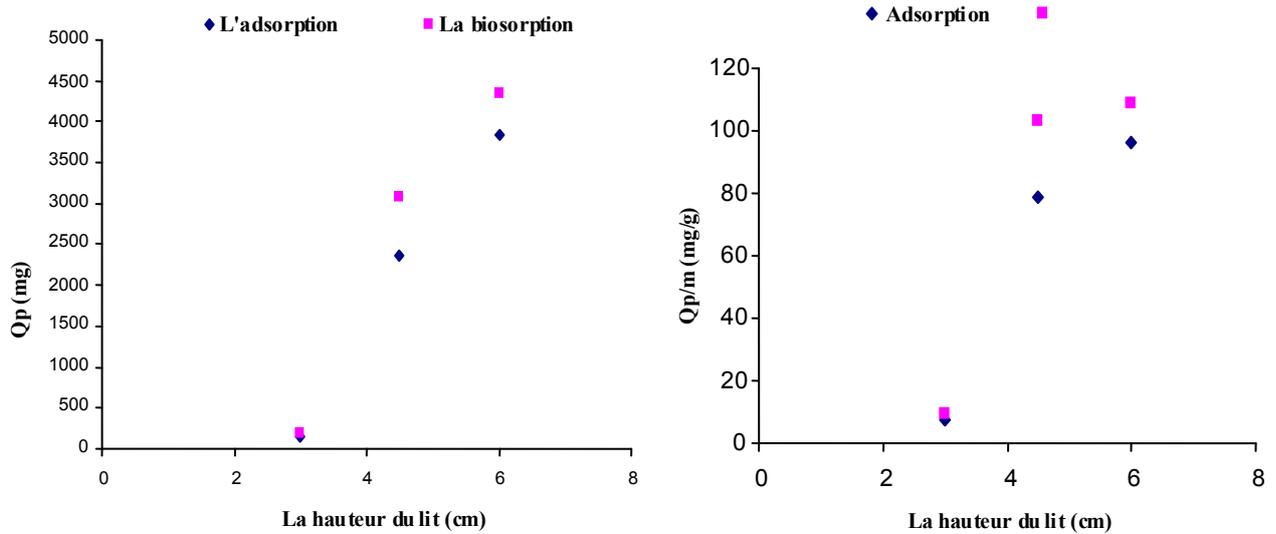


Figure VIII.5 : Variation de la quantité éliminée par le lit et par le charbon actif au point de percée en fonction de la hauteur du lit

$C_0 = 300\text{mg/l}$, $Q = 5\text{ml/min}$

Vus les résultats obtenus, on constate que l'évolution de Q_p en fonction de la hauteur donne une allure croissante.

Alors que, Q_p/m augmente légèrement avec la hauteur et atteint un palier au-delà de $H=4.5\text{cm}$

Et confirme toujours l'importance de la biosorption par rapport à l'adsorption classique.

c-La quantité totale éliminée par le lit Q_t et par le charbon actif Q_t/m au point de saturation:

- Q_t/m est la quantité totale de produit éliminé par le charbon actif, elle est définie par la formule suivante :

$$Q_t/m = \frac{\int_0^{V_s} (C_0 - C) dv}{m}$$

- Q_t est la quantité totale éliminée par le lit au point de saturation :

$$Q_t = \int_0^{V_s} (C_0 - C) dv$$

Q_t : la quantité éliminée par le lit (mg/g).

V_s : le volume de saturation (l).

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg/l).

C : la concentration correspondante au volume V d'eau traitée (mg/l)

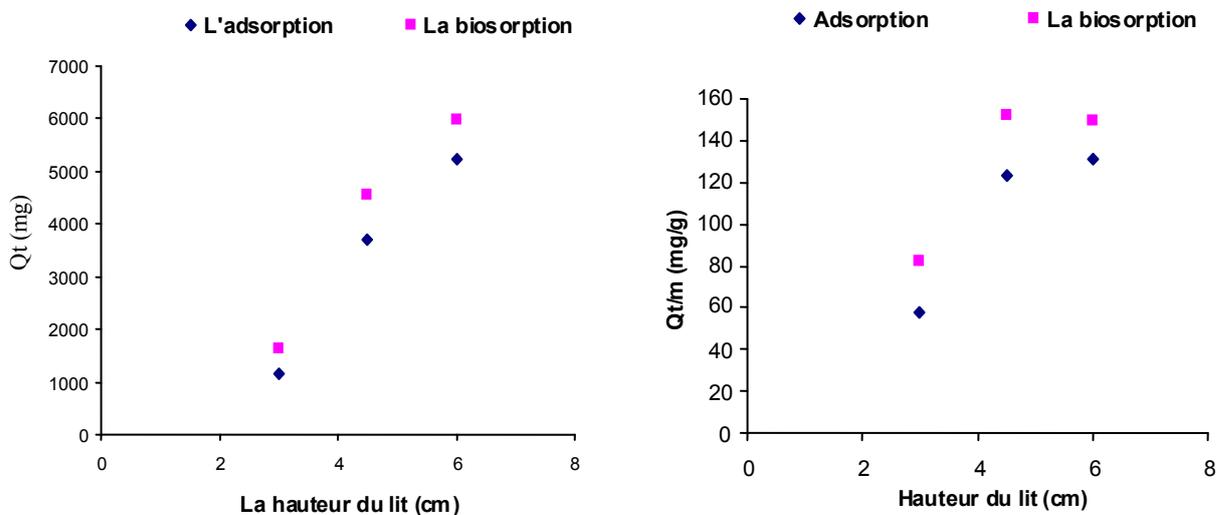


Figure VIII.6 : Variation de la quantité totale éliminée par le lit et par le charbon actif en fonction de la hauteur du lit

$C_0 = 300\text{mg/l}$, $Q = 5\text{ml/mn}$

D'après la présentation graphique, on peut dire que Q_t augmente avec la hauteur, et Q_t/m est presque constante pour des hauteurs supérieures à $H=4.5\text{cm}$.

d-Le taux d'amélioration :

Cette caractéristique nous permet de voir la performance de la biosorption par rapport à l'adsorption classique ainsi que la meilleure hauteur qui correspond à une meilleure biosorption.

Il est calculé à partir de la relation suivante :

$$\% (\text{ le taux }) = \frac{Q_{PB} - Q_{PA}}{Q_{PA}}$$

Q_{PB} : la quantité éliminée par le lit au point de percée pour la biosorption (mg).

Q_{PA} : la quantité éliminée par le lit au point de percée pour l'adsorption (mg)

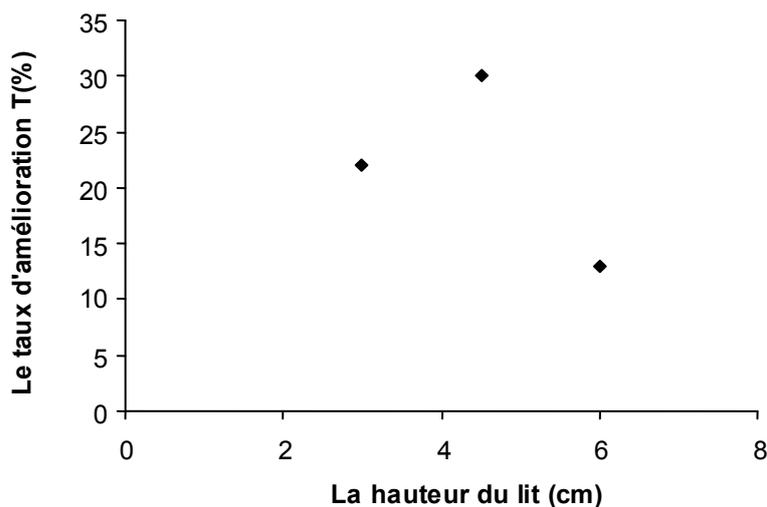


Figure VIII.7 : Variation du taux d'amélioration T(%) en fonction de la hauteur du lit

D'après les résultats, on remarque que le taux d'amélioration évolue en cloche, la valeur maximale présentée ($T\% = 30\%$) est obtenue pour une hauteur du lit de 4.5cm.

DISCUSSION :

Volume de percée V_p et de saturation V_s :

En suivant l'évolution du volume de percée et de saturation en fonction de la hauteur du lit, on constate que ces grandeurs augmentent avec la hauteur, et les valeurs obtenues lors de la biosorption sont supérieures à celles de l'adsorption.

Pour les mêmes conditions opératoires, la durée de fonctionnement du filtre augmente ce qui donne un volume d'eau traitée plus important.

Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la hauteur du lit entraîne une augmentation du nombre de site d'adsorption, et par conséquent une augmentation de la capacité d'élimination du lit.

De plus, en augmentant la hauteur du lit, la masse bactérienne active dans le lit augmente, ce qui améliore aussi l'épuration.

La quantité éliminée par le lit au temps de percée Q_p :

Cette quantité augmente avec la hauteur, elle correspond au volume d'eau traitée au point de percée.

Pour une même concentration de la solution C_0 , cette grandeur évolue dans le même sens que le volume de percée V_p

La quantité éliminée par le charbon actif au temps de percée Q_p/m :

Que ce soit avec l'adsorption ou la biosorption, cette quantité augmente légèrement avec la hauteur du lit et tend vers une constante.

En effet, le fait d'avoir une vitesse de déplacement de la Z.T.M constante pour l'adsorption, et pour les mêmes conditions opératoires, il paraît logique de trouver le rapport Q_p/m constant.

Dès l'établissement de la Z.T.M, le lit fonctionnera donc avec la même capacité

D'autre part, on remarque que pour des hauteurs du lit plus élevées, la biosorption devient moins efficace et les quantités éliminées se rapprochent de plus en plus de celles de l'adsorption classique, et donc une diminution du taux d'amélioration.

La quantité éliminée par le lit Q_t au point de saturation :

En augmentant la hauteur du lit, cette quantité augmente et la courbe d'évolution suit la même allure que V_s (Q_t est la quantité correspondante au V_s).

La quantité éliminée par le charbon actif Q_t/m au point de saturation :

L'évolution de cette grandeur n'est pas significative, elle est constante avec la hauteur.

Nous remarquons dans notre cas que la 1^{ère} valeur ne se rapproche plus aux autres valeurs, cela est dû au non-établissement de la zone de transfert de matière pour $m=20g$ ($H_z > H$).

En se basant sur les deux dernières valeurs, on peut donner une valeur approximative de Q_t/m pour notre charbon actif, cette valeur est de 127 mg par gramme de charbon pour l'adsorption et de 150,67 mg par gramme de charbon pour la biosorption.

D'après ces résultats, on remarque bien que l'apport bactérien améliore efficacement la dynamique de l'adsorption.

Le taux d'amélioration :

Le taux d'amélioration est directement lié à la hauteur du lit, les résultats obtenus le confirment parfaitement.

