

6/93

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ELIMINATION DU PHENOL  
PAR VOIES BIOLOGIQUE  
ET CHIMIQUE

Proposé par  
Melle F - HADDOUD

Etudie par  
MOKRANE HIND

Dirigé Par  
Melle F - HADDOUD

Promotion : JUILLET 1993

E . N . P . 10 , Avenue Hacén Badi El - Harrach ALGER

## DEDICACES

A ma mère , à mon père qu'ils trouvent ici l'expression de ma  
profonde affection .

A ma grand mère  
A mes frères et soeur  
A ma tante Naima , ainsi qu'à Amina  
A Hanane et Hania

A mes tantes et oncles , cousins et cousines  
A mon cousin Charaf eddine qui m'a présenté la meilleure  
aide pour la réalisation de ce travail  
A toute ma promotion  
A tous mes amis

## REMERCIEMENTS

Je remercie Melle F.Hadoud pour avoir accepté de m'encadrer pour l'élaboration de ce travail avec rigueur et clarté .

Qu'elle trouve l'expression de ma profonde reconnaissance .

Je remercie également Melle S.Boutria pour ses conseils utiles son aide pratique et sa disponibilité sans faille .

A monsieur Masighi j'exprime mes remerciements pour son aide tout au long de cette étude .

Je remercie aussi toute l'équipe de l'EPEAL pour leur accueil chaleureux et leur assistance permanente

## SOMMAIRE

### - INTRODUCTION

### - CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LE PHENOL

I-1 INTRODUCTION .....	9
I-2 ORIGINE DE REJET CONTENANT DES SUBSTANCES PHENOLEES .....	9
I-3 IMPACT DES PHENOLS SUR LA SANTE HUMAINE ET SUR L'ENVIRENNEMENT .....	10
I-3-1 EFFET SUR L'HOMME .....	10
I-3-2 EFFET SUR L'ENVIRONNEMENT .....	11
I-4 NORMES DE REJET DU PHENOL .....	11
I-5 CONCLUSION .....	12

### - CHAPITRE II : DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT DU PHENOL

II-1 INTRODUCTION .....	13
II-2 TRAITEMENT DES REJETS PHENOLES PAR VOIE BIOLOGIQUE .....	13
II-2-1 PRINCIPE DE L'EPURATION BIOLOGIQUE .....	13
II-2-1-1 BESOINS DES (MICRO-ORGANISMES) . . . . .	14
II-2-1-2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU PH SUR LA CROISSANCE MICROBIENNE .....	
II-2-1-3 CROISSANCE MICROBIENNE .....	
II-2-1-3-1 COUBRE DE CROISSANCE MICROBIENNE .....	
II-2-1-3-2 MODELES CINETIQUES DE CROISSANCE MICROBIENNE ET DE DEGRADATION DU SUBSTRACT .....	
II-2-1-4 ADAPTATION DES BACTERIES .....	
II-2-2 PRINCIPAUX PROCEDES BIOLOGIQUES .....	
II-2-2-1 DEGRADATION ANAEROBIE DU PHENOL .....	

II-2-2-2	DEGRADATION AEROBIE DU PHENOL .....
II-2-2-2-1	PROCEDES DE LITS BACTERIENS .....
II-2-2-2-2	BOUES ACTIVEES .....
II-3	LES PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES .....
II-3-1	L'ADSORBTION .....
II-3-2	L'OZONATION .....
II-3-3	TRAITEMENT AVEC LES RAYONS U.V .....
II-3-4	ASSOCIATION U.V + OZONE .....
II-3-5	TRAITEMENT DES REJETS INDUSTRIELS PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE .....
II-3-5-1	MECANISME REACTIONNEL .....
II-3-5-2	OXYDATION DES COMPOSES ORGANIQUES PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE .....
II-3-5-3	CAS DU PHENOL .....
II-4	CONCLUSION .....
-	<i>CHAPITRE III : ELIMINATION BIOLOGIQUE DU PHENOL</i>
III-1	INTRODUCTION .....
III-2	MATERIEL ET METHODE .....
III-2-1	DESCREPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....
III-2-2	ENSEMENCEMENT
III-2-3	COMPOSITION DE MILIEU
III-2-4	ANALYSE ET MODE OPERATOIRE .....
III-3	PHENOL UNIQUE SOURCE DE CARBONE .....
III-3-1	INFLUENCE DE LA TENEUR EN PHENOL .....
III-3-1-1	
III-3-1-2	ETUDE CINETIQUE .....

III-3-1-2-1 CINETIQUE DE DEGRADATION  
DU PHENOL .....

III-3-1-2-2 CINETIQUE DE DEGRADATION  
DE LA DCO .....

III-3-2 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION  
EN MVS .....

III-4 ETUDE DE LA DEGRADATION BIOLOGIQUE  
DU PHENOL EN PRESENCE DE GLUCOSE .....

III-4-1 INTRODUCTION

III-4-2 MODE OPERATOIRE .....

III-4-3 RESULTATS ET INETRPRETATION .....

III-4-4 ETUDE CINETIQUE .....

III-5 OBSERVATION DU MICROSCOPE .....

III-6 CONCLUSION

- *CHAPITRE IV : OXYDATION CATALYQUE DU PHENOL PAR LE PEROXYDE  
D'HYDROGENE*

IV-1 INTRODUCTION

IV-2 MATERIEL ET METHODE

IV-2-1 DISPOSITIF EXPERMENTAL

IV-2-2 ANALYSE LES PARAMETRES

IV-3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION  
EN PEROXYDE D'HYDROGENE

IV-3-1 ESSAI EN DISCONTINU

IV-3-2 ESSAI EN SEMICONTINU

IV-3-2-1 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION  
EN CATALYSEUR

IV-3-2-2 INFLUENCE DU PH

IV-3-2-3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION  
EN PHENOL

IV-4 CONCLUSION

*CHAPITRE V : COMBINAISON ENTRE LES TRAITEMENTS BIOLOGIQUES ET  
CHIMIQUES*

V-1 INTRODUCTION

V-2 MATERIEL ET METHODE

V-3 RESULTATS ET DISCUSSION

V-4 CONCLUSION

~~V-4~~ CONCLUSION GENERALE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## INTRODUCTION



## INTRODUCTION

L'eau élément déterminant pour la continuité de la vie sur terre, devient un enjeu si complexe que les démarches pour sa maîtrise se font de plus en plus solidaires.

En outre, la demande en eau devient difficile à satisfaire, en égard à la croissance démographique, à l'urbanisation, et au développement industriel. Les rejets urbains et industriels, sont en effet des facteurs de détérioration de la qualité de l'eau, et la lutte contre ces pollutions devient une nécessité vitale. Il ne s'agit donc pas seulement d'économiser ou de récupérer cette ressource, mais aussi de la protéger contre tout apport nocif.

Cependant, la réalité est tout autre, toute sorte de produits sont rejetés dans l'eau sans aucun traitement préalable. Ils sont soumis au même titre que les substances naturelles aux phénomènes biogéochimiques, qui peuvent certes les neutraliser mais ainsi faciliter au contraire leur dispersion et exalter leur toxicité.

D'autre part, la dispersion de substances toxiques, dans le milieu naturel conduit à une contamination d'autant plus dangereuse des chaînes trophiques, que notre espèce est située dans tous les cas au sommet de la pyramide écologique.

Ainsi, diverses eaux résiduaires industrielles, dont les eaux phénolées objet de la présente étude, sont directement évacuées dans les cours d'eau causant des effets irréversibles sur la qualité de l'eau et des êtres vivants qui en dépendent.

Les poissons, en particulier les espèces à chair grasse (anguilles, saumons, truites) accumulent les phénols et peuvent en contenir jusqu'à 30 mg/kg. Ils sont alors inconsommables. De plus, de faibles teneurs de l'ordre du mg/l en phénol engendrent une dégradation de la saveur du poisson.

Les organismes inférieurs qui participent à l'épuration biologique des eaux résiduaires peuvent tolérer des concentrations allant jusqu'à 50 mg/l. Au delà la dégradation du phénol ne devient possible que par une microfaune spécifique (mais souvent fragile). A 5 mg/l en phénol la dénitrification est inhibée.

Il existe plusieurs procédés d'élimination du phénol aussi bien biologiques que physico-chimiques.

Dans le présent travail, nous avons considéré trois types de traitement :

- L'élimination du phénol par voie biologique
- L'élimination du phénol par un traitement chimique, par action d'un très fort oxydant. le peroxyde d'hydrogène.
- Nous avons ensuite considéré la combinaison des deux précédents traitements.

# CHAPITRE 1

POLLUTION DES EAUX

PAR LE PHENOL

## POLLUTION DES EAUX PAR LE PHENOL

### I-1 INTRODUCTION

Sous le terme de phénols on désigne habituellement un ensemble de composés hydroxylés du benzène généralement considérés comme indice de pollution industrielle. Leur nuisance, la plus marquante est le goût désagréable et persistant des chlorophénols qui apparaît dans l'eau en présence de chlore et à des teneurs extrêmement faibles.

### I-2 ORIGINE DE REJET CONTENANT DES SUBSTANCES PHENOLEES

La présence de phénol dans l'eau a le plus souvent pour origine les eaux résiduaires industrielles de raffineries, d'usines pétrochimiques, de cockeries, de distilleries de goudrons, d'usines de distillation de houille et de lignite, de certaines branches d'industries de matières plastiques (phénoplastes), d'industries papetières, d'industries de cellulose (4).

Ces substances peuvent aussi apparaître lors de la dégradation des pesticides, fongicides, herbicides et enfin d'une façon plus limitée, il peut s'agir d'une pollution humaine. En effet la qualité de dérivés hydroxylés rejetés journellement par l'organisme humain (transformation des tryptophanes en indoxyles et processus de détoxications) est évaluée de 200 à 300 mg (12).

Les eaux résiduaires phénoliques se distinguent les unes des autres par la nature des phénols et des substances d'accompagnement, ainsi que par leurs proportions variables.

Les tableaux 1-1, 1-2 et 1-3 donnent un bref aperçu sur la composition des principales eaux phénoliques.

TABLEAU 1-1 : Composition des eaux résiduaires de raffineries de pétrole (29)

PH .....	8.80
MES .....	46 mg/l
DCO .....	625 mg/l
PHENOLS .....	22 mg/l
HYDROCARBURE .....	30 mg/l
DETERGENTS (ABS) .....	13.7 mg/l

TABLEAU 1-2 : Composition des eaux résiduaires d'une usine pétrochimique (35)

PHENOL .....	60 mg/l
O-CRESOL .....	15 mg/l
P-CRESOL .....	18 mg/l
DCO .....	790 mgdo2/l
COT .....	230 mg/l

TABLEAU 1-3 : Composition des eaux résiduaires de la fabrique de benzol (4)

PH .....	8.4
HYDROGENE SULFURE ....	224 mg/l
PHENOLS VOLATIFS .....	52 mg/l
ACIDE CYANHYDRIQUE ....	784 mg/l
AZOTE ORGANIQUE .....	852 mg/l
SULFATA CYANORES .....	36 mg/l
PYRIDINE .....	379 mg/L

### I-3 IMPACT DES PHENOLS SUR LA SANTE HUMAINE ET SUR L'ENVIRONNEMENT.

#### I-3-1 EFFET SUR L'HOMME

Le cas d'empoisonnement criminel du au phénol est très peu cité. son odeur si prononcée rend son administration difficile.

Les cas d'intoxications professionnelles par le phénol sont peu fréquents, même si ses emplois industriels sont très nombreux : imprégnations des bois, préparation de nombreux dérivées synthétiques, de résines artificielles (bakélistes, phénoplastes).

En thérapeutique, l'usage, comme antiseptique de solutions de phénol trop concentrées, ou l'application trop prolongée de préparations officinales (soluté de phénol à 2 pour 1000) peut être à l'origine d'accident surtout chez l'enfant.

Par voie buccale, chez l'adulte la dose de 4g de phénol prise en une fois, en solution même étendue, occasionne presque toujours une intoxication bien caractérisée.

Quant à la dose mortelle, elle ne saurait être indiquée exactement. Des doses de 15 à 20 g provoquent certainement la mort mais, il suffit parfois de doses beaucoup moindres (3 à 2 g).

Indépendamment de sa toxicité propre, le phénol est un agent caustique très puissant (il coagule la plupart des matières protéiques), de sorte qu'une petite quantité ingérée à l'état pur en solution concentrée peut engendrer de graves et mortelles lésions dans l'estomac (3).

Sur la peau, l'application de solutions aqueuses de phénol même suffisamment concentrées pour cautériser la peau, peut si le contact est prolongé occasionner des lésions locales dont la plus grave est la gangrène phéniqué. Cette gangrène est d'abord insidieuse, elle évolue sans douleur, ensuite la plaie devient noire et douloureuse (intoxication aigue).

Absorbé à petites doses de façon répétée, le phénol est susceptible de provoquer un syndrome nerveux connu sous le nom de marasme phéniqué qui est caractérisé entre autre par des céphalées et des vertiges.

Ces troubles s'accompagnent souvent d'anémies et parfois d'atteinte rénale avec albuminurie.

Expérimentalement certains dérivés chlorés du phénol ont une action carcinogène et de ce fait ils sont considérés comme susceptibles de participer à une élévation du taux de cancers chez l'homme s'ils sont absorbés en quantités suffisantes (2).

### I-3-2 EFFET SUR L'ENVIRONNEMENT

Les eaux résiduaires phénoliques provoquent, si la dilution est insuffisante, des altérations typiques dans les cours d'eau récepteurs.

Les poissons qui vivent dans une rivière polluée par des phénols, périssent lorsque la concentration des phénols dépasse 3 à 5 mg/l.

En présence d'une teneur plus faible en phénols (0.1 à 0.2 mg/l), ils prennent une saveur repoussante, rappelant celle de l'indoforme, et deviennent alors impropres à la consommation.

Les installations d'alimentation en eau potable dont l'eau brute est prise, directement ou indirectement dans une rivière polluée par des phénols, sont encore peu sensibles à ces substances.

Lors de la chloration d'eau de ce type, il se forme des chlorophénols qui, de par leur goût désagréable, sont extrêmement gênants.

Le tableau 1-4 représente les limites de toxicité du phénol en mg/l sur différents types d'indicateurs biologiques de pollutions.

TABLEAU 1-4 : Limites de toxicité du phénol (23)

COMPOSES (mg/l)	BACTERIES Escherichia Coli	ALGUES (scenedesmus)	CRUSTACEES (daphnia magna)
EC 50 Phénol	plus de 1000	40	16

### I-4 NORMES DE REJET DU PHENOL

Les normes américaines donnent comme concentrations limites des composés phénolés dans l'eau 1 µg/l. La direction des communautés européennes indique comme teneur des phénol (Indice phénol) dans l'eau destinée à la consommation humaine une concentration maximale admissible de 0.5 µg/l (12)

La réglementation française prévoit que les phénols ne doivent pas être détectables organoléptiquement après ajout de 2 mg/l de chlore (12)

En fait pour éviter le problème de saveur de tous ces produits, il conviendrait que les phénols totaux contenus dans l'eau et susceptibles d'être chlorés ne dépassent pas 1 µg/l (normes américaines et normes de l'O.M.S) (12) par ailleurs, les normes de rejet de phénol sont imposées aux états unis, en effet des lois strictes interdisent le rejet de plus de 0.3 mg/l de phénol.

---

### I-5 CONCLUSION

Les rejets intempes tifs ou irréguliers de phénol provoquent des perturbations importantes parfois meme irreversibles dans l'équilibre écologique des eaux .

Par ailleurs ,des études menées sur l'incidence de certains phénols sur la faune des milieu x naturels ont montré , que l'action biochimique du milieu peut provoquer la formation de composés plus complexes et plus toxiques que les éléments d'origine .

Il est donc impératif de procéder à la destruction des phénols , la plus complète possible avant rejet des eaux contaminées en milieu naturel .

## CHAPITRE 2

DIFFERENTS PROCEDES

DE TRAITEMENT DU

PHENOL

## DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT DU PHENOL

## II-1 INTRODUCTION

Deux grandes catégories de méthodes d'épuration des eaux résiduaires phénoliques se présentent :

- \* La première a pour but la récupération des phénols .
- \* La seconde permet leur élimination .

Cependant , une grande question se pose : "faut il récupérer ou éliminer le phénol ?" La décision doit être prise en fonction de la capacité économique et technologique de l'usine en question . Pour les petites exploitations ou le volume des eaux phénoliques n'atteint que quelques m<sup>3</sup> par jour, la récupération n'est pas rentable. Par contre si le volume rejeté par jour est élevé et si les conditions techniques sont présentes , la récupération du phénol s'avère être la meilleure des solutions .

Nombreuses méthodes de récupération existent dont :

- \* l'extraction liquide-liquide .
- \* l'évaporation des phénols par insufflation de vapeur dans les eaux phénoliques portées à ébullition .
- \* L'adsorption des eaux sur charbon actif , gel de silice , ou autres adsorbants (4) .

Les procédés de traitement des rejets contenant le phénol ou ses dérivés se divisent en deux classes :

- \* Les procédés biologiques .
- \* Les procédés physico-chimiques .

## II -2 TRAITEMENT DES REJETS PHENOLES PAR VOIE BIOLOGIQUE

## II-2-1 PRINCIPE DE L'EPURATION BIOLOGIQUE

Un grand nombre de micro-organismes sont capables de métaboliser la matière organique et par conséquent , de conduire à l'épuration des eaux usées chargées en matières organiques biodégradables .

Les microorganismes sont classés en germes aérobies , aérobies facultatifs et anaérobies . Les micro-organismes aérobies exigent de l'oxygène pour assurer leur métabolisme .

Au contraire les micro-organismes anaérobies tirent leurs besoins énergétiques de la matière organique en absence d'oxygène .

Les micro-organismes facultatifs ont un métabolisme aérobie en présence d'oxygène et un métabolisme anaérobie en l'absence d'oxygène .



### II-2-1-1 BESOINS DES MICROORGANISMES

Les microorganismes se multiplient à partir des aliments ou nutriments présents dans les milieux de culture. Elles ont toutes un certain nombre de besoins communs : de l'eau, une source d'énergie, une source de carbone, une source d'azote et des éléments minéraux.

#### II-2-1-1-1 SOURCE D'ENERGIE

Il existe deux catégories de micro-organismes suivant le type d'énergie utilisée :

- Les phototrophes ou photosynthétiques qui puisent leur énergie de la lumière.
- Les chimiotrophes ou chimiosynthétiques qui utilisent l'énergie de l'oxydation des produits chimiques, organiques ou minéraux.

#### II-2-1-1-2 SOURCE DE CARBONE

les exigences nutritionnelles aboutissent à entrevoir deux types de micro-organismes.

- Les autotrophes : exigent la présence de carbone minéral (bicarbonates)
- Les hétérotrophes : exigent pour se reproduire la présence de composés organiques ils peuvent donc dégrader une immense variété de substances hydrocarbonées.

#### II-2-1-1-3 SOURCE D'AZOTE

Pour synthétiser leurs protéines (10% de leur poids sec) les micro-organismes ont besoin de substances azotées (8)

#### II-2-1-1-4 SOURCE DE SOUFRE ET DE PHOSPHORE

Le soufre et le phosphore sont des constituants minéraux de la bactérie. Le premier est présent dans certains acides aminés, le second dans les acides nucléiques.

Leur présence est donc très importante.

#### II-2-1-1-5 AUTRES ELEMENTS MINERAUX

Ce sont les oligoéléments, indispensables en quantités infimes à la croissance microbienne (manganèse, magnésium, fer, calcium, sodium, potassium).

### II-2-1-2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU PH SUR LA CROISSANCE MICROBIENNE

Un certain nombre de facteurs physiques (température, PH, oxygène, pression osmotique) interviennent au cours de la croissance microbienne. Ils peuvent l'empêcher, l'inhiber ou la favoriser.

#### II-2-1-2-1 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Elle influence profondément la multiplication microbienne. On distingue trois catégories de micro-organismes :

- Mésophiles : (mésos = median) préférant des températures moyennes entre 20 à 40 °c.
- Les psychrophiles (psychro=froid) dont la température optimale se situe entre 0 et 4°C
- Les thermophiles (thermo=chaleur) pour des températures entre 45° et 60° C .

Cette classification n'a pas de limites propres , la majorité des micro-organismes sont mésophiles .

La température exerce une influence déterminante sur l'ensemble de l'activité cellulaire microbienne .

vitesse de croissance  
bactérienne

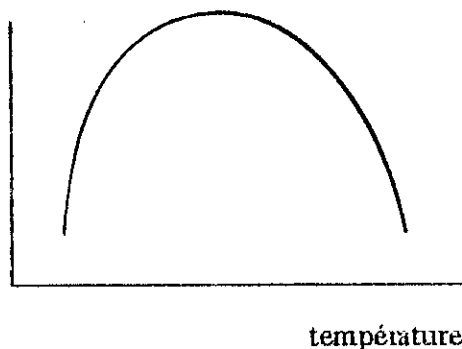


Figure 2-1 : Influence de la température .

Pour les mésophiles , la croissance bactérienne peut être totalement bloquée aux basses températures et accélérée par une augmentation de celle-ci . Toute fois à partir d'une certaine température quelques constituants (enzymes , acides nucléiques ou structures cellulaires (enveloppe) peuvent subir une altération ou dénaturation thermique (5) .

#### II-2-1-2-2 INFLUENCE DU PH

Pour la plupart des micro-organismes la croissance est optimale à un PH de l'ordre de 7 à 7.5 .

Cependant , il existe des espèces microbiennes qui se développent à PH acide (acidophiles) ou à PH basiques (basophiles) .

L'effet du PH sur l'ensemble de l'activité cellulaire est comparable à celui de la température .

#### II-2-1-3 CROISSANCE MICROBIENNE

Disposant de techniques d'évaluation qualitatives et quantitatives d'une population microbienne , il est maintenant possible de suivre et d'étudier le phénomène de croissance .

II-2-1-3-1 COURBE DE CROISSANCE MICROBIENNE

L'étude consiste alors à suivre, en fonction du temps t l'évolution de la concentration cellulaire par unité de volume de culture X.

En effet, en milieu non renouvelé, la croissance des bacteries est limitée et suit différentes phases : (figure 2-2).

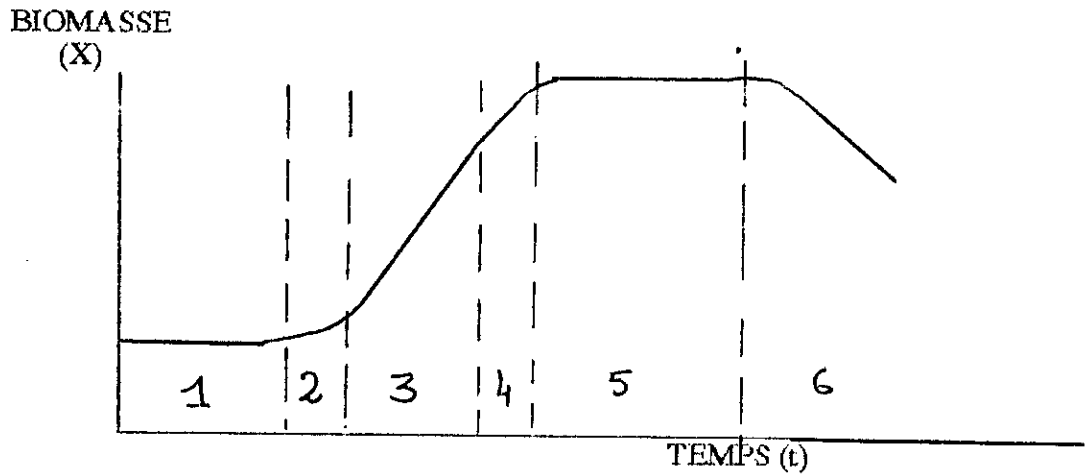


FIGURE 2-2 : COURBE DE CROISSANCE MICROBIENNE

1-LA PHASE DE LATENCE

Suit immédiatement l'ensemencement du milieu de culture. Il s'agit d'une période d'adaptation au cours de laquelle la cellule synthétise les enzymes nécessaires pour métaboliser le substrat.

La vitesse de croissance est nulle :

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = 0$$

2-LA PHASE D'ACCELERATION

Représente le debut de la croissance microbienne.

La concentration cellulaire augmente et la vitesse spécifique de croissance augmente aussi.

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} > 0$$

## 3-LA PHASE EXPONENTIELLE

Correspond au maximum de la croissance microbienne .

La vitesse spécifique de croissance augmente et atteint son maximum .

$$\mu_{\max} = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} > 0$$

## 4-LA PHASE DE RALENTISSEMENT

Montre la diminution de la croissance microbienne la vitesse spécifique de croissance diminue

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} > 0 \text{ mais } \mu < \mu_{\max}$$

## 5-LA PHASE STATIONNAIRE

La croissance microbienne s'arrête  
X atteint son niveau maximal  
 $\mu=0$ .

## 6-LA PHASE DE DECLIN

Le nombre de cellules viables diminue du fait de la mortalité dont le taux va progressivement augmenter .

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} < 0$$

## II-2-1-3-2 MODELES CINETIQUES DE CROISSANCE MICROBIENNE ET DE DEGRADATION DU SUBSTRACT

Les expériences conventionnelles les plus généralement utilisées pour décrire la croissance microbienne et la dégradation biologique du substrat sont les suivantes (10)

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \cdot X \quad 2-1$$

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y} \frac{dX}{dt} \quad 2-2$$

avec X : concentration en biomasse exprimée en MVS

S : concentration en substrat

Y : taux de conversion (g de biomasse/g substrat)

Dans le cas où Y est constant, l'équation 2-2 peut s'écrire :

$$Y = \frac{X - X_0}{S_0 - S} \quad 2-3$$

Il existe de nombreux modèles empiriques pour décrire la cinétique de croissance microbienne et de dégradation du substrat.

Certains de ces modèles sont inspirés de cinétiques enzymatiques qui permettent d'établir les relations pouvant exister entre la vitesse de réaction enzymatique et la concentration en substrat.

Cette vitesse n'est pas constante au cours de la réaction mais diminue en fonction du temps par suite de la disparition du substrat.

les études cinétique correspondent donc toujours à une partie linéaire de la courbe ce qui implique l'utilisation des vitesses initiales.

#### \* MODELE DE MONOD

Le modèle de Monod est le plus ancien - c'est un modèle empirique dont la forme est analogue à la loi de Micaëlis -Menten.

$\mu$  taux de croissance microbienne est alors donné par la relation suivante :

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{S + K_s} \quad 2-4$$

avec  $\mu_{\max}$  : taux de croissance microbienne maximale.

$K_s$  : Constante de demi-saturation.

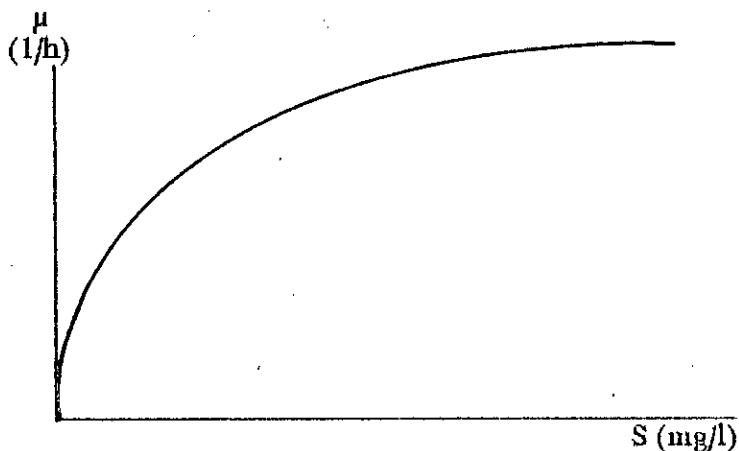


FIGURE 2-3 : Evolution de  $\mu$  en fonction de S

**\*MODELE DE HALDANE**

Cependant Haldane et Briggs (5) considèrent que les hypothèses de Monod sont trop restrictives, ils ont donc proposé un autre modèle qui tient compte de la présence d'un substrat inhibiteur :

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{S + K_s + S^2/K_i} \quad 2-6$$

avec  $K_i$  : constante d'inhibition

L'expérimentation a montré que pour les substrats non toxiques, la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration en substrat contrairement pour le cas des substrats toxiques (32)

La représentation de  $\mu$  en fonction de  $S$  en figure 2-3 pour chaque modèle confirme ces résultats:

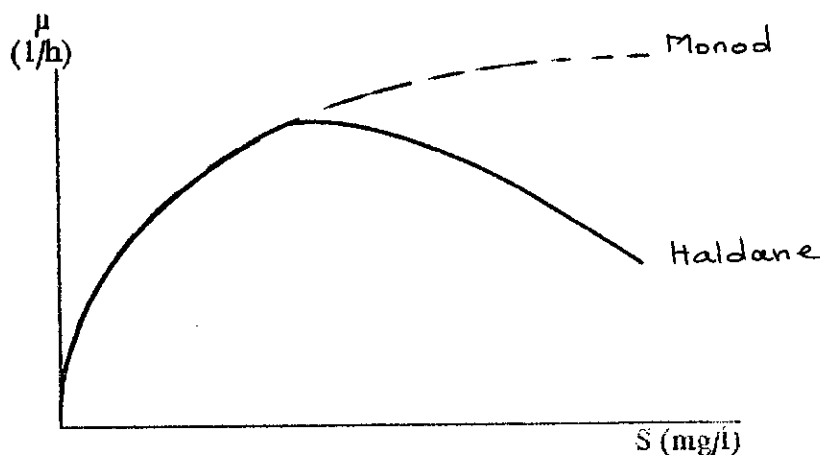


FIGURE 2-3 : Evolution de  $\mu$  en fonction de  $S$

**\* DETERMINATION DES CONSTANTES**

En outre, la représentation de l'inverse de la vitesse d'élimination du substrat en fonction de l'inverse de la concentration permet la détermination de  $\mu_{max}$  et  $K_s$  à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite (pour Monod) ou de l'asymptote obtenue (Haldane) figure 2-4 et 2-5.

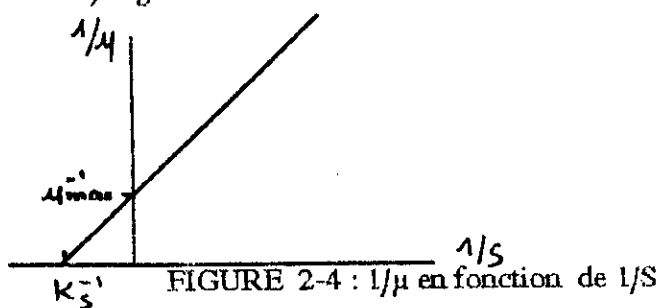
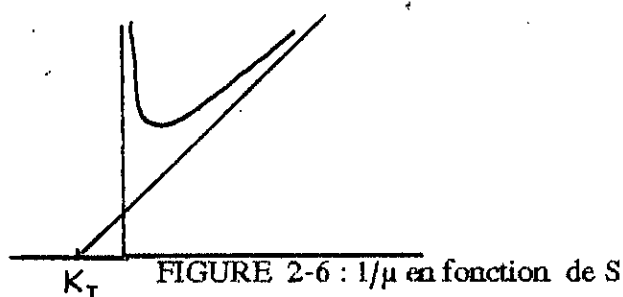
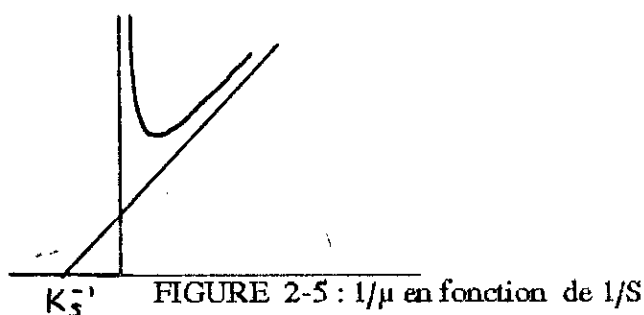


FIGURE 2-4 :  $1/\mu$  en fonction de  $1/S$



La représentation de  $1/\mu$  en fonction de  $S$  pour le cas du modèle Haldane permet la détermination de la constante d'inhibition  $K_i$ . figure 2-6

#### II-2-1-4 ADAPTATION DES BACTERIES

Pour éviter cet effet d'inhibition, des scientifiques ont pensé à effectuer une adaptation des souches bactériennes. Cette adaptation se traduit par une acclimatation de la flore et de la faune aux modifications du milieu naturel.

Elle se traduit par une sélection d'espèces de microorganismes de telle sorte que puisse se créer les associations vitales les mieux adaptées à l'élimination de ce polluant.

Les méthodes d'isolement utilisées sont des méthodes classiques de culture d'enrichissement suivies d'une subculture sur milieu sélectif.

Dans le milieu sélectif idéal, le substrat est la seule source de carbone. Pratiquement il suffit de partir d'une boue activée banale et de l'alimenter en culture continue par un milieu de culture équilibré auquel on ajoute des quantités croissantes du produit à dégrader.

#### II-2-2 PRINCIPAUX PROCÉDES BIOLOGIQUES

##### II-2-2-1 DEGRADATION ANAÉROBIE DU PHÉNOL

Une faune bactérienne anaérobie est capable de traiter une eau résiduaire phénolique, et de produire un mélange gazeux très énergétique (riche en méthane).

Kobayashi, et collègues ont montré que les boues de digestion méthanogénique sont acclimatées pour être capables de dégrader complètement 1000 mg/l de phénol en 5 à 7 jours en  $CO_2$  et  $CH_4$  (18).

Le traitement biologique anaérobie des phénols présente l'avantage, de produire peu de biomasse et beaucoup de gaz énergétique (24).

## II-2-2-2 DEGRADATION AEROBIE DU PHENOL

## II-2-2-2-1 PROCEDE DE LITS BACTERIENS

L'utilisation de bactéries fixées sur du calcium alginate, permet la dégradation du phénol. Les bactéries fixées permettent la dégradation de teneurs élevées en substrat toxique.

En outre, le procédé présente un grand inconvénient qui limite son utilisation c'est le colmatage du lit bactérien qui diminue le transfert d'oxygène et par la même le rendement d'épuration (19).

## II-2-2-2-2 BOUES ACTIVEES

## II-2-2-2-2-1 DESCRIPTION GENERALE DU PROCEDE

Le procédé de boues activées consiste en un réacteur biologique aérobie où les micro-organismes flottent librement dans un liquide aéré, sous forme d'amas appelés bioflocs. Le mélange eau usée bioflocs est appelé liqueur mixte.

Ce procédé, inventé à Manchester en 1914, reproduit donc industriellement l'effet épurateur des rivières (9).

schéma 1 : << type classique de système de boues activées >>

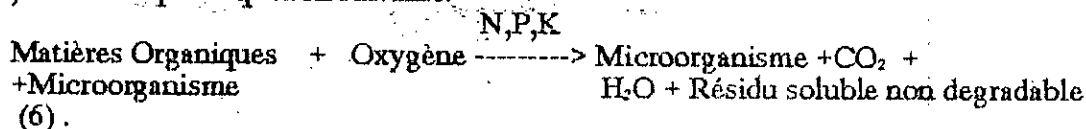
- ou A: Bassin d'activation
- C: clarificateur
- Q: Effluent des eaux usées à traiter
- R: Recyclage des boues
- E : Effluent d'eau usée après traitement biologique.

Un bassin à boues activées (A) est un réacteur biologique alimenté en continu ou en discontinu dans lequel la biomasse, est brassée et aérée en même temps que l'eau usée. La biomasse est ensuite séparée, par un decanteur secondaire (C), une partie des boues est recyclée dans le bassin d'aération pour le réacteur en continu.

Le réacteur en discontinu, présente plusieurs avantages quant à la simplicité d'exploitation.

## II-2-2-2-2-2 ETUDE DU PHENOMENE

La métabolisation de la matière organique par action des boues biologiques, est décrite par l'équation suivante:



## II-2-2-2-2-3 DEGRADATION BIOLOGIQUE DU PHENOL

Certains composés ayant des propriétés bactéricides marquées. Sur la microflore banale, comme les phénols ou les cyanures peuvent être dégradés par certaines souches bactériennes.

Pour les faibles teneurs en phénol la dégradation se fait normalement avec les boues biologiques des stations d'épuration des eaux usées pour les teneurs élevées (supérieures à 500 mg/l en phénol, une adaptation des boues devient indispensable).



Pour effectuer l'adaptation des boues biologiques au phénol, A. Rozich et A.F. Gaudy (21) proposent d'alimenter le réacteur avec des quantités croissantes en phénol. Avec le milieu de culture correspondant.

Ainsi, l'obtention de souches pures permet la dégradation d'effluents très chargés en phénol (de l'ordre de plusieurs g/l).

Les phénols sont métabolisés par d'assez nombreuses espèces appartenant aux genres *Pseudomonas*, *Vibrio* actinomycètes.

La dégradation se fait par passage à l' $\alpha$ -diol ou pyrocatechol puis par ouverture du cycle automatique et oxydation en  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  voir figure 2-7.

Cette dégradation peut se faire en culture mixte, ou en cultures pures qui sont alors plus sensibles aux variations du milieu donc plus fragiles.

Gordon-A-Lewandowski a étudié la biodégradation du phénol en réacteur discontinu par les boues biologiques des stations d'épuration des eaux usées urbaines (20).

Il a aussi rassemblé, les résultats d'environ 300 auteurs ayant travaillé sur le même type de boues (20). De même Michael-J-Hobson et Nancy-F-Millis ont effectué une dégradation biologique du phénol par des cultures mixtes ou pures en réacteur continu (22).