Cette grandeur évolue en cloche, l'optimum se situe pour une valeur de la hauteur entre 4.5cm et 6cm.

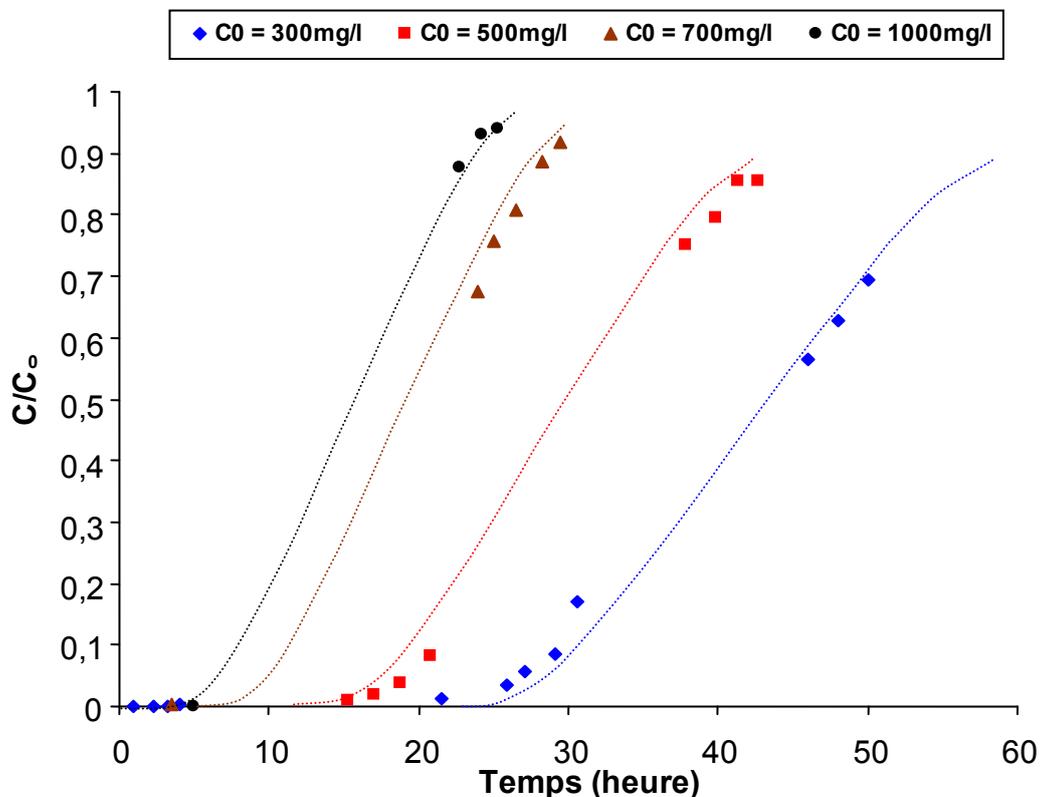
Au-delà de cette hauteur, le taux d'amélioration diminue, ce résultat peut être expliqué par le fait qu'en augmentant la hauteur du lit, le taux d'oxygène et la quantité de nutriments nécessaires pour la croissance bactérienne diminuent, ce qui empêche une fraction de biomasse de participer au processus de biosorption, et par conséquent le taux d'amélioration diminue.

Donc, on prend $H = 4.5cm$ pour la suite de notre étude.

VIII-2 Influence de la concentration initiale :

Les concentrations en phénol rencontrées dans les rejets des eaux usées des usines des hydrocarbures sont assez élevées, elles sont de l'ordre de centaines de milligrammes. Pour déterminer l'influence de la concentration initiale en phénol sur la sorption et la biosorption de cette dernière dans un lit de C.A.G, nous avons travaillé avec un débit de 5ml/mn, une hauteur de lit de 4.5cm correspondant à une masse de C.A.G de 30g. La teneur initiale en phénol varie de 300 à 1000mg/l.

Les différents résultats sont représentés graphiquement sur les figures VIII.8 et VIII.9 respectivement.



*Figure VIII.8 : Evolution des courbes de percée pour différentes concentrations en adsorption
H = 4.5cm, Q = 5ml/mn*

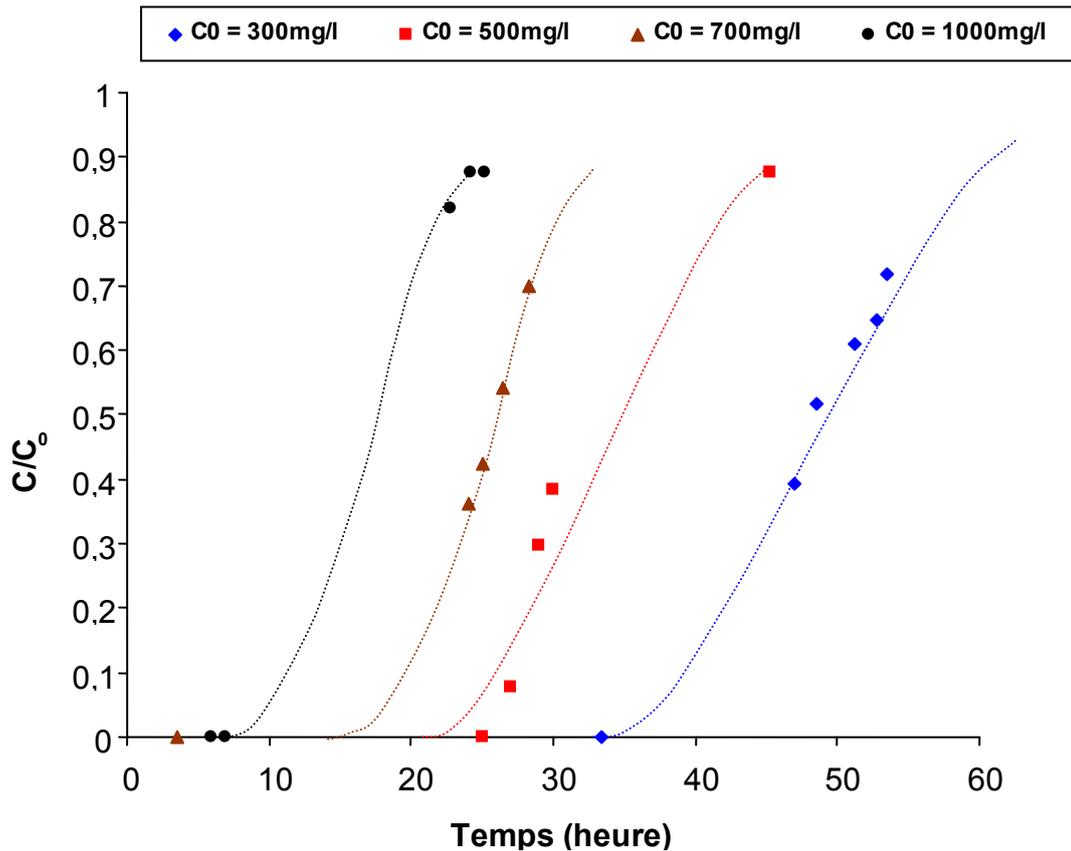


Figure VIII.9 : Evolution des courbes de percée pour différentes concentrations en biosorption
 $H = 4.5\text{cm}$, $Q = 5\text{ml/mn}$

D'après ces figures, il est clair que la teneur initiale en phénol influe sur l'évolution de la concentration de sortie du phénol.

On peut dire que :

- Les temps de percée diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol.
- Les temps de percée en adsorption classique sont plus petits que ceux de la biosorption.

Pour exploiter ces résultats expérimentaux, nous avons déterminé pour chacune des concentrations initiales en phénol les différents paramètres d'adsorption et de la biosorption tels que V_p , Q_p/m , Q_z/m , etc...

Tableau VIII.2 : Les valeurs des paramètres relatifs à l'adsorption et la biosorption :

	<u>C0 = 300mg/l</u>	C0 = 500mg/l	C0 = 700mg/l	C0 = 1000mg/l
<u>Adsorption</u>				
Qp (mg)	2370	1975	1417.5	1400
Qp/m (mg/g)	79	65.83	47.25	46.67
Qt (mg)	3695	4498	3848	4252
Qt/m (mg/g)	123.16	149.94	128.26	141.72
F	0.46	0.47	0.52	0.5
Hz (cm)	3.52	5.37	5.46	6.03
Nz	1.28	0.84	0.82	0.75
Uz (cm/mn)	$1.82 \cdot 10^{-3}$	$2.49 \cdot 10^{-3}$	$4.09 \cdot 10^{-3}$	$5.29 \cdot 10^{-3}$
<u>rsorption</u>				
Qp (mg)	3090	3425	3325	2920
Qp/m (mg/g)	103	114.17	110.83	97.33
Qt (mg)	4554	4877	5077	4971
Qt/m (mg/g)	151.8	162.57	169.22	165.7
T(%)	30	73	134.56	108.55

a-Les volumes traités aux temps de percée et de saturation :

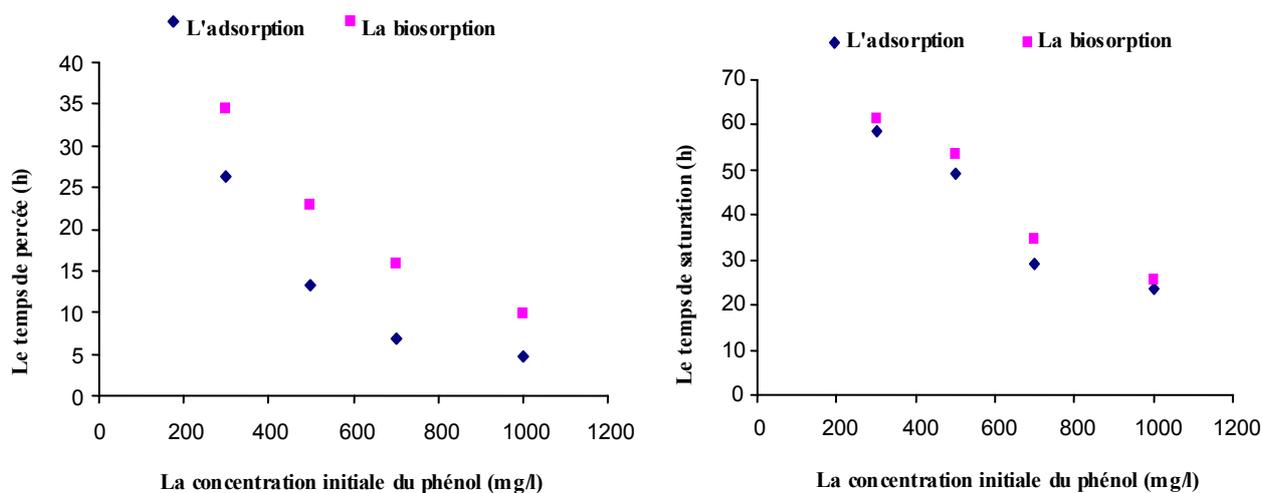


Figure VIII.10 : Variation du temps de percée et de saturation en fonction de la concentration initiale du phénol
 $H = 4.5\text{cm}$, $Q = 5\text{ml/mn}$