La comparaison entre les résultats obtenus par ces deux études est illustrée dans le tableau suivant :

	$\mu_{\text{max}}$ 1/h	$K_s$ mg/l	$K_i$ mg/l	
* reacteur continu				* reacteur discontinu
* cultures mixtes ou pures				* boues des stations
<i>Candida tropicalis</i>	0.22	110	1200	$\mu_{\text{max}}$ varie entre 0.13 à 1.0
<i>Nocardia species</i>	0.29	51	730	$K_s$ vraie entre 0.9 à 260
<i>Pseudomonas putida</i>	0.567	2.38	106	$K_i$ vraie entre 15 à 1200
culture mixte1	0.260	25.4	173	$y$ vraie entre 0.52 à 1
culture mixte2	0.223	5.86	934.5	

## II-3 LES PROCÉDES PHYSICO-CHIMIQUES

### II-3-1 L'ADSORPTION

Nombreuses études se sont intéressées au phénomène d'adsorption du phénol sur un lit de charbon actif ou sur une résine synthétique.

Anna-Wolborska (1989) et Kagroff, B-R-Kim et J-P-goold (1989) sont arrivés à avoir des résultats très significatifs (33.34).

Néanmoins, ce type de procédé est inefficace pour les grandes concentrations en phénol, en effet une colonne de charbon actif est très vite saturée lors du traitement d'un effluent industriel fortement chargé en phénol. De plus la régénération de l'adsorbant occasionne des dépenses exorbitantes.

### II-3-2 L'OZONATION

Le pouvoir oxydant très élevé de l'ozone est la caractéristique qui rend ce produit si intéressant pour le traitement des eaux .

En effet l'ozone permet de réduire la couleur , les goûts et les odeurs et de détruire ces produits phénoliques .

J.P.Duguet et Coll (1987) ont étudié la dégradation des phénols par l'ozone et ont analysé les produits de la réaction . (35)

La mesure de la DCO et de la DBO a montré que ces produits sont plus biodégradables que les produits d'origine .

En outre l'ozonation est utilisée par le traitement des eaux potables en tant qu'oxydant et désinfectant .

La quantité d'ozone qu'on doit ajouter à l'eau pour atteindre un bon rendement , varie d'une eau à une autre en fonction de la demande d'ozone due aux matières organiques et inorganiques oxydées par l'ozone .

Tout comme le chlore , une concentration résiduelle doit être maintenue après un temps de contact déterminé .

De plus , les problèmes organoleptiques de l'eau (dus à la chloration des eaux contenant des traces de phénols) sont éliminés par l'utilisation de l'ozone . Le principal inconvénient du traitement par l'ozone des eaux s'avère être la décomposition rapide de l'ozone en oxygène il est donc indispensable de le produire immédiatement avant son utilisation , ce qui est très coûteux (35).

### II-3-3 TRAITEMENT AVEC LES RAYONS U.V

Mirat.D.Gurol et Robert Vatistas (35) ont montré que les rayons U.V donnent dans l'eau , en présence d'oxygène , des réactions radicalaires en chaîne produisant des radicaux tels que  $\text{OH}^\bullet$  ,  $\text{O}_2\text{H}^\bullet$  (hydroxyde et hydroperoxyde) .

Une partie de l'action globale consiste en l'activation du composé à oxyder au moyen des photons introduits dans le milieu .

Cette méthode est donc appliquée pour oxyder les substances capables de fournir des radicaux , tels que le phénol .

### II-3-4 ASSOCIATION U.V+OZONE:

Il a été constaté que l'association rayons U.V et ozonation sur un réactif phénolique est plus efficace que l'ozonation seule .

Mirat.D.Gurol et Robert Vatistas(35) ont constaté qu'une chaîne de réactions radicalaires commence par l'attaque de l'ozone par les photons des rayons U.V, activant sa décomposition en oxygène libre  $\text{O}_2$  et oxygène radical  $\text{O}^\bullet$  .

Ce dernier réagit avec l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  pour donner des radicaux hydroxylés ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui réagissent très vite avec les phénols dissouts dans l'eau (36)

### II-3-5 TRAITEMENT DES REJETS INDUSTRIELS PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE :

Le peroxyde d'hydrogène est un composé à fort pouvoir oxydant, il est utilisé pour traiter différents types d'eaux résiduaires industrielles et urbaines.

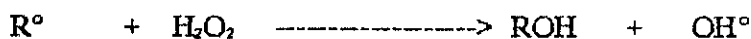
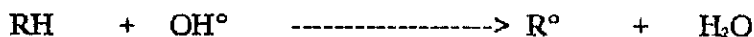
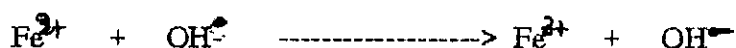
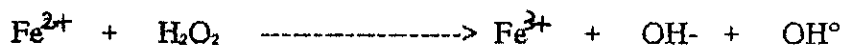
#### II-3-5-1 MECANISME REACTIONNEL :

L'activation du peroxyde d'hydrogène ; conduit à la formation des radicaux  $\text{OH}^\circ$  et  $\text{HO}_2^\circ$ , très réactifs et permettant l'oxydation de nombreux composés organiques difficilement biodégradables. Le processus d'activation le plus largement étudié est la voie catalytique par les sels métalliques.

Les sels de Fer ferreux sont les catalyseurs les plus utilisés.

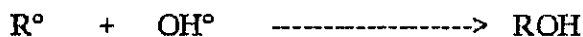
A PH acide, deux types de mécanismes sont à considérer selon que le composé organique propage ou non les radicaux (37,38).

#### - Oxydation en chaîne :



#### - Oxydation sans chaîne :

Dans le cas où le radical organique  $\text{R}^\circ$  ne peut entraîner la décomposition du peroxyde d'hydrogène :



Le PH est un paramètre déterminant pour le fonctionnement du système.

Dans le cas des phénols Eisenhauer (42) a montré que la zone optimale de fonctionnement se situe à un PH de l'ordre de 3 à 4.

#### II-3-5-2 OXYDATION DES COMPOSES ORGANIQUES PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE.

L'emploi du peroxyde d'hydrogène est particulièrement intéressant, car ce dernier agit comme décolorant, désodorisant et désinfectant.

De nombreuses études ont montré son efficacité pour le traitement des rejets sulfurés de tanneries et des puits de gaz naturel, ainsi que pour l'élimination des micropolluants organiques dans l'eau potable (43)

En outre, il oxyde les traces de pesticides dans les industries alimentaires (43) et les cyanures dans les rejets de cockeries et d'industrie du film.

Son coût considérable, les consignes strictes relatives à son stockage et sa réactivité élevée avec toute sorte de produit, ont fait que son utilisation est limitée.

Néanmoins, plusieurs études effectuées récemment telle que celle de Yi-Tin Wang et James -L-Latchaww (44) ainsi que celle de W-W-Eckenfelder, et collègues (46) ont montré qu'il était plus rentable de considérer l'action du peroxyde d'hydrogène comme prétraitement suivi d'un traitement biologique.

En effet, les milieux biologiques tolèrent bien cet oxydant.

Toute sorte de catalyseurs d'origine chimique ou biologique ont été utilisés avec succès pour le traitement des rejets industrielles.

\* les catalyseurs chimiques:

- L'ion ferreux  $Fe^{2+}$  (42,46) le catalyseur le plus répandu est le plus utilisé.
- La combinaison de l'ion ferrique et de l'ion cuivrique sur support d'alumine (41).

\* Catalyseurs biologiques

- Se sont des enzymes.

- J.M.Chapsal et E.Coll (39) proposent la horseradish peroxidase (HRP) provenant de l'hémoglobine du sang récupéré des abattoirs.

- Cette enzyme est surtout utilisée pour l'élimination des micropolluants organiques de l'eau potable.

- Miceal D.Aitken et Coll (40) ont travaillé sur la ligninase ou lignine peroxidase une enzyme se trouvant dans le bois pourri. elle a le pouvoir de catalyser la réaction d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène.

### II-3-5-3 CAS DU PHENOL

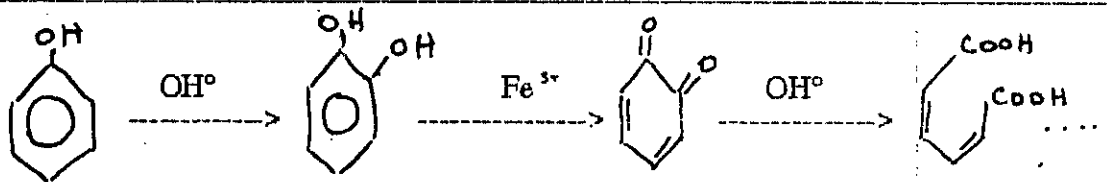
Un nombre considérable de traitement chimique des rejets phénolés a été mis en application et le choix d'un ou de l'autre repose sur des considérations purement technico-économiques.

Ainsi, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène a été très vite abandonnée et les études se rapportant à son application étaient rares.

Hugh -R-Eisenhauer en (1964) (42) développa le mécanisme d'oxydation des phénols par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur l'ion ferreux.

Récemment, l'élimination des produits aromatiques ou autres par action de cet oxydant est devenu à l'ordre du jour avec l'utilisation des différents types de catalyseurs biologiques cités précédemment.

La réaction d'oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène peut être schématiser comme suit :



Il a été montré que l'oxydation du phénol engendre la formation du pyrocatechol et de l'hydroquinone qui par action de l'ion ferrique forme la quinone.

Quand le phénol est oxydé par le peroxyde d'hydrogène différents types de

dégradations sont observés :

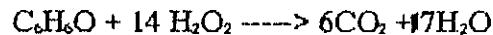
1) Une dégradation primaire

Les produits obtenus sont donc plus biodégradables que les produits d'origine.

2) Une dégradation acceptable ou la toxicité diminue.

3) Une dégradation ultime

Menant à la destruction totale du phénol en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .



Une dégradation primaire ou acceptable est préférable à une dégradation ultime du point de vue économique.

Les conditions optimales définies par Hugh-R-Eisenhauer et Eckenfelder et Coll (46) pour l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène sont donc :

-PH entre 3 et 4

-Taux de catalyseur 10 à 100 mg/l de  $\text{FeCl}_2$

En conclusion l'action du peroxyde d'hydrogène sur des effluents toxiques et très efficace, relativement à d'autres procédés comme le chlore (qui génère les chlorophénols) ou l'ozone caractérisé par ses conditions d'application considérablement coûteuses.

#### II-4 CONCLUSION

Le phénol est présent dans de nombreuses eaux résiduaires industrielles.

Les méthodes d'élimination du phénol sont nombreuses et variées.

Le choix d'une méthode ou d'une autre est basé sur les teneurs en phénol et en autres produits rejetés en même temps.

Donc avant de traiter un effluent contenant du phénol, la connaissance de la composition exacte de celui-ci est primordiale, pour diriger le choix de la méthode.

## CHAPITRE 3

ETUDE EXPERIMENTALE DE

L'ELIMINATION BIOLOGIQUE

DU PHENOL

## ELIMINATION BIOLOGIQUE DU PHENOL

## III-1 INTRODUCTION

La présente étude se propose de suivre la dégradation du phénol, par des boues biologiques provenant de la station d'épuration des eaux usées du BARAKI.

Pour sa simplicité expérimentale, nous avons préféré utilisé le réacteur discontinu.

En première partie, nous avons suivi la cinétique de dégradation biologique du phénol seule source de carbone.

Nous avons donc étudié l'influence des différents paramètres :

- Concentration initiale en phénol.
- Concentration initiale en matières volatiles sèches.

En seconde partie, nous avons jugé intéressant d'étudier la dégradation du phénol, dans un substrat mixte, contenant un mélange de phénol et glucose.

## III-2 MATERIEL ET METHODE

## III-2-1 DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous avons réalisé toutes nos expériences dans des ballons en verre d'un litre, munis de un système de prélèvement.

selon l'expérimentation, nous avons utilisé 3,4 ou 5 ballons à la fois.

L'aération est assurée par des pompes munies de diffuseurs, pour une meilleure diffusion de l'oxygène de l'air dans le mélange substrat biomasse (schéma 3-1).

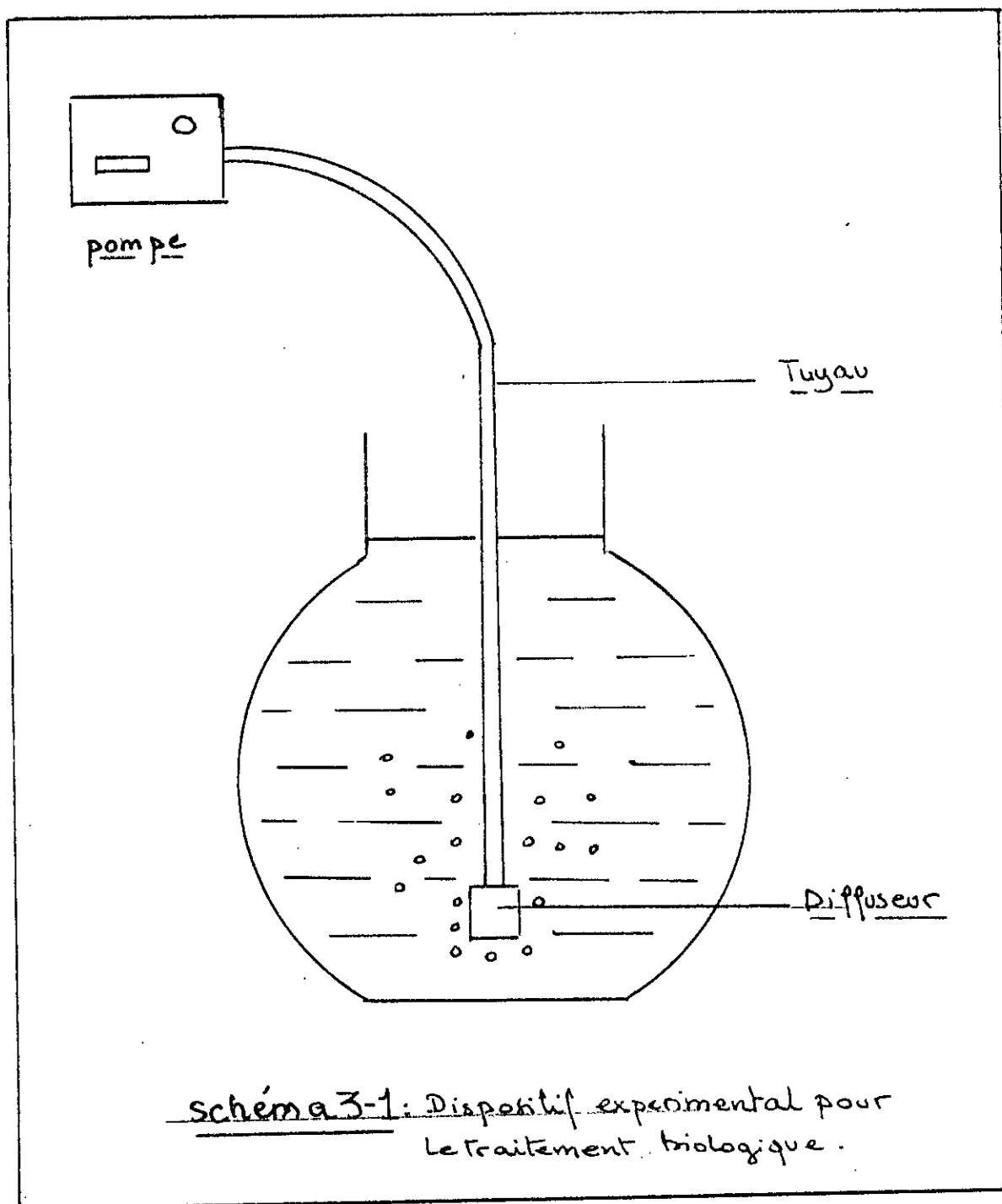
## III-2-2 ENSEMENCEMENT

Nous avonsensemencé le milieu de culture par des boues de la station d'épuration des eaux usées de BARAKI.

Ces boues ont été prélevées dans des récipients en polyéthylène pour leur perméabilité.

Une fois au laboratoire, ces boues sont mises sous aération pendant 24 heures avant leur utilisation.

Pour chaque série d'expérience, nous avons utilisé les mêmes boues biologiques.





### III-2-3 COMPOSITION DU MILIEU

Nous avons utilisé le milieu de culture suivant :

pour 500 mg/l .....	en phénol
250 mg/l .....	sulfate d'ammonium
0.25 mg/l .....	chlorure ferrique
50 mg/l .....	sulfate de magnesium
5 mg/l .....	sulfate de manganèse
3.75 mg/l .....	chlorure de calcium
10 ml/l .....	solution tampon (PH=7.2)
50 ml/l .....	eau de robinet

D'après ROZICH et Jr. GAUDY ( 21 )

pour 383 mg/l de glucose J.B. CARBERRY et F.F HENSHAW ( 30 ) ont utilisé la meme composition du milieu de culture .

### III-2-4 ANALYSE ET MODE OPERATOIRE

Une fois le milieu de culture , correspondant à la concentration en phénol choisie , préparé , nous introduisons une quantité connue de boues biologiques .

Le système d'aération etant mis en marche , nous suivons l'évolution de la réaction de dégradation au cours du temps , par prélèvement et analyse des échantillons d'eau .

Nous avons analysé les paramètres suivants :

- le PH
- L'oxygène dissous
- La température
- La demande chimique oxygène mesurée par la methode du dichromate de potassium .
- La concentration en phénol par la methode colorimétrique à l'amino 4 antipyrine à 510 nm (figure 3-1)  $P_{he}$  .
- La concentration en matières volatiles sèches nous avons également effectué une observation de la biomasse au microscope optique.  $\mu V S$  .

### III-3 PHENOL UNIQUE SOURCE DE CARBONE

#### III-3-1 INFLUENCE DE LA TENEUR EN PHENOL

Nous avons étudié la dégradation biologique du phénol , pour des concentrations initiales variant de 100 à 500 mg/l .

Afin de pouvoir comparer les resultats obtenus , nous avons réalisé les 5 experiences à la fois , avec les memes boues prelevées à la station de BARAKI .

##### III-3-1-1 DISCUSSION ET INTERPRETATION

Les figures 3-2,3-3 et 3-4 , nous montrent respectivement l'évolution , en fonction du temps . Des trois paramètres DCO , concentration en phénol et MVS (les resultats sont donnés dans les tableaux 3-1,3-2,3-3,3-4 et 3-5) .

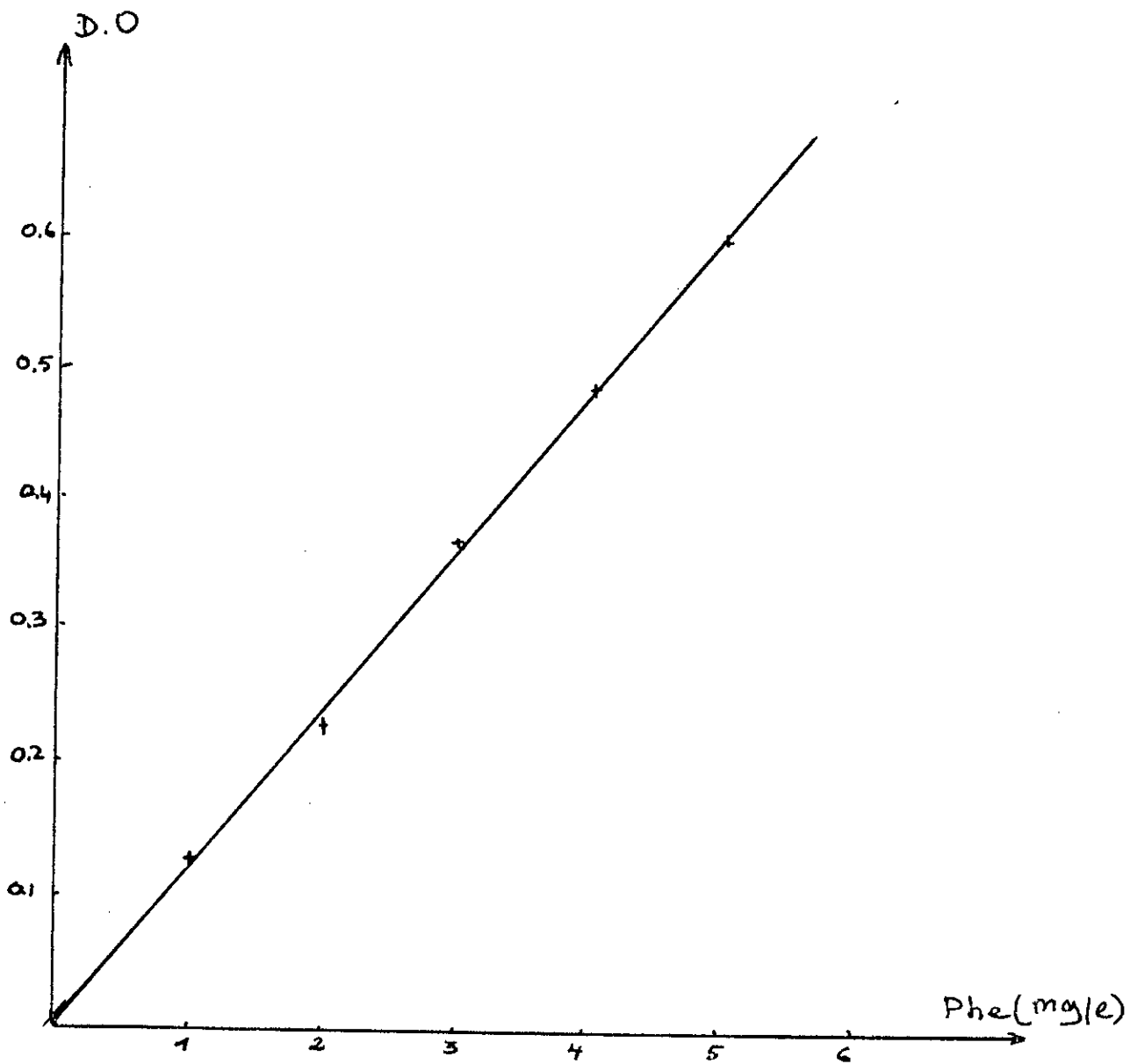


Fig 3-1 : Courbe d'étalonnage du phénol

Influence de la concentration en Phénol  
 Tableau 3-1 Phe0= 100 mg/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' $\frac{O_2}{l}$ )	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/l)	MVS (g/l)	Rp (%)	Rc (%)
0	100	238	7	22	6.8	0.2	0	0
1	93.3							
2	76.48							
3	86.1							
4	80.05							
22	1.36	210	6.7	26.5	5	0.22	98.6	11.8
24	0.424							
26	0							
45	0	170	7	23.4	5.6	0.25	100	28.6
48	0							
71	0	60	6.6	23.9	5	0.35	100	74.8
73	0							
118	0	4	6.2	23.8	5	0.45	100	98.3

Tableau 3-2 Phe0= 200 mg/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' $\frac{O_2}{l}$ )	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/l)	MVS (g/l)	Rp (%)	Rc (%)
0	200	480	7.2	22.8	6.5	0.2	0	0
1	193							
2	189.6							
3	186.5							
4	166.5							
22	134	346	6.8	27.2	6	0.36	33	27.9
24	115.4							
26	84.01							
45	26.6	240	6.6	24	5.1	0.40	86.7	50
48	13.5							
71	0	146.6	6	24.9	4.9	0.51	100	69.5
73	0							
118	0							

Influence de la concentration en Phénol  
Tableau 3-3 Phe0= 300 mg/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d'O <sub>2</sub> ) l	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/l)	MVS (g/l)	Rp (%)	Rc (%)
0	300	720	7.3	22.6	6.5	0.2	0	0
1	290							
2	294							
3	237							
4	277							
22	220.3	500	7	24.3	6.7	0.36	26.6	30.6
24	205.3							
26	201.3							
45	94.01	327	6.4	21.3	5.7	0.48	68.7	54.6
48	77.05							
71	0	166.6	6.5	22.6	5.8	0.73	100	76.9
73	0							
118	0	4	7	23.1	5.6	0.9	100	99.4

Tableau 3-4 Phe0= 400 mg/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d'O <sub>2</sub> ) l	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/l)	MVS (g/l)	Rp (%)	Rc (%)
0	400	960	7.3	22	5.6	0.2	0	0
1	396.2							
2	394							
3	383							
4	365.7							
22	316	640	7.2	24.7	5.7	0.39	21	33.3
24	310							
26	263							
45	167	420	6.2	21.2	6.1	0.57	58.25	56.25
48	150							
71	33.4	213	6.5	22.2	5.8	0.85	91.65	77.8
73	7.41							
118	0	8	7.1	22.8	6.5	0.96	100	99.2

## Influence de la concentration en Phénol

Tableau 3-5 Phe0= 500 mg/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' $\frac{O_2}{l}$ )	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/l)	MVS (g/l)	Rp (%)	Rc (%)
0 1 2 3 4	500 493 487 483 476	1200	7	22	6.1	0.2	0	0
22 24 26	390 390 326.5	867	7	24	6	0.4	22	27.75
45 48	280.5 262.4	500	6.8	21.1	6	0.58	43.9	58.33
71 73	150 140	240	6.3	22.4	5	0.88	70	80
118	0	5.33	5.9	23.3	5.8	1.06	100	99.6

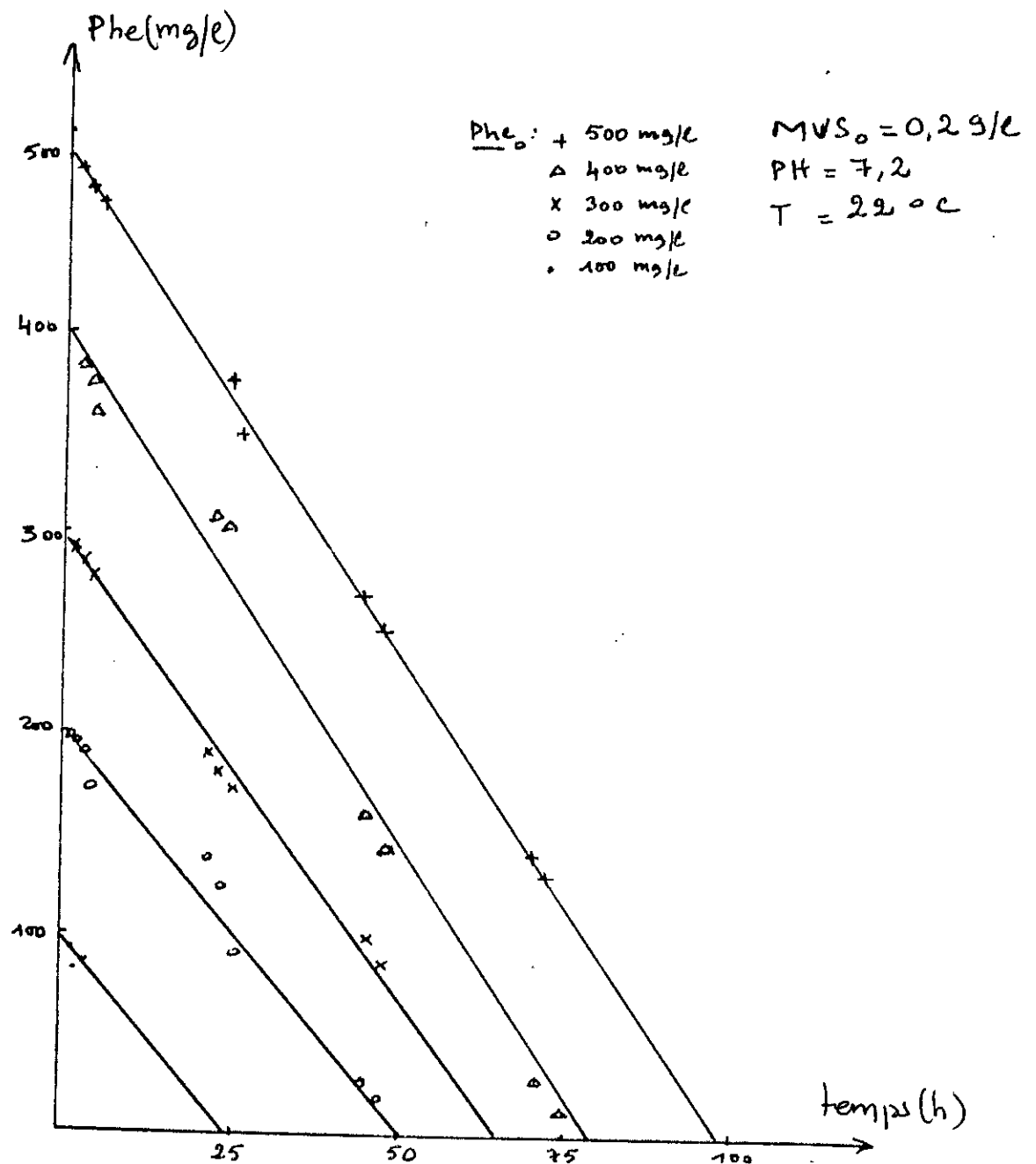


Fig 3-2 : Influence de la concentration en phénol sur sa biodégradabilité.

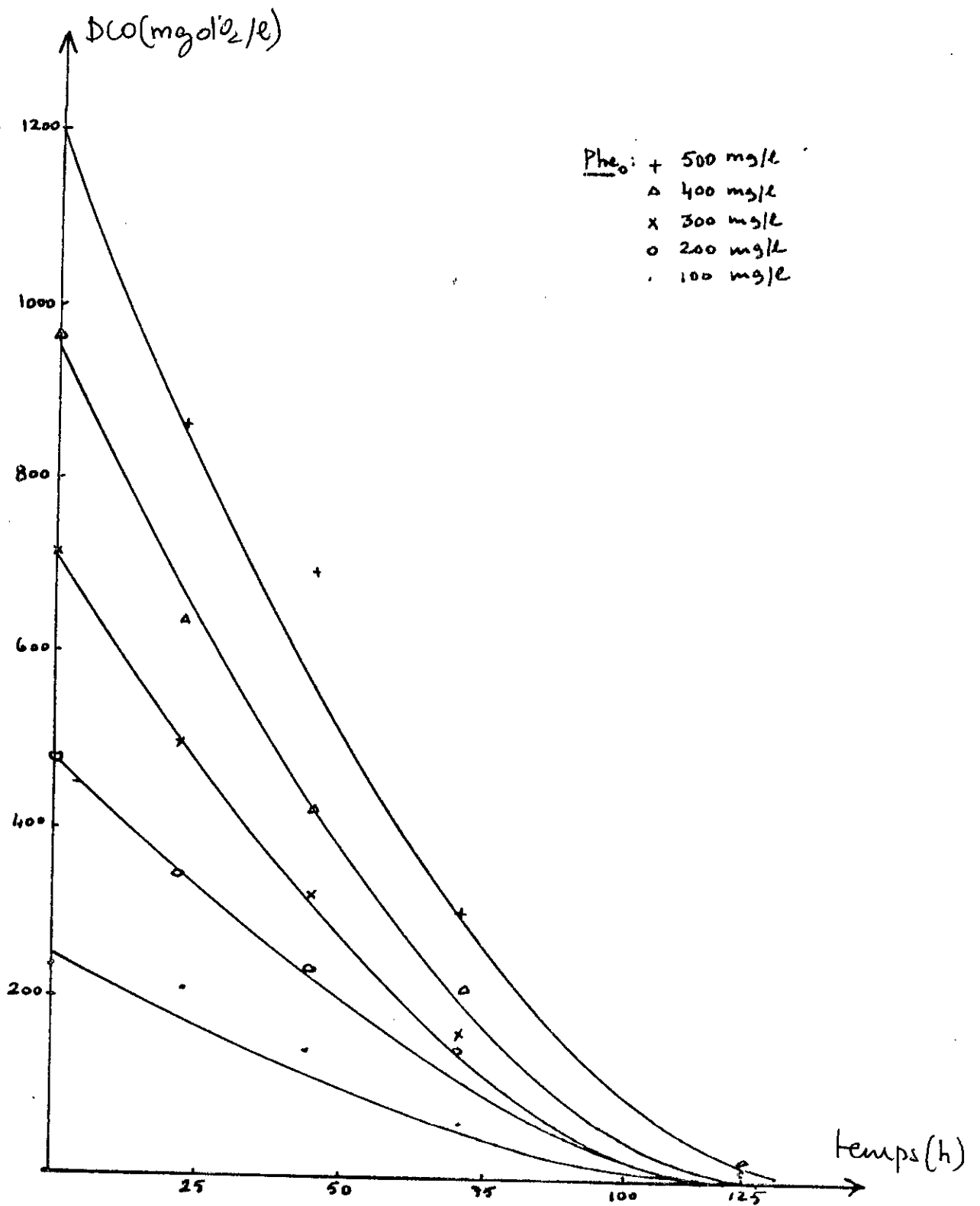


Fig 3-3: Evolution de la DCO au cours du temps.  $MVS_0 = 0,2 \text{ g/l}$   $PH = 7,2$   
 $T = 22^\circ\text{C}$

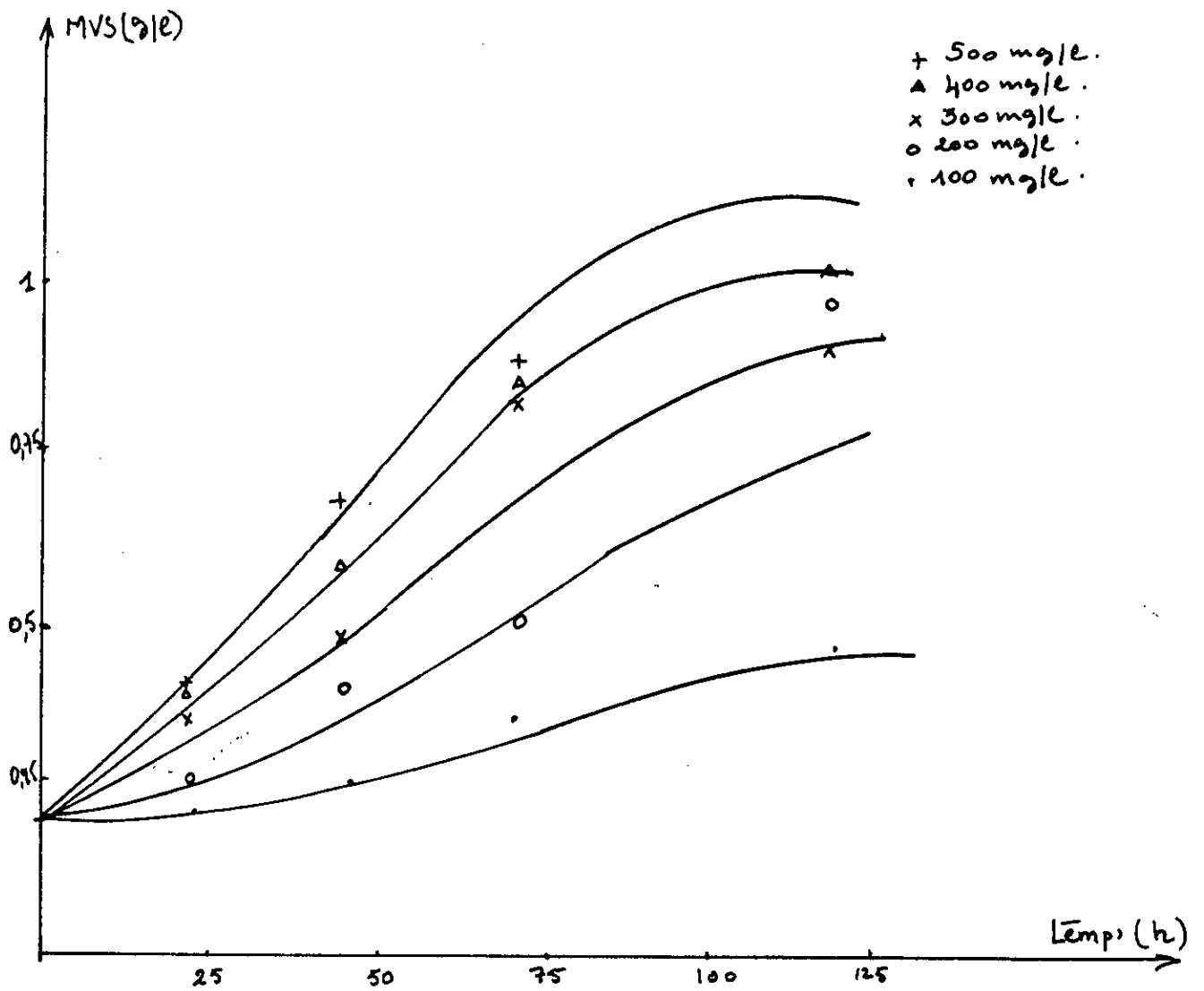


Fig 3.4 : Evolution de la concentration en MVS.  
 $MVS_0 = 0,2 \text{ g/l}$      $PH = 7,2$      $T = 22^\circ C$ .



a) Evolution de la DCO et de la concentration en phénol

Pour toute cette série de manipulation, nous constatons en fin de réaction que bien que le phénol soit totalement dégradé par la biomasse il persiste tout de même, une DCO résiduelle.

Ceci se traduit par la présence des produits intermédiaires de dégradation du phénol.

La figure 3-2 nous montre que la vitesse de dégradation du phénol est pratiquement constante :

La réaction de dégradation du phénol est donc d'ordre zéro, pour le domaine de concentration en phénol, considérés ( $\leq 500$  mg/l).