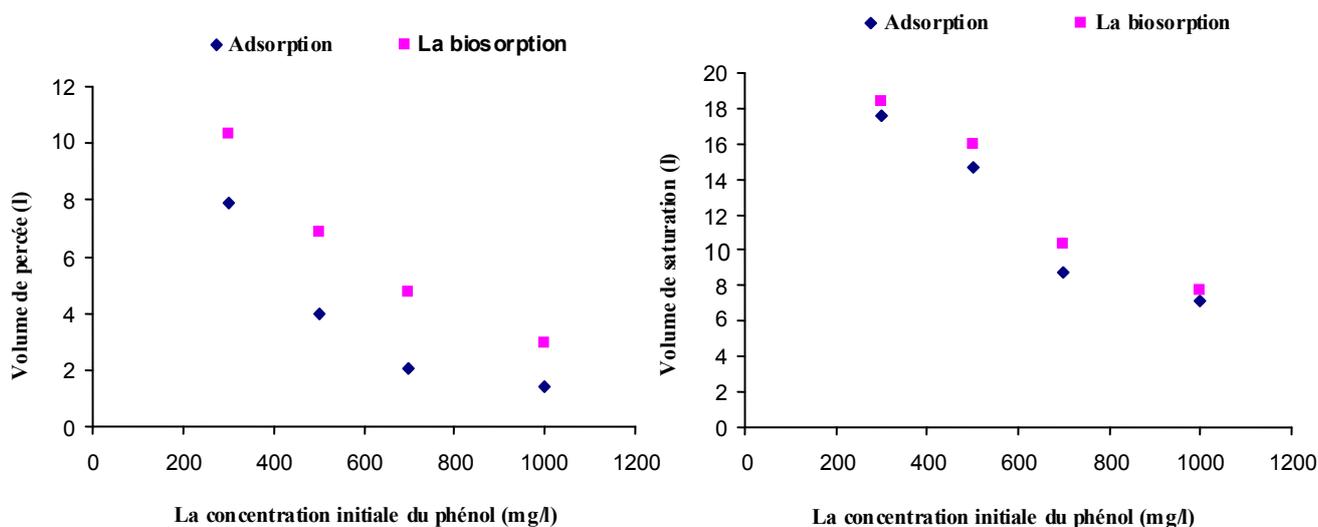


Figure VIII.11 : Variation du volume de percée et de saturation en fonction de la concentration initiale du phénol

$$H = 4.5\text{cm}, Q = 5\text{ml/mn}$$

D'après la figure VIII.11, les volumes de percée en adsorption classique et en biosorption diminuent avec la concentration initiale du phénol.

De même, le volume de saturation évolue dans le même sens que le volume de percée

b-La quantité éliminée par le lit Q_p et par le charbon actif Q_p/m au point de percée :

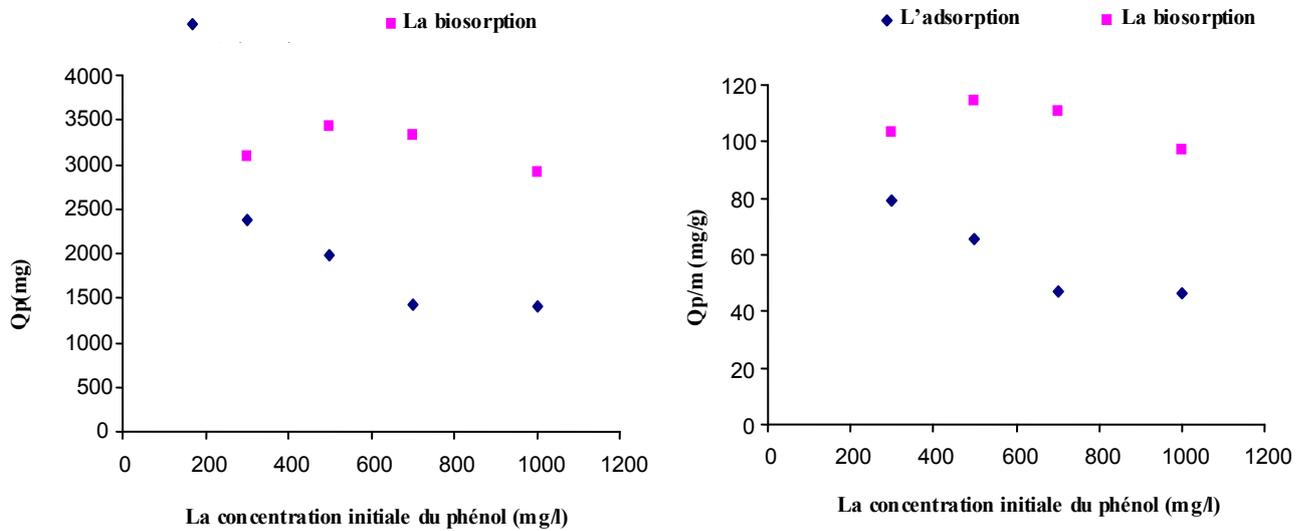


Figure VIII.12 : Variation de la quantité éliminée par le lit et par le charbon actif au point de percée en fonction de la concentration initiale du phénol

$$H = 4.5\text{cm}, Q = 5\text{ml/mn}$$

D'après la figure VIII.12, on remarque que Q_p et Q_p/m évoluent de la même manière.

En adsorption, ces grandeurs diminuent avec la concentration initiale de phénol.

Par contre, en biosorption ces grandeurs augmentent avec C_0 et cela pour des concentrations inférieures à 700mg/l.

c- La quantité totale éliminée par le lit Q_t et par le charbon actif Q_t/m au point de saturation :

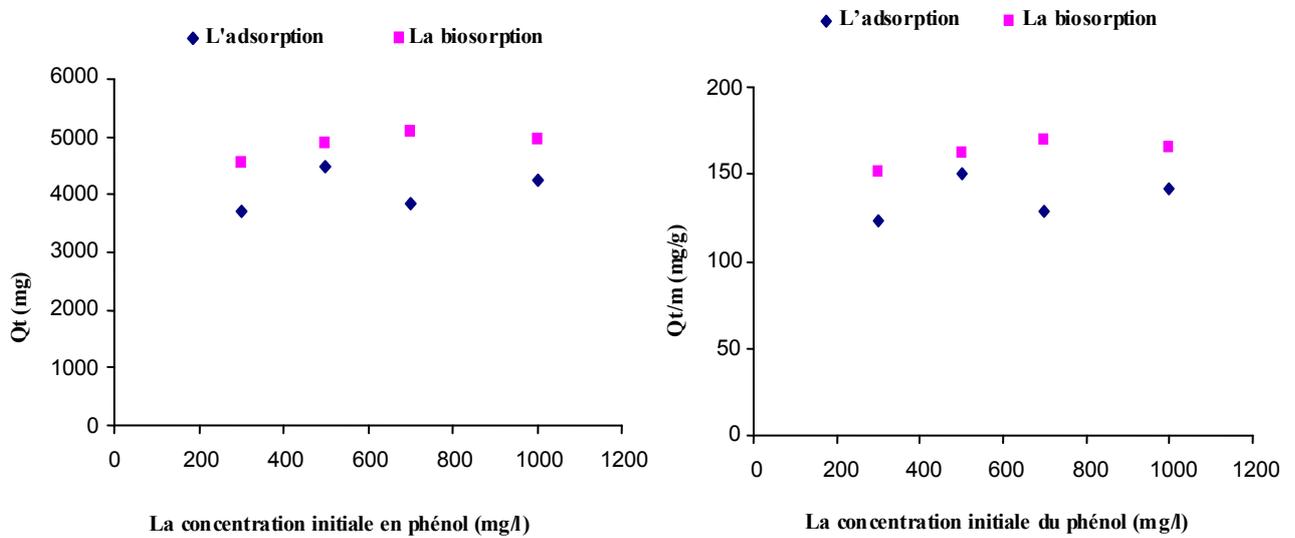


Figure VIII.13: Variation de la quantité totale éliminée par le lit Q_t et par le charbon actif Q_t/m en fonction de la concentration initiale du phénol
 $H = 4.5\text{cm}$, $Q = 5\text{ml/mn}$

La figure VIII.13 montre que Q_t et Q_t/m sont pratiquement constantes, on peut dire qu'elles n'évoluent pas avec la concentration.

d- Le taux d'amélioration :

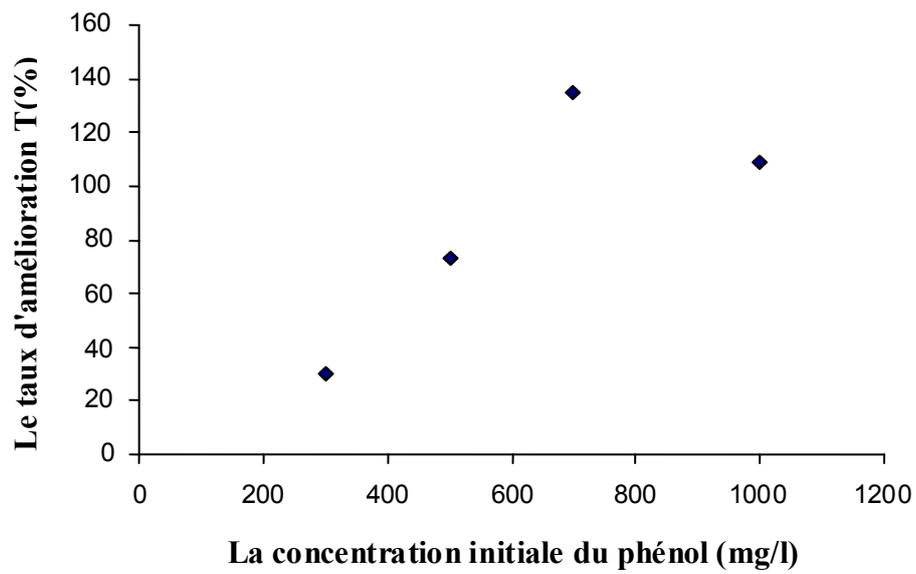


Figure VIII.14: Variation du taux d'amélioration en fonction de la concentration initiale du phénol

$$H = 4.5\text{cm}, Q = 5\text{ml/mn}$$

On remarque bien qu'un bon rendement d'élimination se situe pour une concentration $C_0 = 700\text{mg/l}$ avec une valeur de 134.56%

DISCUSSION :

Le temps de percée t_p :

Vu les résultats obtenus, les temps de percée diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol.