Le calcul des vitesses de dégradation du phénol pour chaque concentration en phénol, nous a donné les résultats suivants :

pour  $MVS_0 = 0.2$  g/l

Phe (mg/l)	Vp (mg/l.h)	Rp (mg/gMvs.h)
100	4.16	20.83
200	3.85	19.20
300	4.61	22.90
400	5.16	25.81
500	4.69	23.47

Nous constatons que cette vitesse augmente régulièrement en fonction de la concentration initiale en phénol si celle-ci varie de 100 à 400 mg/l.

Mais pour une concentration initiale en phénol de 500 mg/l, on observe une légère diminution de cette vitesse. Ceci peut être dû à un effet d'inhibition causé par le phénol, lorsque celui-ci est présent en grande quantité.

La figure 3-3 présentant l'évolution de la DCO au cours du temps n'a pas la même allure que celle des phénols (figure 3-2). Ceci s'explique par le fait que la DCO est la mesure de tout composé organique oxydable au dichromate de potassium donc, et phénol et produits intermédiaires formés au cours de la dégradation de celui-ci.

Faute de moyen, nous n'avons malheureusement pas pu identifier ces composés intermédiaires, mais d'après l'étude bibliographique, les produits de décomposition éventuels seraient :

- Le pyrocatechol  $C_6H_6O_2$  -incolore-
- Acide muconique  $C_6H_6O_4$  -Vert-
- Acide B-Cétoadipique  $C_6H_6O_4$ .
- Acide succinique  $C_4H_4O_4$ .
- Acide Acétique  $C_2H_4O_2$ .

Néanmoins, nous avons noté une légère diminution du PH causée par la formation des acides au cours de la dégradation (soit en fin de manipulation).

Nous avons aussi constaté un virage à la coloration verte preuve de la présence de l'acide muconique . Cette coloration s'estompe en fin de la cinétique de dégradation .

Nous avons alors calculé le taux de conversion Y définie par :

$$Y = \frac{MVS - MVS_0}{DCO_0 - DCO} \quad (3-1)$$

En supposant que Y est constant lorsque le substrat n'est pas limitant , Nous avons calculé une valeur moyenne de 0.68 .

### b) Evolution des MVS

La figure 3-4 , nous permet de suivre l'évolution de la concentration en MVS dans le temps .Nous pouvons d'ailleurs observer les différentes phases de croissance microbienne .

- La phase de latence qui est plus ou moins longue selon la concentration initiale en phénol .
- La phase exponentielle
- La phase stationnaire qui apparait quand le substrat est pratiquement , complètement épuisé .
- La phase de declin n'apparait pas puisque nous suivons la concentration en biomasse par mesure des matières volatiles sèches qui permettent l'estimation de la biomasse totale viable ou non .

Au cours de la phase exponentielle , la croissance microbienne suit la loi suivante :

$$\frac{MVS}{MVS_0} = \exp(\mu_{max} \cdot t) \quad 3-2$$

$\mu_{max}$  étant le taux de croissance microbienne maximal .

Nous avons donc déterminé  $\mu_{max}$  pour chaque concentration en phénol initialement introduite par la représentation du logarithme de  $MVS/MVS_0$  en fonction du temps (figure 3-5) .

$\mu_{max}$ :étant la pente à ces droites .

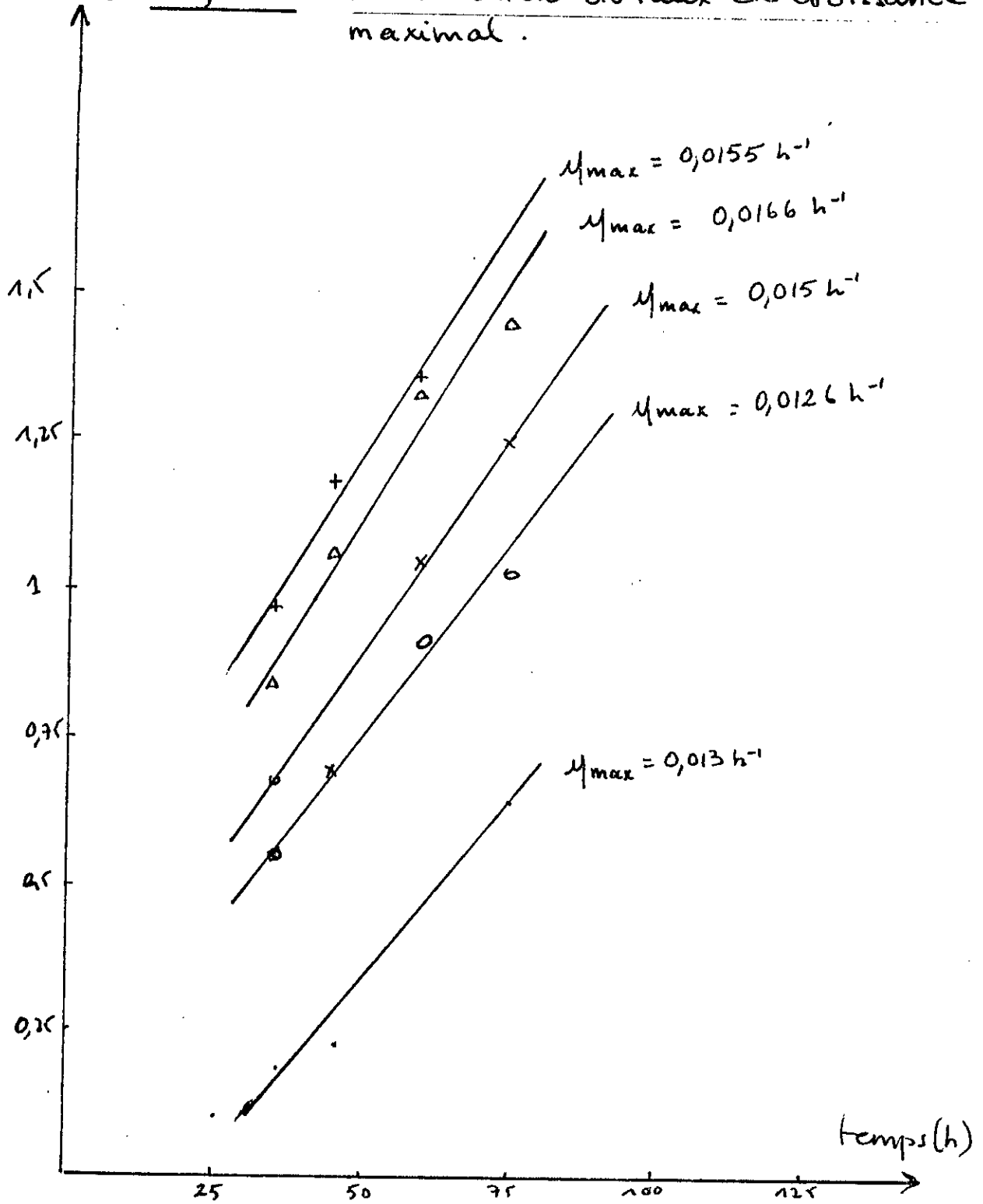
Nous avons alors obtenu les resultats suivants .

Phe (mg/l)	100	200	300	400	500
$\mu_{max} (h^{-1})$	0.013	0.012	0.015	0.016	0.0155

Pour les concentrations initiales en phénol considérées . Les valeurs trouvées de  $\mu_{max}$  augmentent légèrement en fonction de celles-ci .

$\text{Log} \frac{MVS}{0MVS_0}$

Fig: 3-5 : Détermination du taux de croissance maximal.



## III-3-1-2 ETUDE CINETIQUE

## III-3-1-2-1 CINETIQUE DE DEGRADATION DU PHENOL

La figure 3-6 représente la vitesse d'élimination du phénol par gramme de MVS en fonction de la concentration en phénol introduite .

Nous avons donc observé que la vitesse de dégradation du phénol est d'ordre zéro par rapport au phénol cependant , elle depend de la concentration initiale en phénol .

Sur la figure 3-6 , nous avons représenté la vitesse d'élimination par gramme de MVS en fonction de la concentration en phénol introduite nous constatons que la courbe obtenue présente un maximum vers 400 mg/l est qu'au delà , la vitesse diminue .

Il apparait donc que le modèle de Haldane est le mieux approprié pour décrire cette cinétique . La représentation en figure 3-7 de l'inverse de la vitesse d'élimination du phénol en fonction de l'inverse de la teneur initiale en phénol permet de déterminer :

- La vitesse maximale d'élimination du phénol :

$$r_{pmax} = 0.044 \text{ h}^{-1}$$

- La constante de demi-saturation relative au phénol

$$K_p = 232.6 \text{ mg/l}$$

- La figure 3-8 montre l'évolution de l'inverse de la vitesse d'élimination du phénol initiale en fonction de la concentration en phénol elle nous permet de confirmer la valeur de la vitesse maximale d'élimination du phénol est de déterminer la constante d'inhibition du phénol :

$$K_i = 700 \text{ mg/l}$$

- Nous constatons que les valeurs trouvées appartiennent au domaine de variation des paramètres  $r_{pmax}$ ,  $K_i$ ,  $K_p$ , observé par Gordon - A-Lewandowski (20) après avoir fait l'inventaire des résultats obtenus par 300 auteurs , il a trouvé que :

\*  $r_{pmax}$  (1/h) varie de 0.038 à 0.294

\*  $K_p$ (mg/l) varie de 0.9 à 260

\*  $K_i$ (mg/l) varie de 15 à 1200

Cette grande variation des résultats obtenus peut être due à la nature des boues biologiques utilisées la vitesse d'élimination du phénol peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$r_p = 0.044 \frac{\text{Phe}}{\text{Phe} + 232.6 + \frac{\text{Phe}^2}{700}} \quad 3-3$$

Pour  $MVS_o = 0.2 \text{ g/l}$

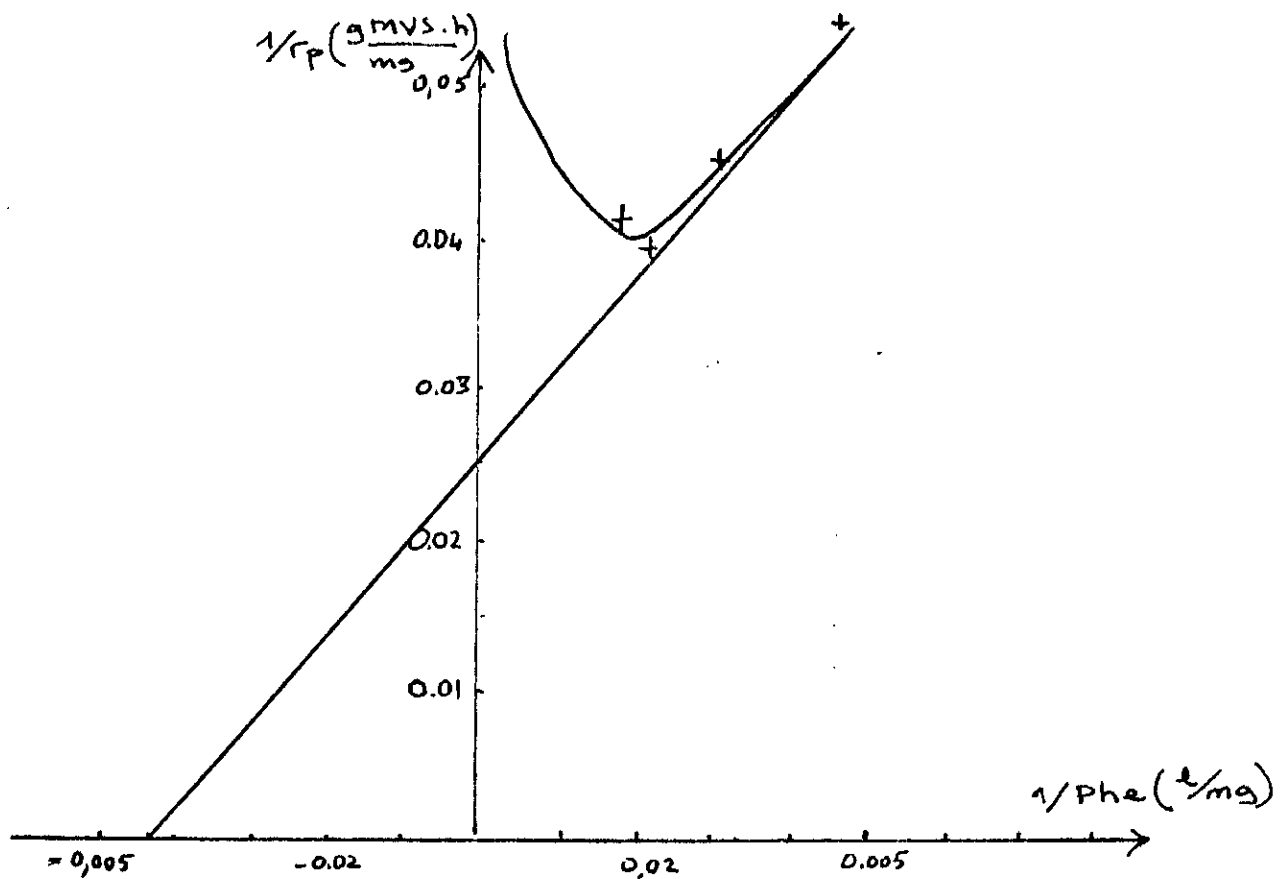
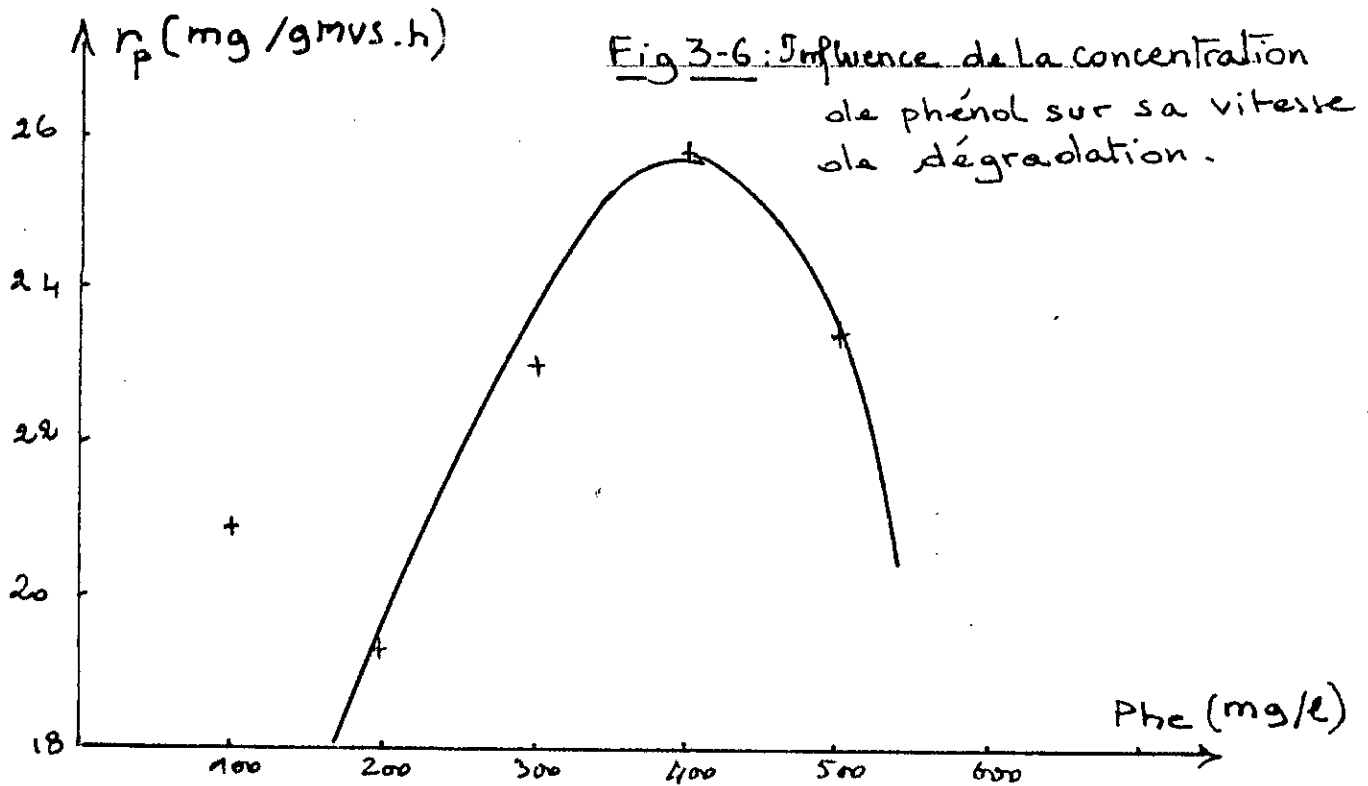


FIG 3-7: Détermination de  $K_p$  et  $r_{pmax}$

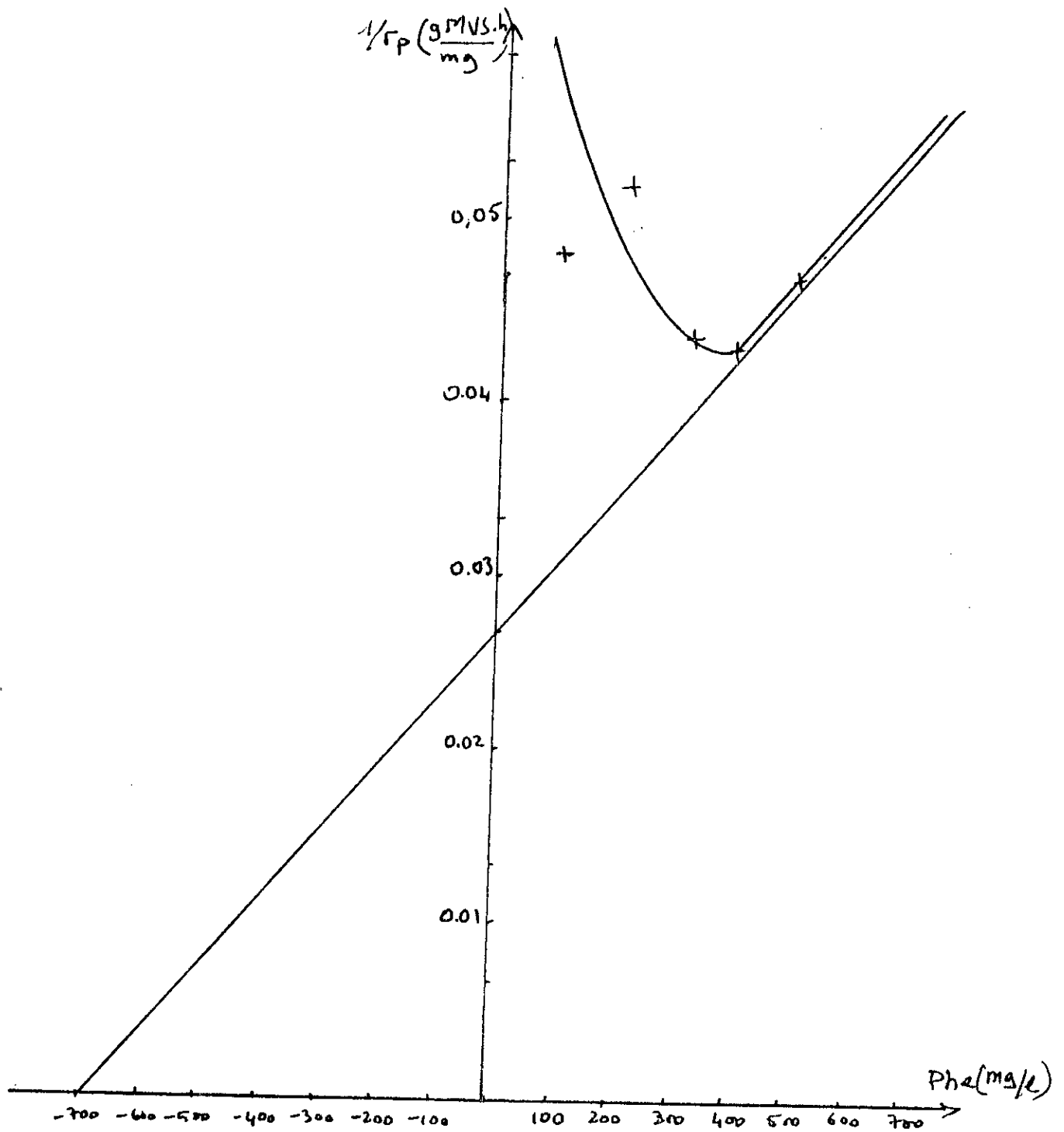


Fig: 3-8 Détermination de la constante d'inhibition du phénol - modèle d'Haldane -

## III-3-1-2-2 CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE LA DCO

La cinétique de dégradation relative à la DCO ne semble pas suivre le modèle cinétique de de Haldane comme le phénol.

En effet la figure 3-9 montre que la vitesse initiale d'élimination de la DCO augmente avec la DCO introduite.

DCO (mg d'O <sub>2</sub> /l)	238	480	720	960	1200
$r_c$ (mg d'O <sub>2</sub> /gMVS.h)	20.83	19.20	22.90	25.081	23.47

Ainsi, nous n'avons pas observé un phénomène d'inhibition comme pour le cas du phénol. Mais cela doit certainement se produire pour les concentrations en phénol supérieur à 500 mg/l. Nous avons envisagé d'appliquer le modèle de Monod. A partir de la figure 3-10 qui représente  $r_c$  (vitesse d'élimination de la DCO) en fonction de la DCO, nous avons déterminé les constantes cinétique relatives à ce modèle :

Nous avons trouvé

$$* r_{cmax} = 0.308 \text{ h}^{-1}$$

$$* K_c = 3333.33 \text{ mg d'O}_2/\text{l}$$

Nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$r_c = 0.308 \frac{\text{DCO}}{\text{DCO} + 3333.33}$$

Remarque :

Lorsque la concentration en phénol est inférieure ou égale à 400 mg/l, nous constatons que la cinétique de dégradation de la DCO suit une vitesse d'ordre 1 par rapport à la concentration initiale de celle-ci. Nous pouvons alors écrire :

Pour les vitesses initiales.

$$r_c = K \cdot \text{DCO}_0 \quad \text{avec } K = 0.075 \text{ (1/g MVS. h)}$$

Pour MVS<sub>0</sub> = 0.2 g/l

Ce modèle n'est en fait qu'un cas particulier du modèle de Monod lorsqu'on suppose que la DCO est très faible devant  $K_c$ .

Par la suite, à partir de la courbe 3-3 nous avons déterminé les vitesses de dégradation de la DCO par la méthode des tangentes.

La courbe 3-11 montre l'évolution de  $r_c$  en fonction de la DCO pour tous les temps. Nous obtenons un nuage de points de part et d'autre de la droite  $r_c = K \cdot \text{DCO}$  avec  $K = 0.053$  (1/g MVS.h).

Au delà de 500 mg/l, le phénol devient toxique pour la biomasse. Pour déterminer un modèle cinétique décrivant la dégradation de la DCO, pour un domaine de concentration en phénol plus large, il est nécessaire de réaliser des manipulations supplémentaires avec des prélèvements moins espacés dans le temps.

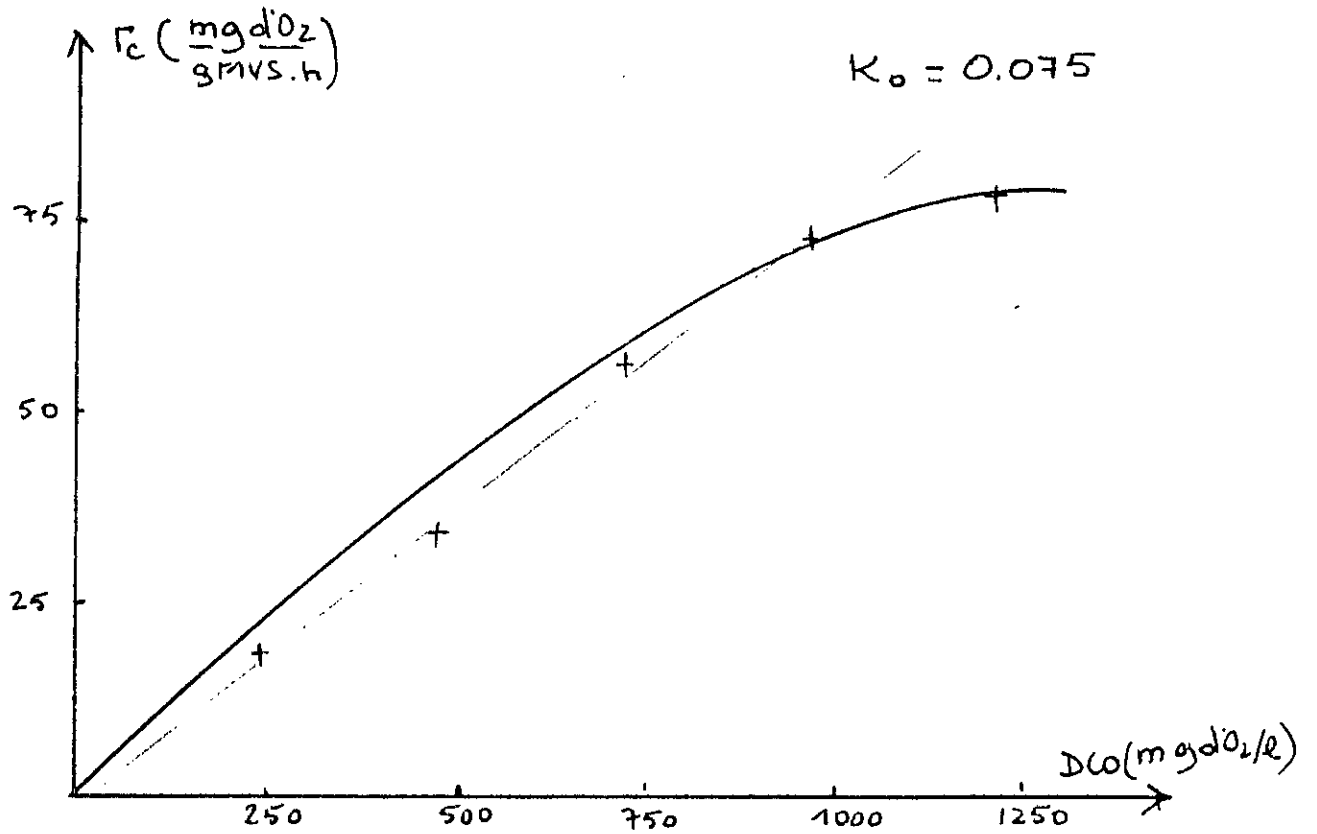
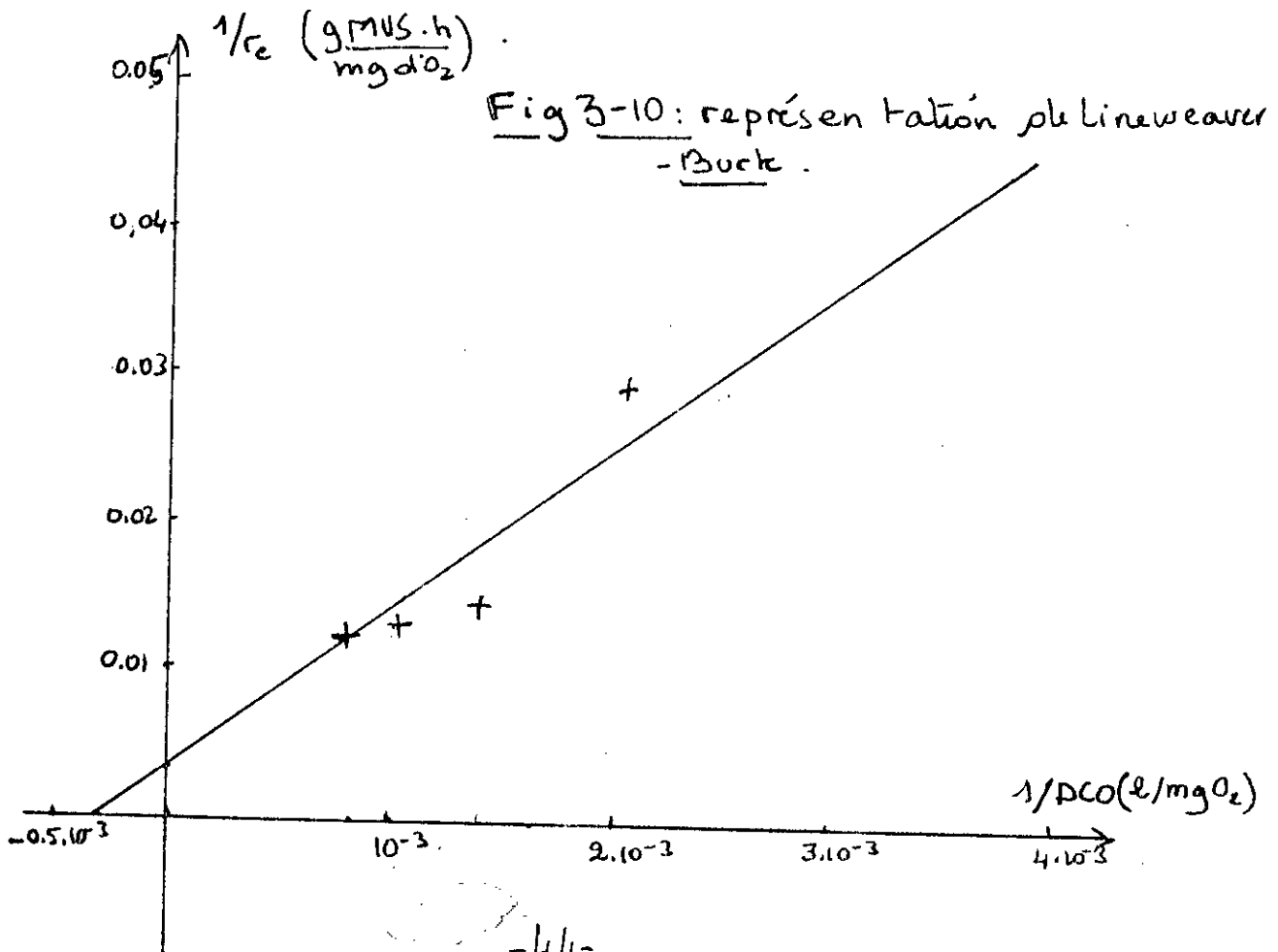


Fig 3-9: Evolution de la vitesse de dégradation de la DCO en





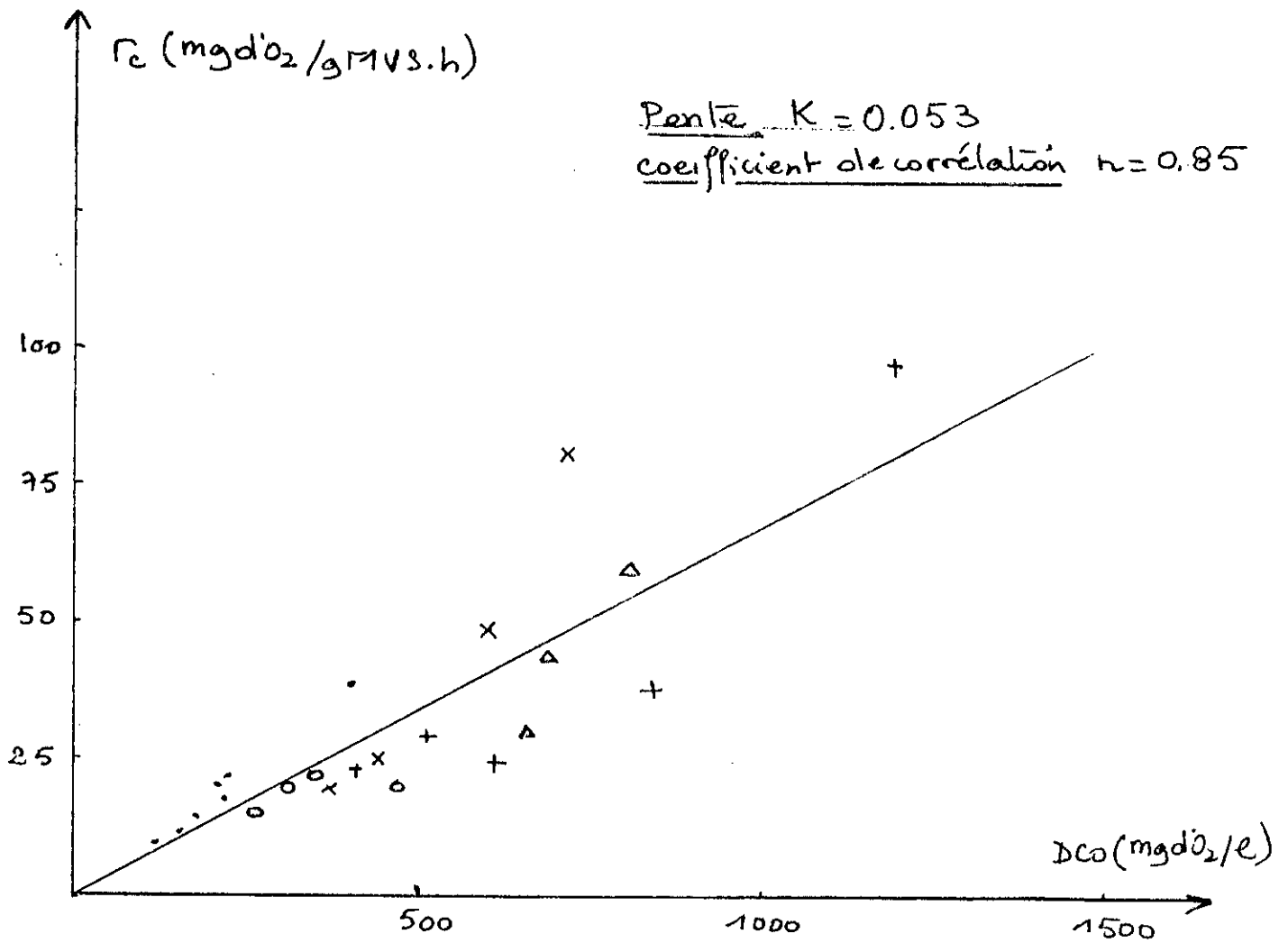


Fig 3-11 : représentation des vitesses d'élimination de la DCO en fonction de la DCO.

~~-55-~~

### III-3-2 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MVS

Pour une concentration initiale en phénol de 200 mg/l nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en matières volatiles sèches sur la dégradation biologique du phénol. Nous avons réalisé trois essais avec les valeurs de MVS<sub>0</sub> respectives de 0.3, 0.35 et 0.4 g/l.

Les figures 3-12, 3-13 et 3-14 montrent clairement que l'augmentation de la quantité de biomasse introduite initialement entraîne une dégradation plus rapide du phénol et de la DCO.

Le calcul des vitesses de dégradation du phénol et de la DCO (Tableau 3-9) confirme celle-ci puisque les deux vitesses augmentent avec la concentration initiale de MVS figure 3-16.

De plus la représentation du logarithme du rapport MVS/MVS<sub>0</sub> en fonction du temps (figure 3-15), permet de calculer la valeur du taux de croissance maximale :

$$\mu_{\max} = 0.012 \text{ h}^{-1}$$

cette valeur correspond bien à la valeur de  $\mu_{\max}$  obtenue dans la manipulation précédente.

MVS <sub>0</sub> (g/l)	0.3	0.35	0.4
V <sub>p</sub> mg/Lh	7.042	7.576	8.231
V <sub>e</sub> mg/Lh	5.33	6.857	7.805

### III-4 ETUDE DE LA DEGRADATION BIOLOGIQUE DU PHENOL EN PRESENCE DU GLUCOSE

#### III-4-1 INTRODUCTION

Les rejets industriels sont généralement composés d'une multitude de produits organiques. Il est, en effet, rare d'avoir à traiter un rejet ne contenant que du phénol seul, le plus souvent, ce dernier se trouve associé à d'autres composés organiques pour cette raison, nous avons étudié, la dégradation du phénol dans un substrat mixte constitué d'un mélange de phénol et de glucose.

Le glucose étant un composé facilement biodégradable, il ne risque pas de poser un problème d'inhibition quelconque.

Afin de pouvoir comparer les résultats, nous avons réalisé chaque série d'expérience avec les mêmes boues.

Compte tenu de la présence du glucose, nous avons apporté des modifications dans les milieux de culture selon le chapitre II-2-2.