Ce résultat est prévisible puisque l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la quantité du phénol arrivant à la colonne et donc une saturation rapide du filtre qui implique une diminution du temps de percée et par conséquent une diminution du volume correspondant.

La quantité éliminée par le lit au point de percée Q_p :

En adsorption, cette quantité correspond au volume d'eau traitée au point de percée, elle varie dans le même sens que t_p et V_p .

Lorsque la concentration initiale en phénol augmente, on aura une diminution du volume d'eau traitée.

Ainsi, on confirme toujours l'importance de la biosorption par rapport à l'adsorption classique.

En biosorption, l'ajout des microorganismes dans le lit améliore l'épuration.

Les résultats montrent que pour $H=4.5\text{cm}$, la biodégradation du phénol dépend uniquement de la concentration de ce dernier (l'influence de la présence de l'oxygène et de nutriments est vérifiée pour cette hauteur).

En augmentant la concentration C_0 , Q_p augmente et cela par l'intervention des bactéries.

Cette constatation est juste uniquement pour une certaine gamme de concentration.

La quantité éliminée par le charbon actif au point de percée Q_p/m :

Pour une même masse du charbon actif $m=30\text{g}$, nous avons trouvé les mêmes allures que celles de Q_p .

En adsorption classique, Q_p/m diminue avec la concentration initiale C_0 .

En biosorption, cette grandeur augmente avec C_0 , ensuite elle diminue pour des concentrations plus élevées. Cette diminution indique que les concentrations élevées du phénol influent négativement sur l'activité bactérienne

La quantité éliminée par le lit Q_t :

On constate que de même que pour la hauteur, la quantité totale éliminée n'évolue pas avec la concentration. On peut en prévue abord dire que cette capacité est indépendante des paramètres étudiés.

Le taux d'amélioration :

Comme nous l'avons dit précédemment, il est intéressant de calculer le pourcentage d'élimination du phénol afin de savoir s'il est préférable de travailler avec ou sans l'apport bactérien et si c'est le cas quelle est la concentration maximale non inhibitrice pour l'activité bactérienne.

Selon les résultats portés sur la figure VIII.14, un bon rendement est obtenu pour $C_0 = 700\text{mg/l}$ avec une valeur de 134.56%.

VIII-3 Principaux facteurs régissant l'adsorption et la biosorption :

Après avoir déterminé les paramètres globaux, nous nous tenterons dans cette partie de faire l'étude cinétique du processus. Pour cela, nous déterminons le taux de croissance « μ », les constantes de vitesse de la biosorption « k_{biosorpt} », l'adsorption « k_{ads} » et la biodégradation « k_{biod} ».

Ces paramètres sont déduits à partir des modèles établis respectivement par Walker et Weatherley[37], et Thomas[46].

VIII.3.1 Le taux de croissance :

Selon le modèle de Walker et Weatherley[37], le taux de croissance « μ » est déterminé graphiquement en portant $\ln M_s$ en fonction du temps (Figure VIII.17 et VIII.18).

Avec $M_s = M_{\text{BGAC}} - M_{\text{GAC}}$

M_s : La quantité du phénol biodégradée par unité de temps (mg/h).

M_{BGAC} : La quantité du phénol éliminée par la biosorption par unité du temps (mg/h).

M_{GAC} : La quantité du phénol éliminée par l'adsorption par unité de temps (mg/h).

M_{GAC} et M_{BGAC} sont déterminées à chaque instant « t » en utilisant les courbes de percée obtenues en biosorption et en adsorption.

Selon les courbes de la biosorption et l'adsorption, on peut déduire les quantités de phénol biodégradé pour chaque hauteur et pour chaque concentration initiale en phénol, dont la représentation graphique est illustrée sur les figures (VIII.15 et VIII.16).

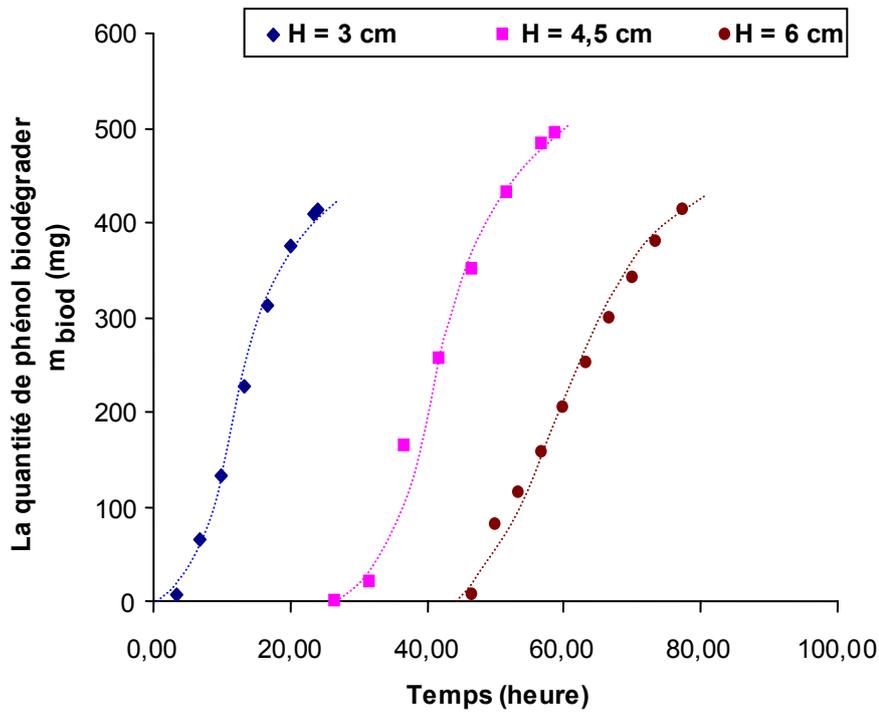


Figure VIII.15: Variation de m_{biod} en fonction du temps pour différentes hauteurs

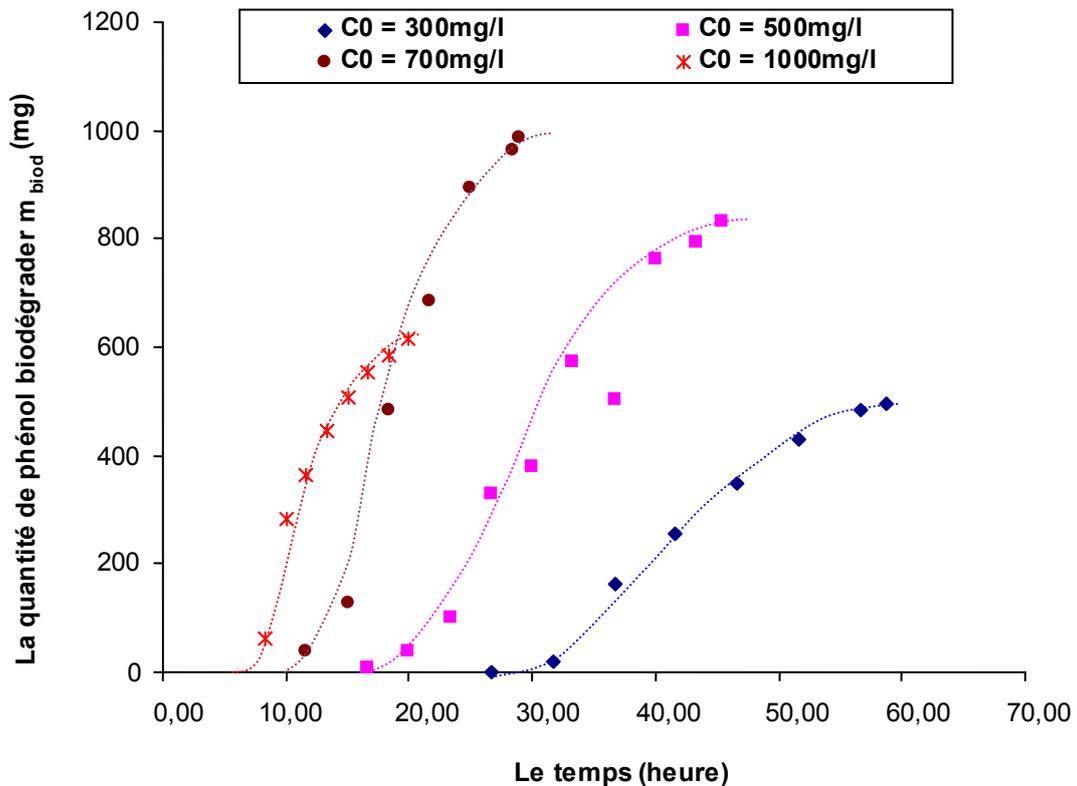


Figure VIII.16: Variation de m_{biod} en fonction du temps pour différentes concentrations

A partir de ces courbes on peut représenter graphiquement le modèle cité auparavant comme suit :

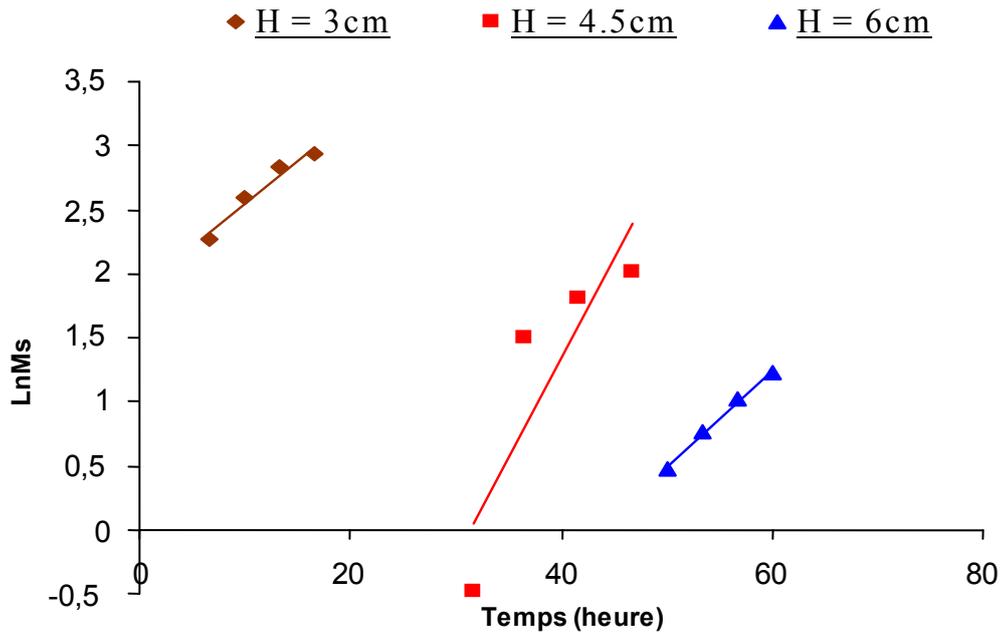


Figure VIII.17: Variation de $\ln M_s$ en fonction du temps pour différentes hauteurs
 $C_0 = 300\text{ mg/l}$, $Q = 5\text{ ml/mn}$