#### III-4-2 MODE OPERATOIRE

Nous avons réalisé six essais dans les conditions suivantes :

Influence de la concentration en MVS  
Tableau 3-6 MVS0= 0.3 g/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d'O <sub>2</sub> /l)	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/l)	MVS (g/l)	Rp (%)	Rc (%)
0	200	480	7.5	23.9	6.7	0.3	0	0
1	192							
2	187.2							
3	186.4							
4	182.2					0.33		
22	50.2	300	6.9	24.2	6	0.37	74.9	37.5
23	38.03							
24	25.54							
25	23.02							
26	10.2					0.4		
45	0	240	6.8	23.6	6.3	0.52	100	50
48	0					0.56		
71	0	133.3	6.9	23.6	6.3	0.6	100	72.2
73	0							
118	0	16	6.9	25.9	6	0.78	100	96.7

Tableau 3-7 MVS0= 0.35 g/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d'O <sub>2</sub> /l)	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/l)	MVS (g/l)	Rp (%)	Rc (%)
0	200	480	7.6	23.6	5.6	0.35	0	0
1	188.56							
2	187.5							
3	183.8							
4	170.85					0.36		
22	30.59	250	6.3	23.5	6.4	0.45	84.7	47.9
23	20.64							
24	10.84							
25	6.03							
26	0					0.48		
45	0	146.6	6.6	23.6	6.8	0.56	100	69.5
48	0					0.62		
71	0	62.5	6.8	25.7	6	0.73	100	86.9
73	0							
118	0	10.15	6.8	22.1	6.2	0.85	100	97.9

-Influence de la concentration en MVS  
Tableau 3-8 MVS<sub>0</sub> = 0.4 g/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' O <sub>2</sub> ) 1	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/l)	MVS (g/l)	Rp (%)	Rc (%)
0	200	480	7.5	23.7	6.7	0.4	0	0
1	199.2							
2	181.03							
3	170.3							
4	157.2					0.44		
22	21.82	237	6.6	23.4	6.3	0.56	89.1	50.63
23	10.12							
24	1.06							
25	0							
26	0					0.58		
45	0	113.33	6.6	23.1	6.1	0.68	100	76.4
48	0					0.73		
71	0	42	6.9	25.6	6	0.86	100	91.25
73	0							
118	0	3.33	6.6	22.1	6	0.90	100	99.3

Tableau 3-9

MVS <sub>0</sub> (g/l)	Temps (h)	MVS (g/l)	MVS / MVS <sub>0</sub>	Log MVS / MVS <sub>0</sub>	Vp (mg/l.h)	Vc (mg O <sub>2</sub> /l.h)
0.3	25	0.38	1.26	0.236	7.042	7.16
	35	0.45	1.511	0.413		
	45	0.52	1.733	0.55		
	60	0.61	2.044	0.715		
0.35	25	0.45	1.295	0.259	7.576	9.6
	35	0.52	1.486	0.396		
	45	0.6	1.714	0.539		
	60	0.69	1.971	0.679		
0.4	25	0.51	1.266	0.236	8.231	11.43
	35	0.58	1.45	0.372		
	45	0.66	1.65	0.501		
	60	0.79	1.975	0.681		

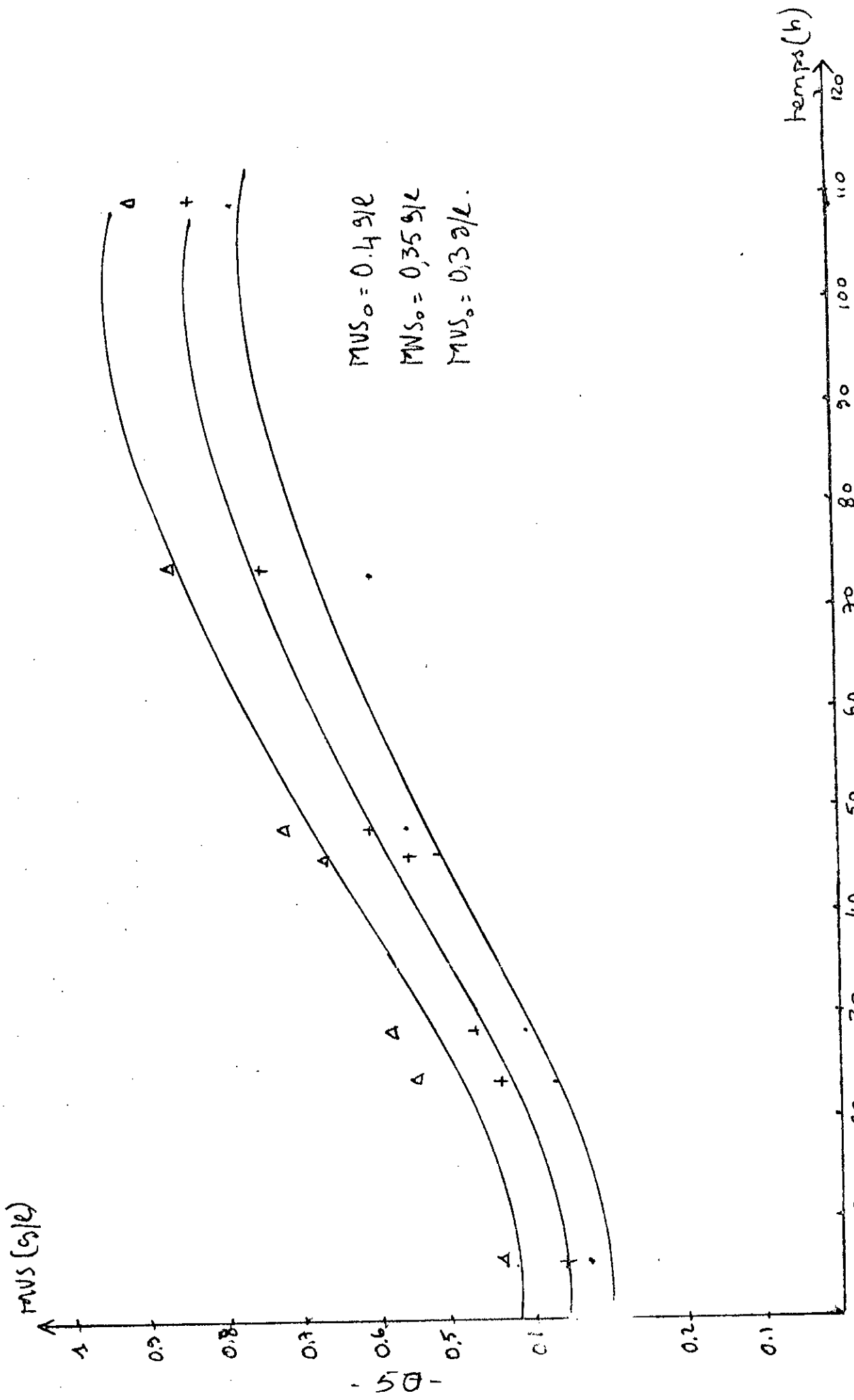
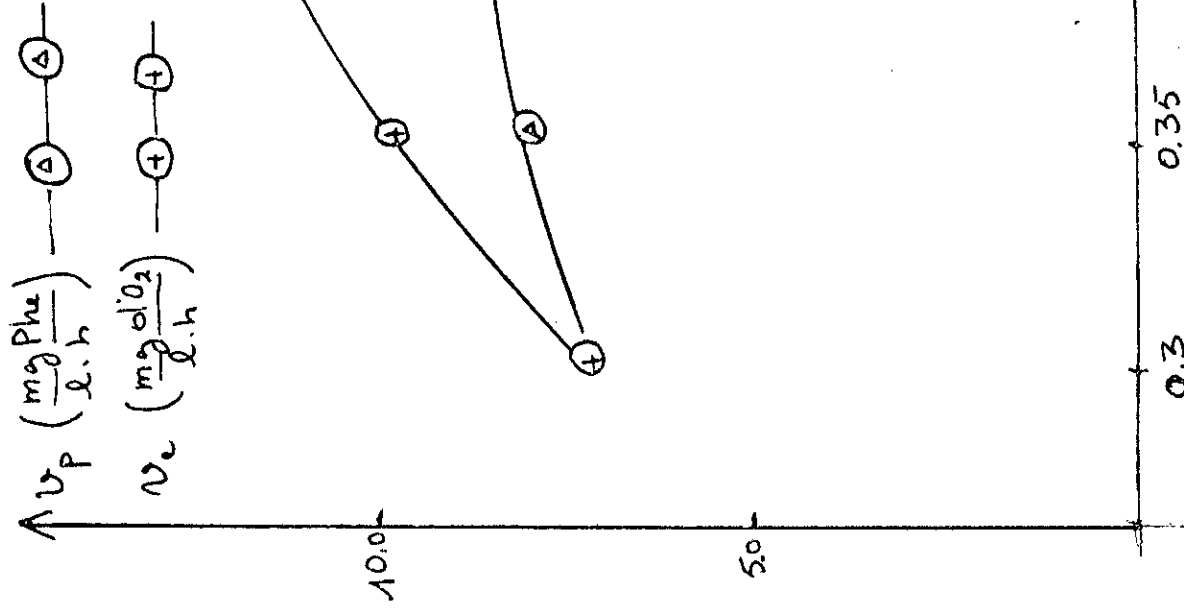


Fig 3-14 Evolution du taux de MVS au cours du temps



9,3 0,35 0,4

Fig-316 Influence du taux de MVS sur la vitesse de dégradation de la DCO et du phénol.

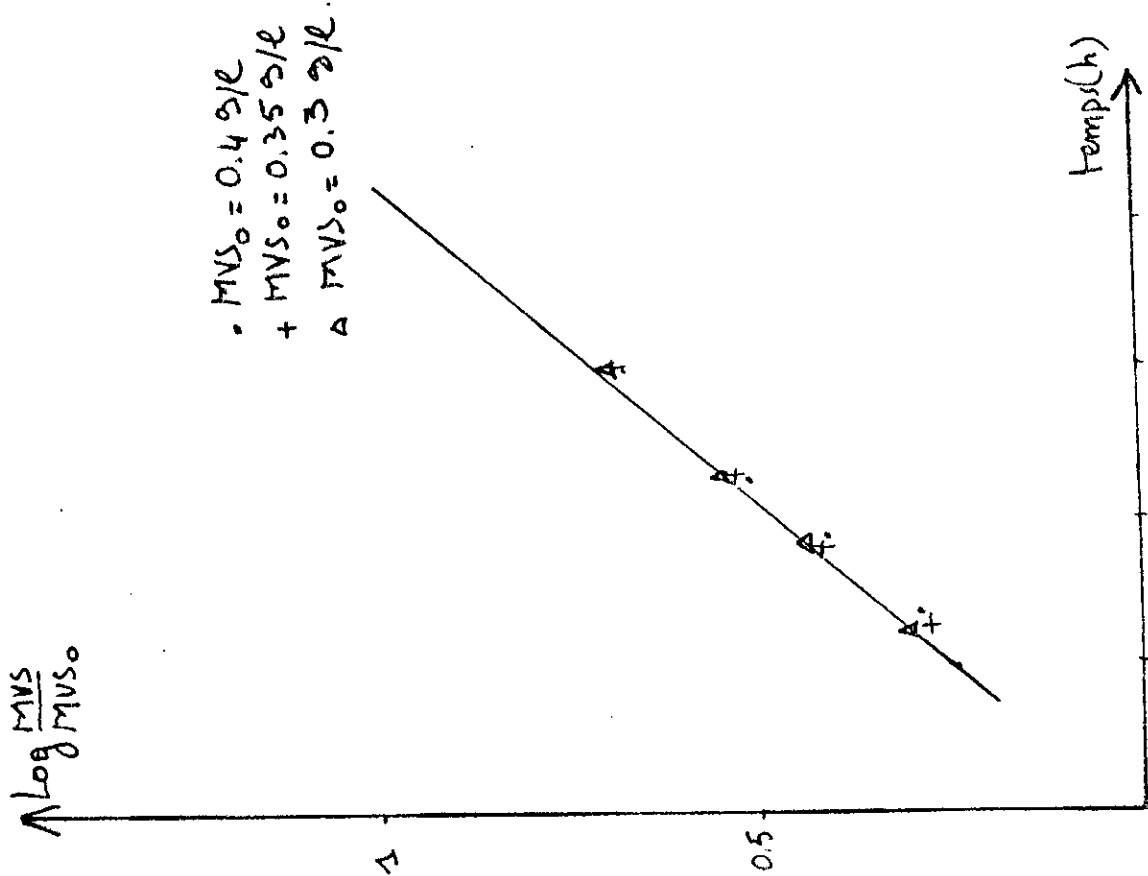


Fig: 3-15 Détermination du taux maximal de croissance

n° essai	Tm(°c)	PH m	MVS <sub>0</sub> (g/l)	Phe.(mg/l)	Glu.(mg/l)	DCO <sub>0</sub> (mg d'O <sub>2</sub> /l)
1	22	6.9	0.30	200	0	476
2	22	6.9	0.30	200	100	580
3	22	6.8	0.30	200	200	680
4	22	6.8	0.30	200	300	780
5	<del>27</del>	7	1.98	500	200	1450
6	<del>27</del>	7	2.00	500	500	1700

### III-4-3 RESULTATS ET INTERPRETATION

L'ensemble des résultats obtenus concernant l'évolution des divers paramètres (DCO, PHE, MVS) au cours du temps sont donnés par les tableaux 3-10, 3-11, 3-12, 3-13 et 3-14.

La figure 3-17 représente l'évolution de la concentration en phénol, en fonction du temps pour une concentration initiale en phénol de 200 mg/l.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

a) D'une part, la vitesse de dégradation est plus élevée dans un substrat mixte contenant le glucose que lorsque le phénol est la seule source du carbone. Ceci s'explique si nous observons l'évolution de la concentration en MVS au cours du temps figure 3-19.

Pour une même concentration en phénol la présence de quantités plus grandes de glucose entraîne un développement plus important des micro-organismes dans le chapitre précédent nous avons vu que la vitesse de dégradation du phénol augmente avec la quantité en biomasse présente.

Le calcul des taux de croissance maximale à partir des pentes aux droites  $\log MVS/MVS_0$  en fonction du temps, représentées en figure 3-20, confirme nos conclusions.

Essai	1	2	3	4
DCO (mg d'O <sub>2</sub> /l)	476	580	680	780
$\mu_{max}/h$	0.011	0.0125	0.0142	0.0166

Le taux maximale de croissance microbienne augmente avec l'augmentation de la teneur en glucose.

b) D'autre part, les vitesses de dégradation du phénol diminuent lorsque nous augmentons la dose de glucose. Le même résultat est observé pour les essais 5 et 6 lorsque la concentration initiale en phénol est de 500 mg/l.

En effet, lorsque les micro-organismes sont en présence d'un substrat mixte constitué de phénol et de glucose ils consomment préférentiellement le glucose, le composé organique le plus facilement biodégradable, et particulièrement apprécié par les boues urbaines.

le phénomène de préférence explique la diminution de la vitesse de dégradation du phénol en présence de quantités croissantes de gluco.

## Influence de la présence du Glucose

Tableau 3-10 Glu0= 0. mg/l - Phe0= 200 mg/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg/l)	MVS g/l	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> mg/l	Rp (%)	Rc (%)
0	200	480	0.3	7.4	26.7	5.2	-	-
1	197.33							
2	188.39							
3	180.10							
4	168.40							
22	58.13	304	0.4	6.8	25.6	4.8	70.9	36.6
24	41.02							
26	20.24							
45	0	120	0.46	6.9	24.6	6.3	100	75
48	0							
71	0	96	0.5	6.9	25	6	100	80
73	0							
118	0	9	0.55	6.9	24	5	100	98.1

Tableau 3-11 Glu0=100 mg/l - Phe0= 200 mg/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg/l)	MVS g/l	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> mg/l	Rp (%)	Rc (%)
0	200	580	0.3	7.3	25.7	5	-	-
1	190.01							
2	180.83							
3	172.16							
4	162.29							
22	10.59	384	0.39	6.8	22.9	5	94.7	33.8
24	0							
26	0							
45	0	125.2	0.51	6.9	22.4	6	100	78.4
48	0							
71	0	57.6	0.68	6.9	22	6.1	100	90.1
73	0							
118	0	0	0.70	6.9	22	6	100	100



## Influence de la présence du Glucose

Tableau 3-12 Glu0= 200 mg/l - Phe0= 200 mg/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg/l)	MVS g/l	PH	T (°C)	O2 mg/l	Rp (%)	Rc (%)
0	200	680	0.3	7.4	25.8	5.1	-	-
1	188.35							
2	182.63							
3	180.03							
4	170.93							
22	20	440	0.41	6.6	22.9	5.1	90	24.1
24	16.1							
26	0							
45	0	200	0.62	6.8	22.6	6.5	100	70.6
48	0							
71	0	67.2	0.72	6.7	22	6	100	90.1
73	0							
118	0	9.6	0.73	6.7	23	6.2	100	98.6

Tableau 3-13 Glu0=300 mg/l - Phe0= 200 mg/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg/l)	MVS g/l	PH	T (°C)	O2 mg/l	Rp (%)	Rc (%)
0	200	780	0.3	7.3	26	5	-	-
1	194.3							
2	186.2							
3	180.3							
4	171.01							
22	40.96	520	0.5	6.8	22.8	5.5	79.5	33.3
24	26.6							
26	14.15							
45	0	238.4	0.66	6.9	23	6.3	100	69.4
48	0							
71	0	79.2	0.74	6.9	22	6	100	89.9
73	0							
118	0	9.3	0.75	6.9	23	5.9	100	98.8

## Influence de la présence du Glucose

Tableau 3-14 Phe0= 500 mg/l

Temps (h)	PH	T (°C)	O2 mg/l	Glu0= 250 mg/l			Glu0= 500 mg/l		
				Phe mg/l	DCO mg d' <u>O2</u> l	MVS (g/l)	Phe mg/l	DCO mg d' <u>O2</u> l	MVS (g/l)
0	7.2	32.3	6.3	500	1400	1.98	500	1700	2.00
1				499			500		
2				483			497		
3				468.5			487		
22	7	29.7	5	192.8	700	2.24	384.7	1200	2.48
24				140.3			385.8		
26				125.2			322.25		
45	7.2	26.4	6.9	0	340	2.4	281.78	1040	2.6
46				0			250.42		
47				0			240.68		
73	7	24	6.8	0	128	2.59	216.95	408	2.75
118	7.1	24.2	6.9	0	8	2.97	0	172	2.88