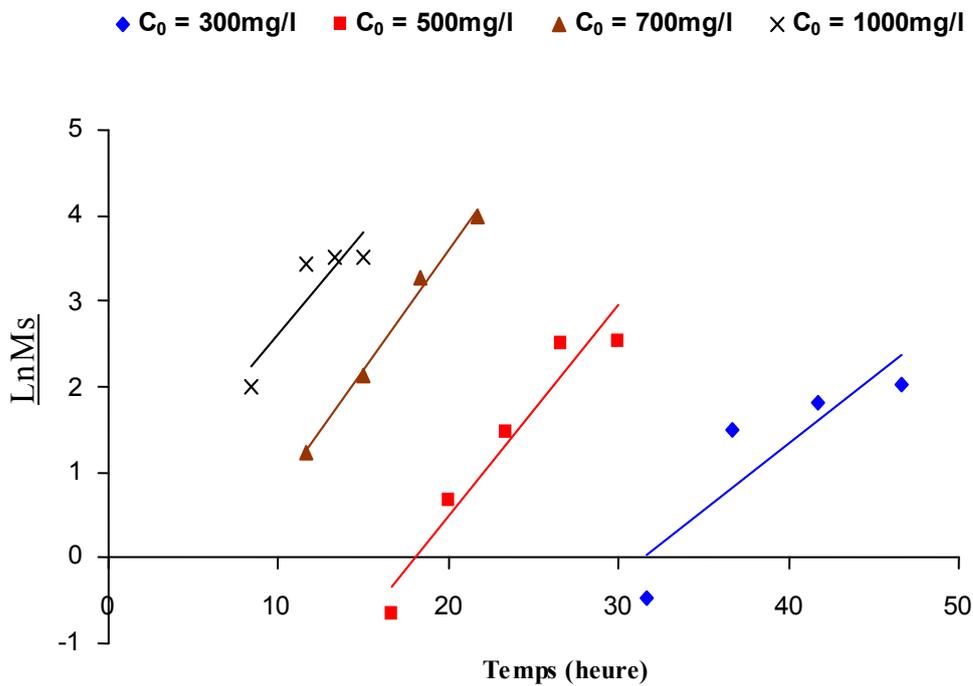


Figure VIII.18: Variation de $\ln M_s$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales du phénol
 $C_0 = 300\text{ mg/l}$, $Q = 5\text{ ml/mn}$

L'ensemble des résultats obtenus pour chaque essai selon la hauteur et la concentration initiale choisie, sont rapportés sur le tableau VIII.3

Tableau VIII.3 : Les valeurs de taux de croissance « μ » de la biosorption

	$C_0 = 300\text{mg/l}$			$C_0 = 500\text{mg/l}$	$C_0 = 700\text{mg/l}$	$C_0 = 1000\text{mg/l}$
	$H_1 = 3\text{cm}$	$H_2 = 4.5\text{cm}$	$H_3 = 6\text{cm}$			
$\mu \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0.067	0.152	0.075	0.247	0.282	0.236

VIII.3.2 Les constantes de vitesse de la biosorption « k_{biosorpt} », adsorption « k_{ads} » et la biodégradation « k_{biod} » :

En utilisant un second modèle, celui de Thomas, nous avons porté $\ln(C/C_0 - 1)$ en fonction du temps pour les deux types de traitement biosorption et adsorption, (Figure VIII.19 et VIII.20) pour la hauteur et (Figure VIII.21 et VIII.22) pour la concentration initiale du phénol.

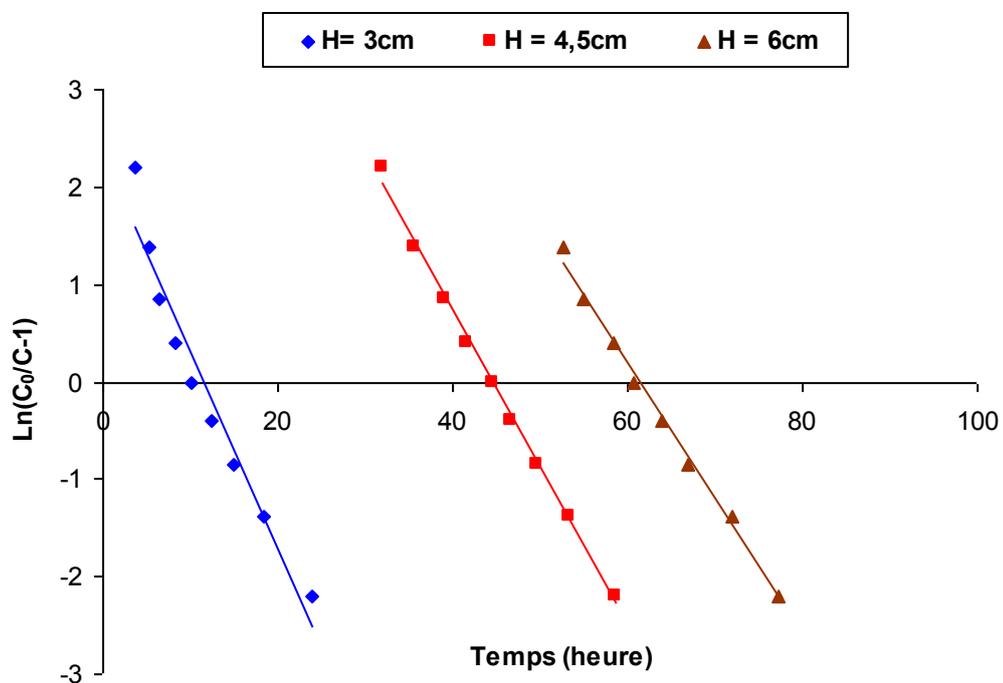
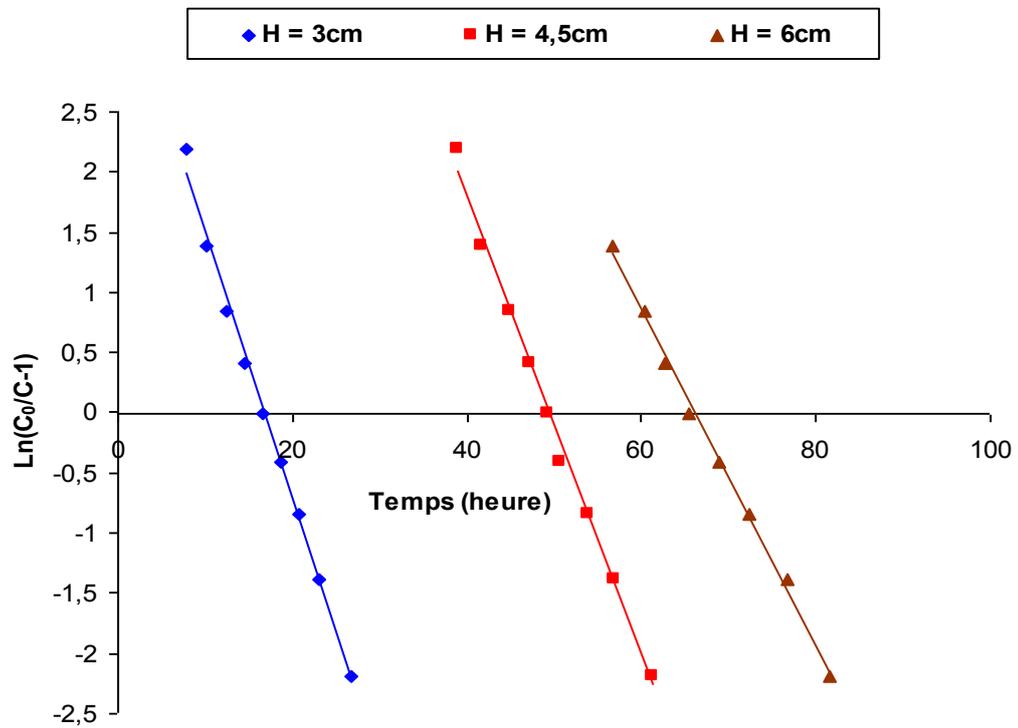


Figure VIII.19: Variation de $\ln(C_0/C - 1)$ en fonction du temps pour différentes hauteurs du lit en adsorption

$$Q = 5\text{ml/mn}, C_0 = 300\text{mg/l}$$



FigureVIII.20: Variation de $\ln(C_0/C - 1)$ en fonction du temps pour différentes hauteurs du lit en biosorption

$C_0 = 300\text{mg/l}$, $Q = 5\text{ml/mn}$

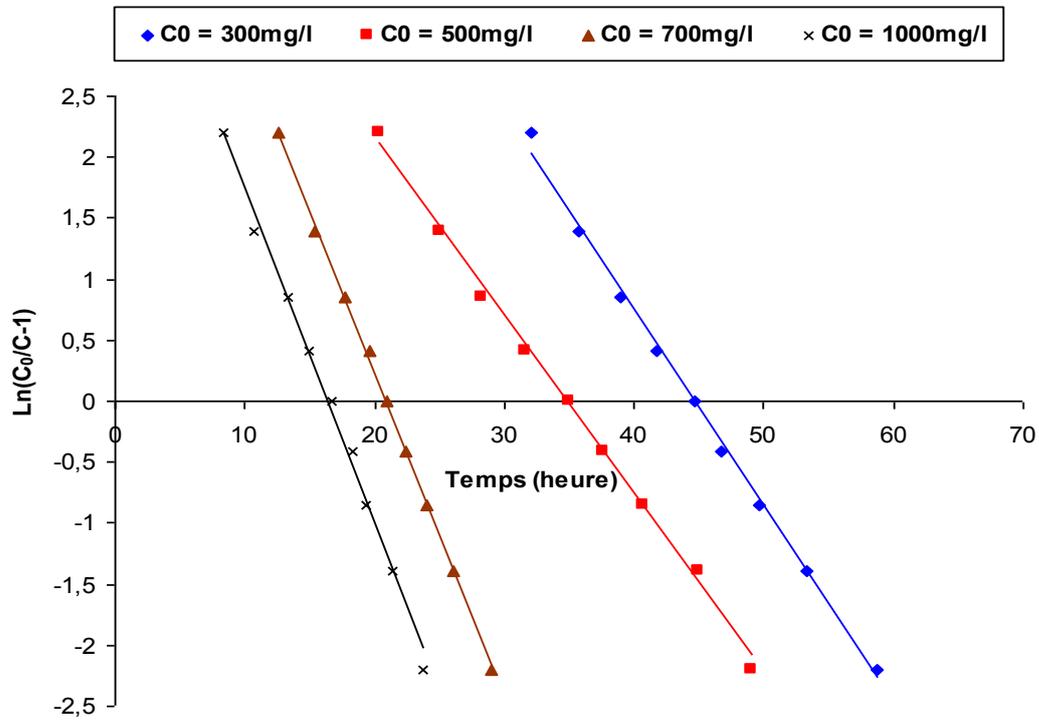


Figure VIII.21 : Variation de $\text{Ln}(C_0/C - 1)$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en adsorption
 $H = 4.5\text{cm}$, $Q = 5\text{ml/mn}$

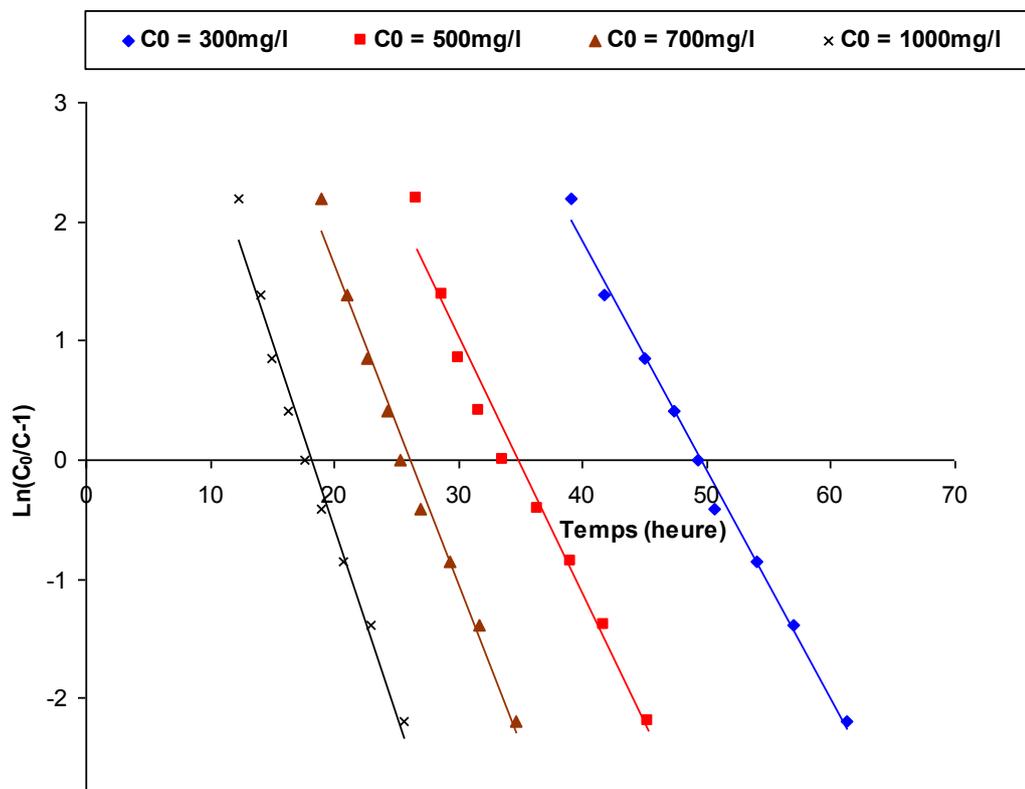


Figure VIII.22 : Variation de $\text{Ln}(C_0/C - 1)$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en biosorption
 $H = 4.5\text{cm}$, $Q = 5\text{ml/mn}$

Connaissant la concentration initiale du phénol C_0 , la pente des droites conduit à la valeur de la constante de la cinétique de la biosorption ou l'adsorption, pour la biodégradation, la constante de la cinétique k_{biod} est égale à $(k_{\text{biosorp}} - k_{\text{adsorpt}})$.

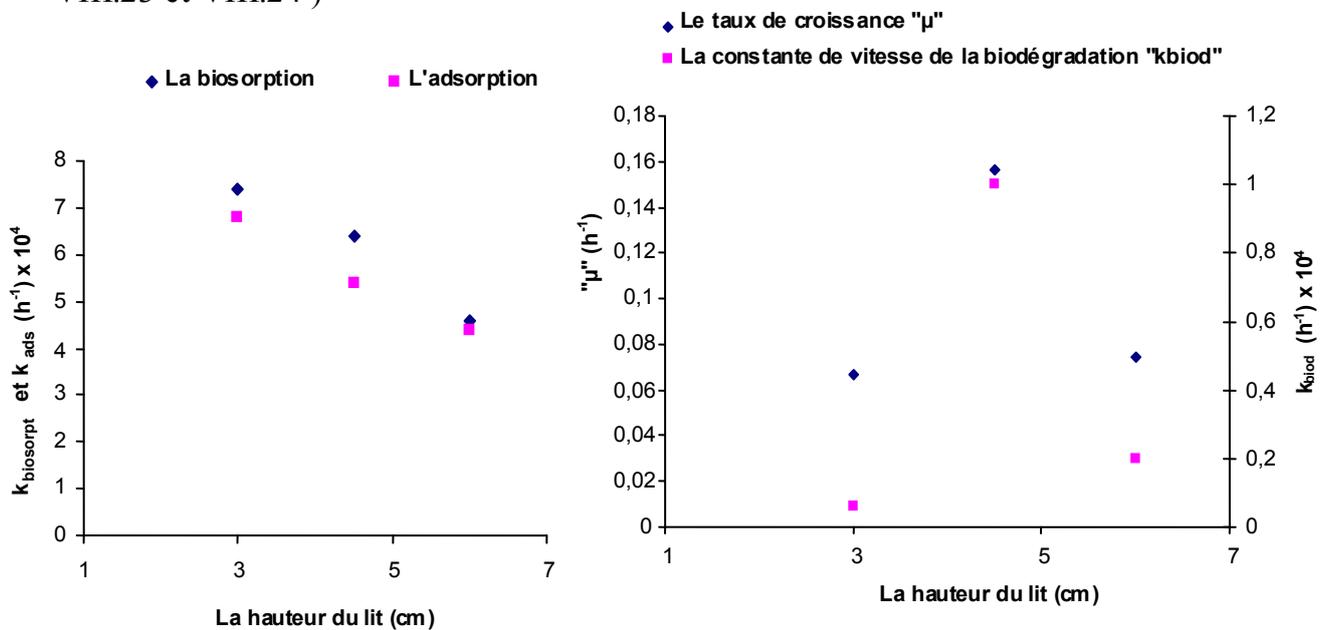
Le tableau indiqué ci-dessous, donne les valeurs de « k » :

Tableau VIII.4 : Les valeurs de k_{biosorp} , k_{adsorpt} et k_{biod} :

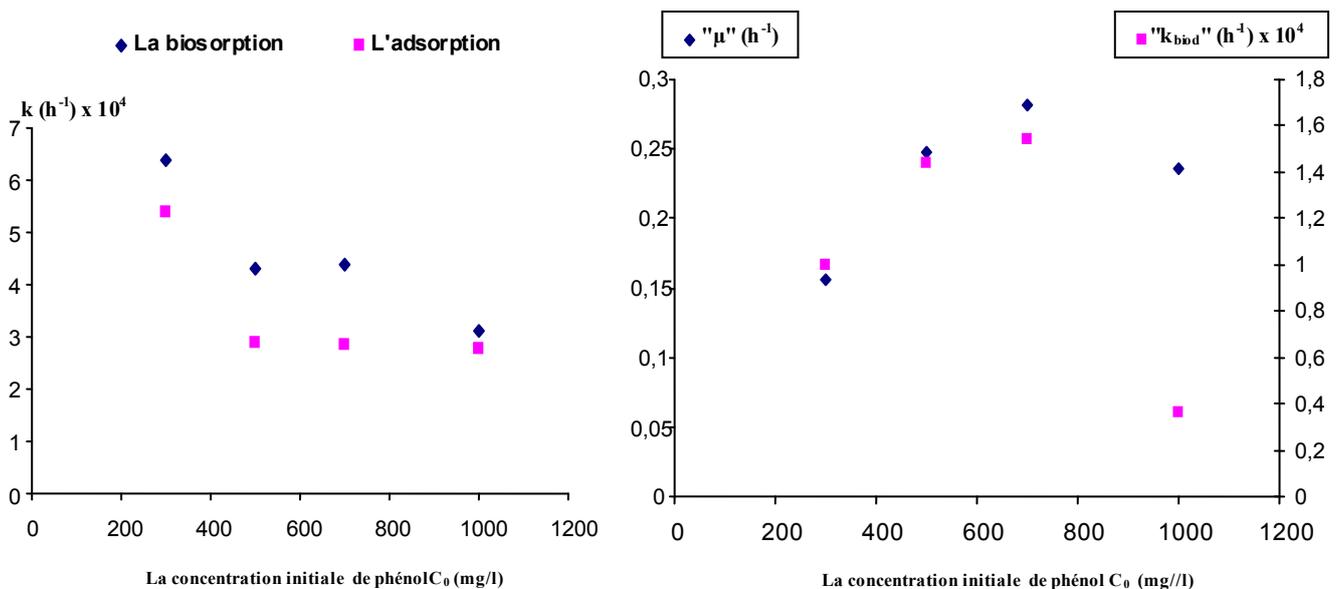
	$C_0 = 300\text{mg/l}$			$C_0 = 500\text{mg/l}$	$C_0 = 700\text{mg/l}$	$C_0 = 1000\text{mg/l}$
	$H_1 = 3\text{cm}$	$H_2 = 4.5\text{cm}$	$H_3 = 6\text{cm}$			
$k_{\text{biosorp}} (\text{h}^{-1})$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$4,32 \cdot 10^{-4}$	$4,37 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$
$k_{\text{adsorpt}} (\text{h}^{-1})$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$
$k_{\text{biod}} (\text{h}^{-1})$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$

INTERPRETATION :

Pour mieux appréhender l'influence de la hauteur du lit et de la concentration initiale de phénol sur ces paramètres, nous avons représenté graphiquement l'évolution du taux de croissance « μ », les constantes de vitesse de la biosorption « k_{biosrpt} », adsorption « k_{ads} » et biodégradation « k_{biod} » en fonction de la hauteur et la concentration initiale (Figure VIII.23 et VIII.24)



**Figure VIII.23: Variation de « k_{Biosorp} », « k_{Ads} », « k_{Biod} », et « μ » en fonction de la hauteur du lit
 $C_0 = 300\text{mg/l}$, $Q = 5\text{ml/mn}$**



**Figure VIII.24 : Variation de « k_{Biosorp} », « k_{Ads} », « k_{Biod} », et « μ » en fonction de la concentration initiale de phénol
 $H = 4.5\text{cm}$, $Q = 5\text{ml/mn}$**

- **Influence de la hauteur :**

De ces résultats, on déduit que l'élévation de la hauteur provoque une diminution de la constante « k_{biosorpt} » et « k_{adsorp} ». Par contre, « k_{biode} » passe par un maximum ensuite la courbe prend une allure décroissante, cette diminution est due au manque d'oxygène et de nutriments disponibles pour la croissance bactérienne, et étant donné que la bactérie utilisée est strictement aérobie donc l'activité bactérienne diminue et par conséquent μ diminue.

Ce même résultat a été constaté par Wolborska[54] et Walker et Weatherley[37] en étudiant la biosorption et la biodégradation du phénol.

Par ailleurs, on remarque que les valeurs de k_{biode} sont faibles, ce qui indique une cinétique de biodégradation lente.

- **Influence de la concentration initiale :**

D'après l'ensemble des résultats, nous pouvons déduire que les valeurs du taux de croissance « μ » ainsi que la constante de vitesse de la biodégradation « k_{biode} » augmente avec C_0 , le maximum présenté est obtenu pour $C_0 = 700\text{mg/l}$, ce qui a été prouvé par le taux d'amélioration de 134.56%.

Au-delà de cette valeur, la concentration devient inhibitrice et par conséquent « k_{biode} » et « μ » diminuent.

A titre de comparaison, Kumaran et Paruchuri[55] ont étudié la biodégradation du phénol en batch et ils ont constaté que le taux de croissance « μ » arrive à son optimum à $C_0 = 600\text{mg/l}$. En outre, Wag et Loh[56] indiquent une diminution du « μ » à partir de $C_0 = 150\text{mg/l}$.

D'après les résultats obtenus dans notre étude et ceux qui sont cités auparavant, il est impérativement clair que la biosorption est la meilleure technique d'élimination du phénol dans l'eau par rapport à l'adsorption et la biodégradation.

Conclusion

CONCLUSION

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la biosorption et de l'adsorption de phénol sur le charbon actif en grain en système continu.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons déduire qu'il est plus intéressant de travailler en biosorption.

Il s'avère que la cette méthode de traitement améliore la quantité de polluant éliminés que ce soit en faisant varier la hauteur du lit ou la concentration initiale du phénol.

Le taux d'amélioration obtenu dans des conditions opératoires encore perfectible est de l'ordre de 30% pour une hauteur de 4.5cm, et de 134.56% dans le cas d'une concentration $C_0 = 700\text{mg/l}$.

Les résultats indiquent que pour des hauteurs plus élevées, le mécanisme de dégradation est moins efficace dû probablement à un déficit d'oxygène et de nutriments dans le milieu.

De même que pour des concentrations élevées, le substrat devient inhibiteur ce qui conduit à une diminution du taux d'amélioration.

L'exploitation de quelques modèles mathématiques nous a permis de déterminer le taux de croissance « μ » et les constantes de vitesse de biosorption, de l'adsorption et de la biodégradation.

On a constaté que le taux de croissance « μ » et la constante de vitesse de biodégradation « k_{biod} » évoluent de la même manière que le taux d'amélioration avec la hauteur du lit et la concentration initiale en phénol.

Comme suite à ce travail, nous suggérons d'étudier d'autres paramètres opératoires intervenant dans ce process tels que le débit d'alimentation, l'apport d'oxygène au système, d'autres supports,...

Dans l'adsorption classique, la régénération peut se faire en injectant en circuit fermé un milieu contenant la bactérie utilisée (*Pseudomonas aeruginosa*) avec les éléments nutritionnels sans phénol

Par contre en biosorption, la régénération est possible par l'envoi d'un milieu contenant les éléments nécessaires à la croissance bactérienne sans l'ajout du phénol.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] CHECKLIST, « Pollution du milieu marin », Contrôle des risques chimiques, 2004.
- [2] G. Matteï, « Dégradation des hydrocarbures d'origine pétrolière par voie microbiologique », 1995.
- [3] P. Arnaud, « cours de chimie organique », Edition Dunod, Paris, 1990.
- [4] INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), « phénol », Juin 2003.
- [5] INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), « Fiche de données toxicologique et environnementales des substances chimiques », Juin 2003.
- [6] J. P. Duguet, B. Dussert, J. Mallerale et F. Flessinger, « Polymerisation effects of ozone : application of the removal of phenolic compounds from industrial waste-water », *Wat. Sci. Tech.*, V19, 1987, pp. 919-930.
- [7] M. P. Fedorak et E. S. Hurdey, « aerobic treatment of phenolic coal conversion waste-water in semi continuous cultures », *Wat. Res.*, V 20, 1986, pp. 113-122.
- [8] *Technique de l'ingénieur*, J 6020-2046, 1997.
- [9] Ministère fédéral Allemand de la coopération économique et du développement, Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets sur l'environnement, 1995.
- [10] J. Rodier, « Analyse de l'eau », Edition Dunod, Paris, 1984.
- [11] H. Roques, « Fondements théoriques du traitement chimique des eaux », volume II, Edition Lavoisier, 1990.
- [12] M. D. Gurol et R. Vartistas, « Photolytic ozonation of phenol », *Wat. Sci. Tech.*, V. 19 ; 1987, pp. 1177-1180.
- [13] S. Hazourli, « adsorption et electrosorption de composés organiques sur charbon actif rn grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.
- [14] Leclerc, « Microbiologie appliquée », Edition Hermann, Paris, 1985.
- [15] H. Schlegel, « General microbiology », Edition Cambridge university press, 1988.
- [16] R. Desjadins, « le traitement des eaux », Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997.
- [17] N. Boudries, « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycelienne », Thèse de magistère, ENP, 1997.
- [18] C.E. Chitour, « physico-chimie des eaux », OPU, V02, 1992.
- [19] F. Edeline, « L'épuration biologique des eaux résiduaires », Edition CEBEDOC, Paris, 1988.
- [20] F. Edeline, « L'épuration biologique des eaux résiduaire », Edition CEBEDOC, Paris, 1988.

- [21] W. J. Masschelin, « Processus unitaires du traitement de l'eau potable », CEBEDOC, 1996.
- [22] T. Otawa, R. Tibata, M. Itoh, « Production and adsorption characteristics of maxsorb high surface area active carbon », gas separation and purification, V.7, 1993, pp. 241-245.
- [23] G. Grévillet, « traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux », Laboratoire des sciences du génie chimique, Paris, 2004
- [24] M. W. Jung, K. H. Ahn, Y. Lee, K. P. Kim, J. S. Rhee, J. T. Park, K. J. Paeng, « Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbon (GAC) », Microch. J. V.70, 2001, pp.123-131.
- [25] Lenntech, « Traitement de l'eau et de l'air », 2004.
- [26] Cyril et Gomella, « Traitement des eaux publiques industrielles et privées », Edition Eyrolles, Paris 1978.
- [27] B. Djernine, « Simulation des courbes de percée, cas de l'adsorption du phénol sur du charbon actif en grain », PFE, Ecole nationale polytechnique, 2004.
- [28] L. Yang, Z. Zhou, « Chemical and biological regeneration of HDTMA-Modified Montmorillonite after sorption with phenol », Env. Sci. Tech., V37, 2003, pp.5057-5061.
- [29] A. Namane, « Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système phénol-charbon actif », Thèse de magister, ENP, 1991.
- [30] A. S. Mechaelis, « Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed », Ind. Eng. Chem., 1952, pp. 358-364.
- [31] G. M. Luckis, « Adsorption systems », part II, Chem. Eng., pp. 83-90
- [32] E. Koller, « Génie chimique », Edition Dunod, Paris 2001.
- [33] J. Bouchard, « Les traitements des eaux dans l'industrie pétrolière », édition Technip, Paris, 1972.
- [34] C. Menoret, « Traitement d'effluent concentré par culture fixée sur gravier ou pouzzolane », Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2001.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.

- [38] 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.
- [39] A. Leitaó 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.
- [40] A. Meyer, J. Dieana, « Cours de microbiologie générale », Edition Doin, 1984.
- [41] R. Scriban, « Biotechnologie », Edition Lavoisier, Paris, 1993.
- [42] A. Tarek, T. Aboul-kassim, R. T. Simoneit, « Polluant-solid phase interaction : mechanisms chemistry and modeling », Edition Springer, Germany, 2001.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] Z. Aksu, F. Gönen, « Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed : prediction of breakthrough curves », *Proc. Bioch.*, V. 39, 2004, pp. 599-613.
- [47] Y. Chergui et R. Taib, « Etude de l'adsorption du phénol sur charbon actif en grain (isothermes et courbes de percée) », Mémoire fin d'études, USTHB, 2002.
- [48] C.S.A. Sa, R.A.R Boaventura, « Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* DSM 548 in a trickling bed reactor », *Bioch. Eng. J.*, V.9, 2001, pp. 211-219.
- [49] I. Ivancev et al., « Reuse of biologically regenerated activated carbon for phenol removal », *Wat. Res.*, V.32, 1998, pp. 1085-1094.
- [50] L. Rivera, A. Sillet, J. Roussy, J. Dumas et O. Thomas, « Treatment of high organic-loaded industrial effluents », *Wat. Sci. Tech.*, vol. 42, 2000, pp. 115-118.
- [51] R.Y. Sheeja, T. Murugesan, « Mass transfer studies on the biodegradation of phenols in up-flow packed bed reactors », *J. Haz. Mat.* V.89, 2002, pp.287-301.

- [52] J.-H. Kim et al., « Biodegradation of phenol and chlorophenols with defined mixed culture in shake-flasks and a packed bed reactor », Proc. Bioch., 2002.
- [53] Standard Methodes for the examination of water and wastewater, 20th edition, 1988, Methode 5530, pp.40-44.
- [54] A. Wolborska et P. Pustelnik, « A simplified method for determination of the breakthrough time of an adsorbent layer », Wat. Res., vol. 30, 1996, pp. 2643-2650.
- [55] P. Kumaran et Y. Paruchuri, « Kinetics of phenol biotransformation », Wat. Res., vol. 31, 1997, pp. 11-22.
- [56] S. Wang et K. Loh, « Modeling the role of metabolic intermediates in kinetics of phenol biodegradation », Enz. Micr. Tech., vol. 25, 1999, pp.177-184.

Annexes

φ Annexe 1 : Préparation et propriétés physico-chimiques du charbon actif

φ Annexe 2 : Dosage du phénol à 270n.m

φ Annexe 3 : Dosage du phénol à 510n.m

φ Annexe 4 : Composition du milieu de culture

φ Annexe 1 : Préparation et propriétés physico-chimiques du charbon actif.

▪ Préparation du charbon actif :

Le charbon actif utilisé est d'origine végétale, une caractérisation de ce dernier a été faite avant son utilisation.

Les différents traitements appliqués au charbon actif sont cités ci-dessous :

- Tamiser le charbon actif, et ne garder que la fraction dont le diamètre des grains est compris entre 1mm et 1.25mm.
- Le faire bouillir dans l'eau distillée pendant 2h.
- Le faire sécher à 105°C dans l'étuve pendant 24h.
- Le mettre dans un dessiccateur.
- Le garder dans une enceinte hermétique.

Après cette étape, on procède à la détermination des propriétés physico-chimiques du charbon.

L'humidité : C'est la teneur en eau du charbon actif.

L'adsorbant de masse M_0 est mis à sécher à une température de 105°C, jusqu'à une masse constante M_1 .

L'humidité est calculée par la relation suivante :

$$H = \frac{M_0 - M_1}{M_0}$$

M_0 = masse de l'adsorbant avant séchage (g).

M_1 : masse de l'adsorbant après séchage (g).

Les cendres :

Le taux de cendres permet de connaître la part de la matière organique qui entre dans la structure du charbon actif.

Le taux de cendres est défini par :

$$\% \text{cendre} = M/M_0$$

Tel que :

M_0 : 1 g de charbon actif.

M : masse de cendre pesée après avoir été introduit dans un four à 625°C pendant 2h.

La porosité :

La porosité exprime le vide qui existe entre les grains, c'est le rapport du vide au volume total.

Pour la mesure de la porosité (ε), nous utilisons une éprouvette de 10ml que nous remplissons de charbon actif jusqu'à un volume 2ml, soit une masse M_1 .

On ajoute du méthanol jusqu'à un volume de 4ml, soit alors la masse M_2 .

La porosité se calcule par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_T} = \frac{\left(\frac{M_2 - M_1}{\rho_{\text{méth}}} - V_2 \right)}{V_T}$$

V_T : 4ml.

V_2 : (4-2)ml

ρ : masse volumique de méthanol, $\rho = 0.791 \text{ g/cm}^3$

La densité réelle :

La densité réelle est le rapport de la masse volumique réelle du solide sur la masse volumique de l'eau.

$$d_r = \frac{\rho_r}{\rho_{eau}}$$

Expérimentalement, la densité réelle est déterminée en mettant le charbon dans une étuve à 105°C pour le déshydrater. Une certaine quantité de ce charbon est pesée dans une fiole jaugée 10ml tarée, puis remplie de méthanol et ensuite pesée pour une seconde fois.

La densité réelle est déterminée selon la relation suivante :

$$d_r = \frac{M_0 \cdot \rho}{M_2 - M_1}$$

Tel que :

M_0 : la masse du produit à analyser (g).

ρ : la masse volumique du méthanol ($\rho = 0.792 \text{ g/cm}^3$).

M_1 : la masse du méthanol à ajouter à M_0 pour remplir la fiole (g).

M_2 : la masse du méthanol remplissant la fiole (g).

La densité apparente : La densité apparente est donnée par la relation suivante :

$$d_{app} = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad (\text{g/cm}^3).$$

Tel que :

M_2 : la masse d'une éprouvette de 10ml qui contient le charbon actif (g).

M_1 : la masse de l'éprouvette vide (g).

V : volume de l'éprouvette = 10ml.

Le volume poreux total V.P.T :

Il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$V.P.T = \left(\frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_r} \right) * \frac{1}{\rho_e}$$

d_{app} : la densité apparente.

d_r : la densité réelle.

ρ_e : la masse volumique de l'eau.

L'ensemble des résultats obtenus à partir des relations citées ci-dessus est rassemblé dans le tableau n° 01.

Tableau n°01 : caractéristiques physico-chimiques du C.A.G utilisé :

Propriétés	Résultats
Humidité (%)	9.48
Porosité (%)	34.5
Densité réelle (g/cm ³)	1.59
Densité apparente (g/cm ³)	0.438
V.P.T (cm ³ /g)	1.65
Cendre (%)	10.42

φ Annexe 2 : Dosage du phénol à 270nm

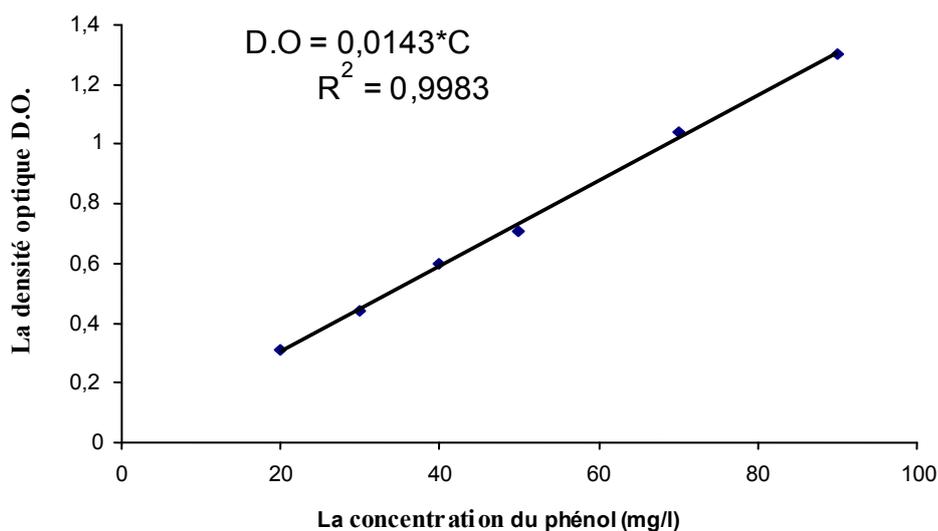
Avant de faire l'analyse, un balayage du spectre a été fait sur un spectrophotomètre U-V visible de marque « SHIMADZU » (U-V mini 1240) pour déterminer la longueur d'absorption maximale du phénol. Elle a été trouvée égale à $\lambda_{\text{max.}}=270 \text{ nm}$.

On analyse des solutions préalablement préparées, à diverses concentrations connues de phénol

Les résultats de l'analyse sont donnés dans le tableau suivant

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Concentration (mg/l)	20	30	40	50	70	90
Densité optique	0.31	0.44	0.60	0.71	1.04	1.30

A partir de ces résultats, on établit une courbe d'étalonnage en traçant la variation de la densité optique en fonction de la concentration du phénol dans la solution.



Courbe d'étalonnage

φ Annexe 3 : Dosage du phénol par la méthode colorimétrique[53] :

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

Réactifs :

- 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 NH_4Cl dans 57.2ml de NH_4OH , et compléter à 100ml avec de l'eau distillée).

Mode opératoire :

Pour une prise d'essai de 100ml d'eau à analyser (faite 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 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, agiter ;
- Laisser la coloration se développer pendant 15mn ;
- Faire la lecture de D.O. à 510n.m au spectrophotomètre.

Cette méthode est valable pour des concentrations de 0.05 à 1 mg/l .

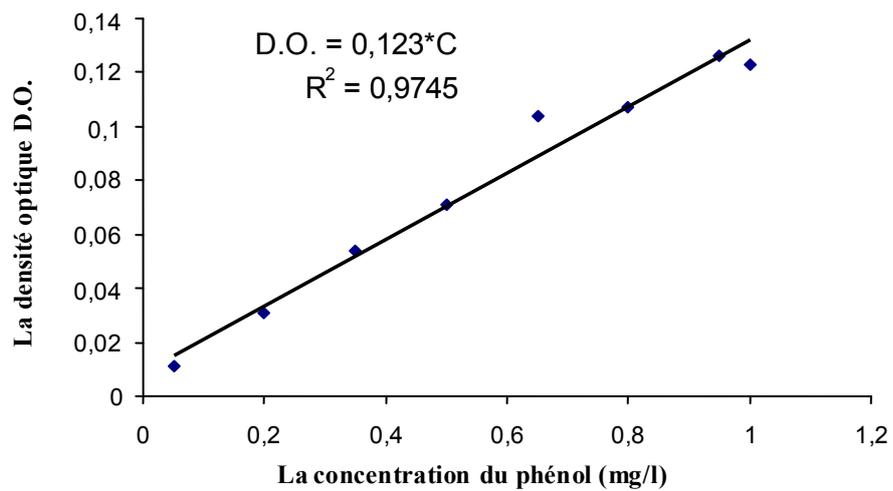
La courbe d'étalonnage :

Selon la gamme de concentration indiquée ci-dessus, on prépare des solutions de phénol à différentes concentrations.

On fait passer chaque solution au spectrophotomètre U.V à 510n.m et on lit l'absorbance.

La D.O de chaque solution est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à 510n.m.

Les résultats ont été représenté graphiquement, l'allure de la courbe obtenue $ABS = f(c)$ est une droite représentée par la figure suivante :



La courbe d'étalonnage

φ Annexe 4 : Composition du milieu de culture[51] :

Pour 1l d'eau distillée, on introduit les éléments suivants :

KH_2PO_4 : 1.5g ;

K_2HPO_4 : 0.5g ;

NaCl : 0.5g ;

$\text{MgSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$: 0.5g ;

NH_4NO_3 : 3g ;

$\text{FeSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$: 0.02g ;

$\text{CaCl}_2,2\text{H}_2\text{O}$: 0.02g;

Phénol : 0.05g.

Le pH est ajustée à 7 avec de la solution de NaOH à 0.1 N.

المخلص:

الهدف من هذه الدراسة، هو التخلص من الفينول الموجود في الماء بواسطة الفحم المنشط محمل بالبكتيريا "بسودوموناس أريوجينوزا" (بيو امتزاز).
بحثنا في تأثير ارتفاع الوسط التفاعلي و التركيز الأولي للفينول على خواص الامتزاز و البيوامتزاز.
كما تطرقنا إلى تطبيق نمذجين للحركية على نتائج التجربة، للحصول على بعض العناصر المتعلقة بديناميك البيوامتزاز.

كلمات مفاتيح : البيوامتزاز، امتزاز، الفينول، بسودوموناس أريوجينوزا، الفحم المنشط.

Résumé :

Le but de notre travail est l'étude de l'élimination du phénol dans l'eau par la biosorption dans un lit de charbon actifensemencé par la bactérie *Pseudomonas aeruginosa*.

L'effet de la hauteur du lit et la concentration initiale de phénol sur les caractéristiques de l'adsorption et la biosorption sont étudiés.

Deux modèles de cinétique, ont été appliqués aux résultats expérimentaux pour déterminer les paramètres caractéristiques de la colonne.

Mots clés : Biosorption, adsorption classique, phénol, *Pseudomonas aeruginosa*, charbon actif en grain, charbon actifensemencé.

Abstract :

The aim of our work, is the elimination of phenol biosorption process in a bed of granular activated carbon immobilized with *Pseudomonas aeruginosa*.

The effect of bed height and inlet phenol concentration on the sorption and biosorption characteristics was studied.

Two kinetic models were applied to experimental results to determine the characteristic parameters of the column.

Key word :

Biosorption, adsorption, phenol, *Pseudomonas aeruginosa*, granular activated carbon, immobilised activated carbon.