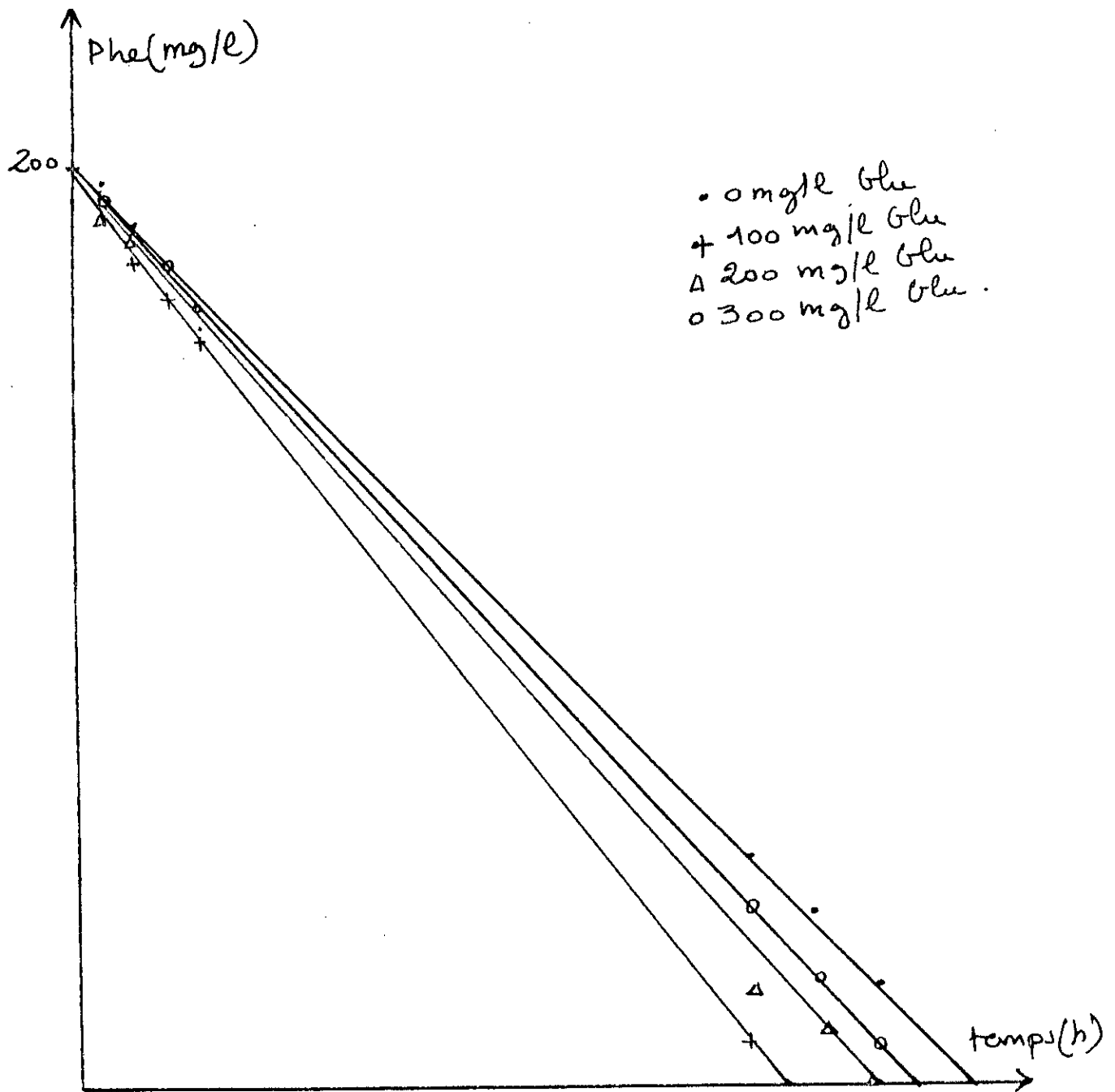


Fig 3-17: Influence de la présence du glucose  
 sur la dégradation biologique  
 du phénol. • Phe = 200 mg/l  
 • PH = 7,2  
 • T = 22°C

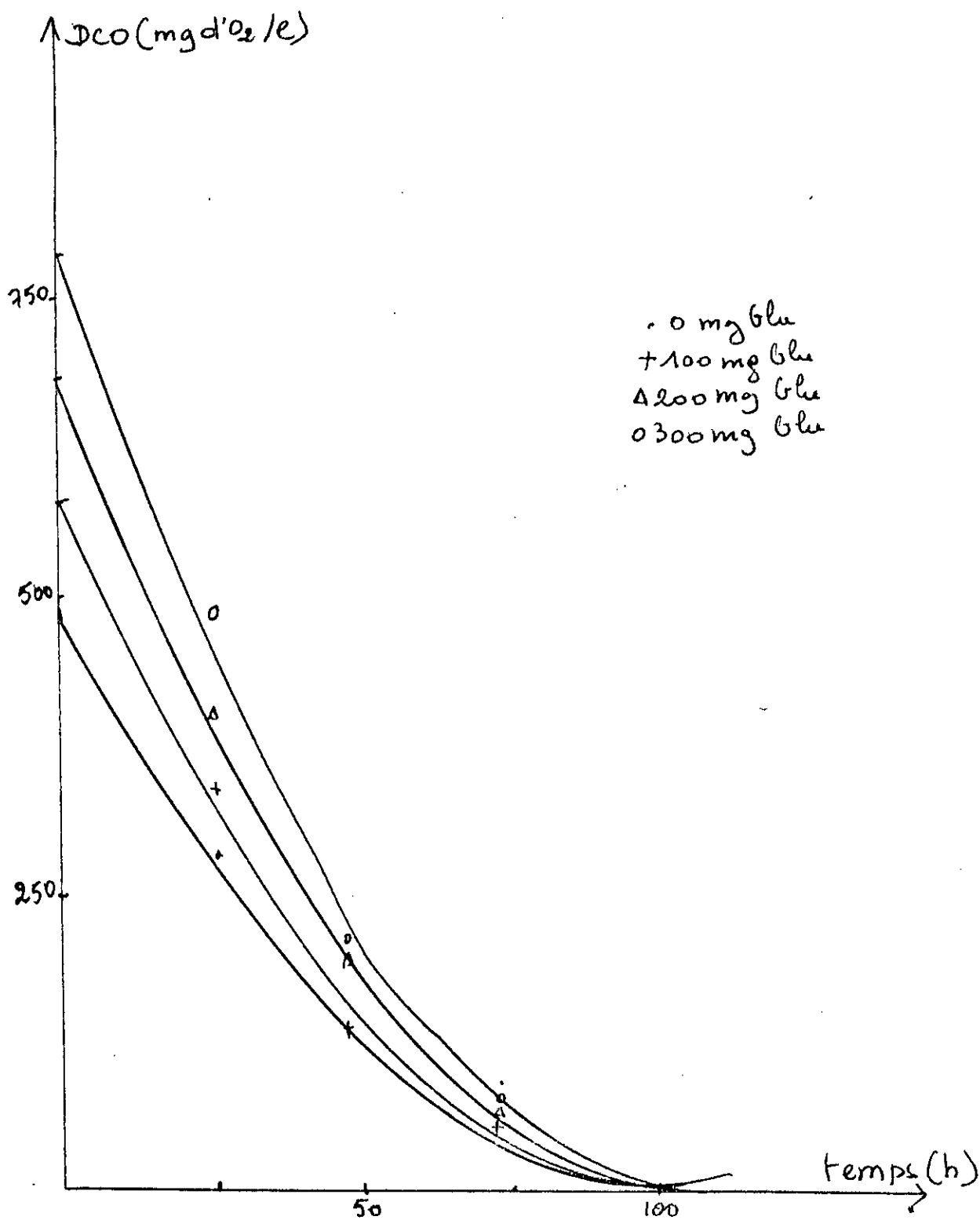


Fig 3-18 : Evolution de la DCO en fonction  
 du temps (en présence de glucose)  
 $P_{he0} = 200 \text{ mg/l}$  .

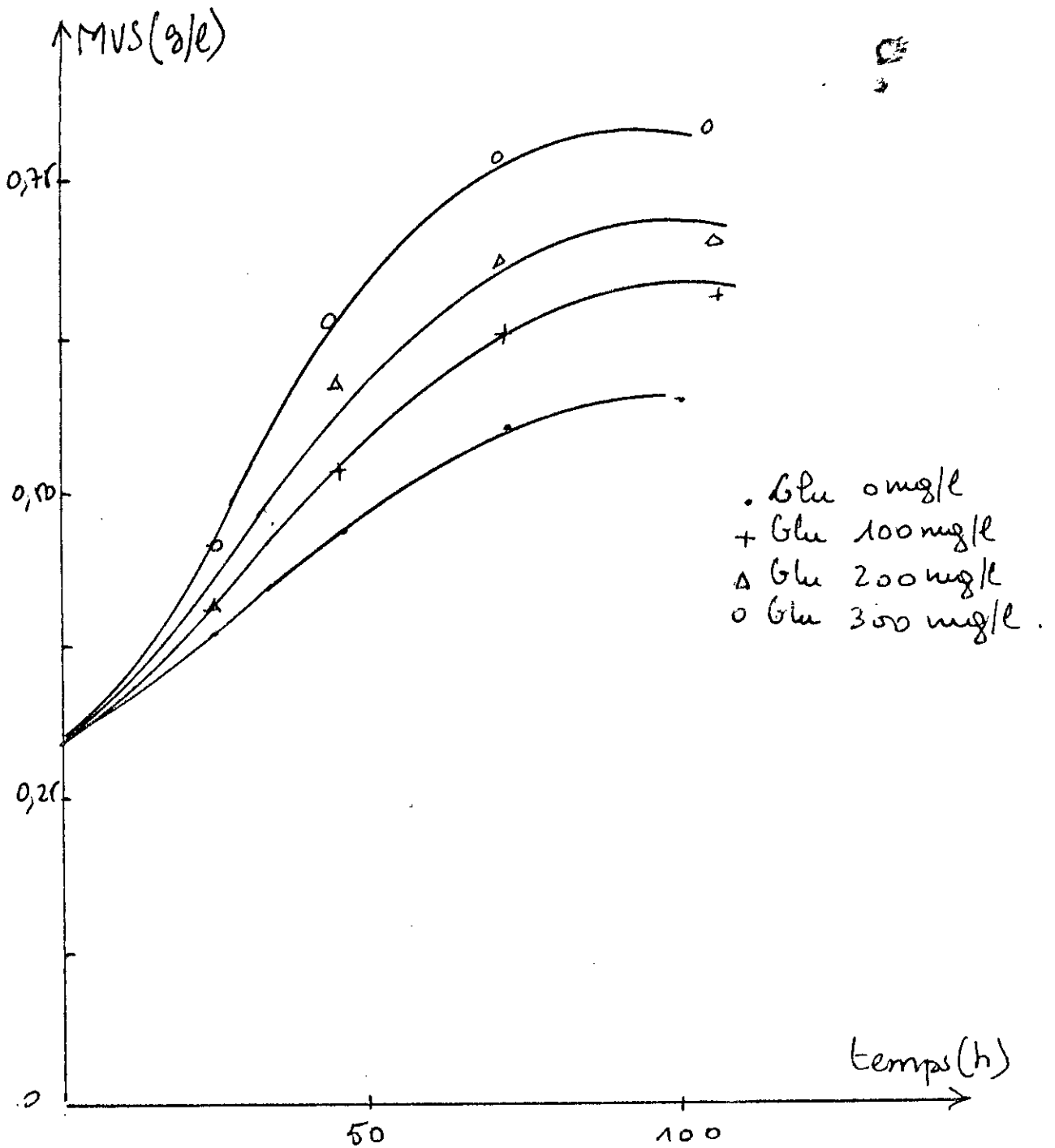


Fig 3-19 : Evolution des taux de MVS au cours du temps  $P_{he_0} = 200 \text{ mg/l}$ .



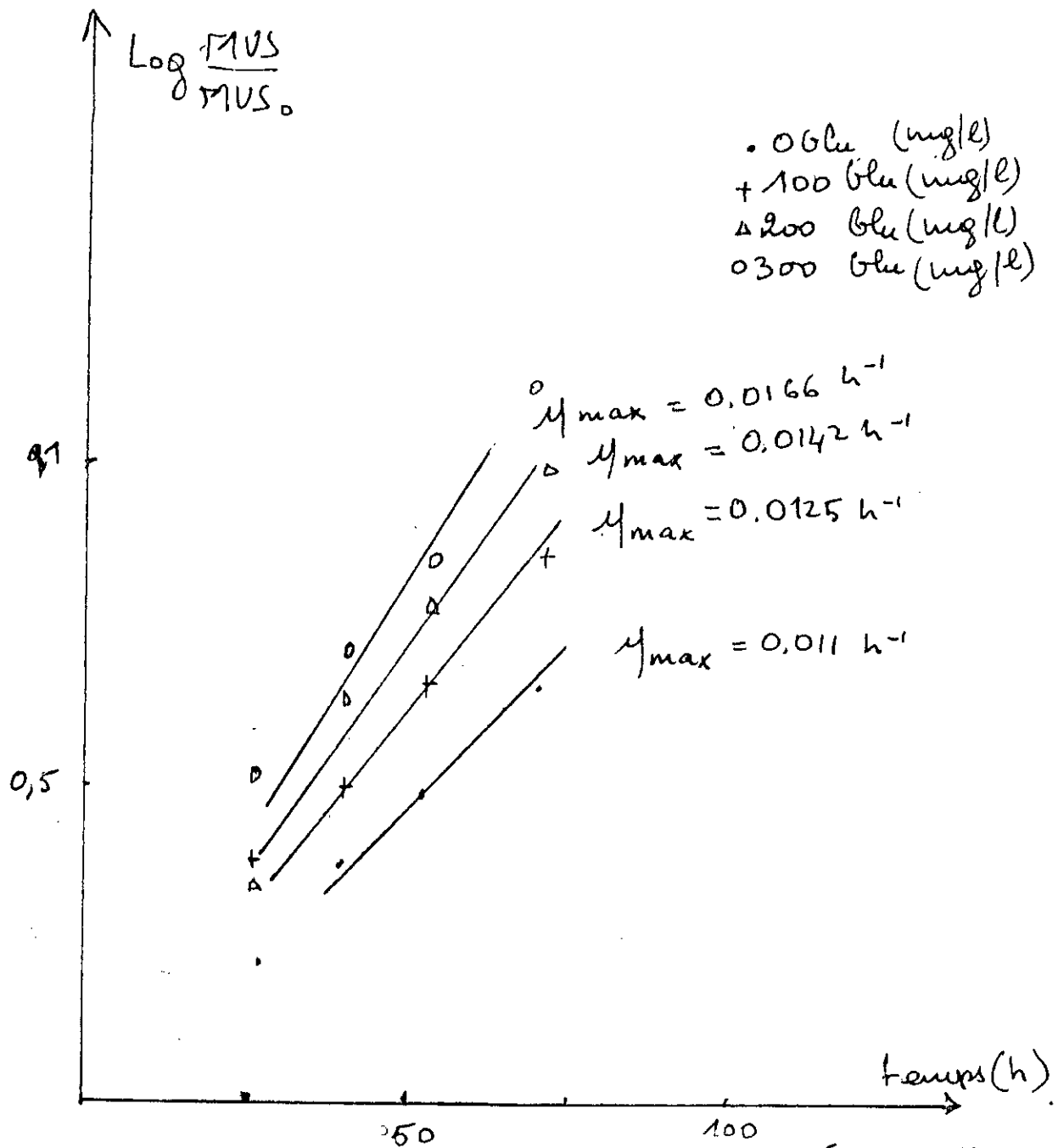


Fig 3-20: Influence de la présence d'un autre source de carbone sur le taux de croissance maximal.



Les essais 5 et 6 ont été réalisés avec une concentration initiale en MVS d'environ 2 g/l à une température de 27°C.

Les valeurs de  $r_p$  vitesse d'élimination des phénols par g de biomasse sont beaucoup plus faibles que ceux observés à 200 mg/l en phénol.

essai	1	2	3	4	5	6
$r_p$ (mg Phe/g MVS.h)	22.67	28.984	25.641	24.15	16.64	10.12

Ces résultats peuvent avoir deux explications possibles :

\* D'une part, l'effet inhibiteur du phénol présent en grande concentration ( $\geq$  à 500 mg/l)

\* D'autre part, la nature des boues qui peut varier de jour en jour de plus en plus en système de boues activées, nous arrivons rarement à avoir des résultats reproductibles ceci est dû à la grande sensibilité de la biomasse aux variations du milieu extérieur.

#### III-4 -4 ETUDE CINETIQUE

La figure 3-21 montre que la vitesse d'élimination de la DCO augmente avec la concentration initiale de celle-ci. Nous avons calculés la vitesse initiale.

DCO	480	580	680	780
$r_c$	24.615	30.688	32.381	36.111

L'application du modèle de Monod permet de déterminer à partir de la représentation de Lineweaver Burk. (Fig 3-22).

- La vitesse maximale d'élimination de la DCO par gramme de MVS :

$$r_{cmax} = 0.4 \text{ h}^{-1}$$

- La constante de demi saturation relative à la DCO :

$$K_c = 5714.3 \text{ mg d'O}_2 / \text{l}$$

#### III-5 OBSERVATION AU MICROSCOPE

Au cours de nos manipulations, nous avons observé au microscope optique, quelques échantillons de boues prélevées à partir des ballons.

Nous avons constaté la présence en quantité importante de protozoaires et métozoaires.

\* Protozoaires

Classe des ciliés (ordre peritriches), famille des epistylides ( aspect de bouquet )  
genre epistylis)

Classe des ciliés (ordre peritriches) famille vorticellides.

- vorticella convallaria

$1/r_e \left( \frac{g \text{ MVS} \cdot h}{\text{mg d}^2 \text{O}_2} \right)$

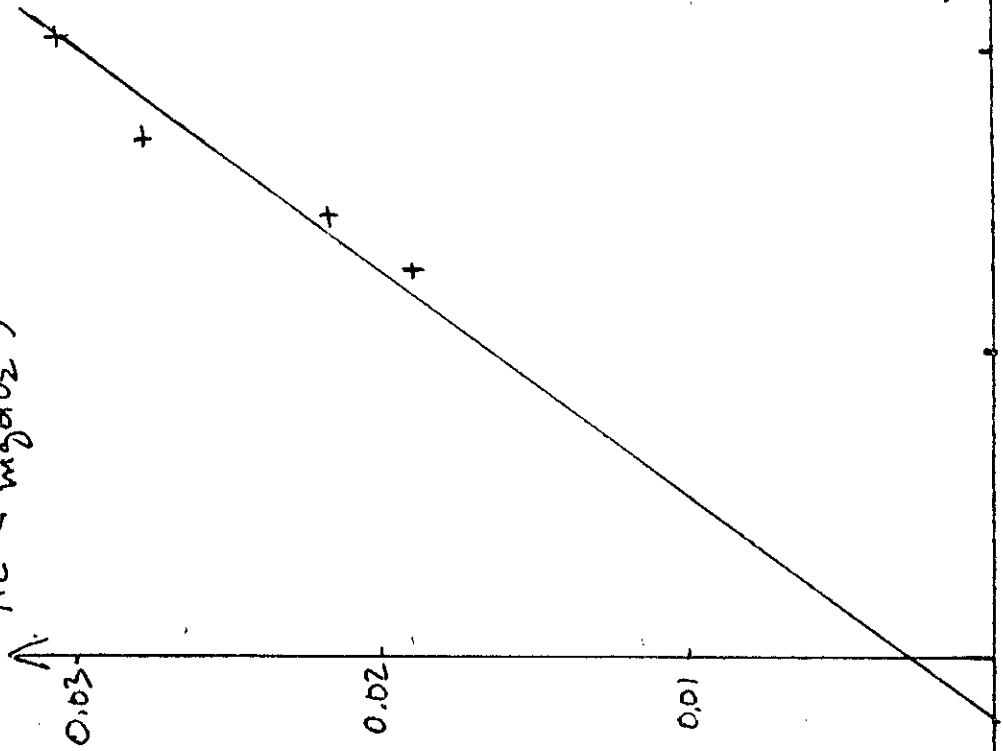


Fig: 3-22 : Influence de la présence du glucose sur la cinétique de dégradation du phénol.

$r_e \text{ (mg d}^2 \text{O}_2 / \text{g MVS} \cdot \text{h)}$

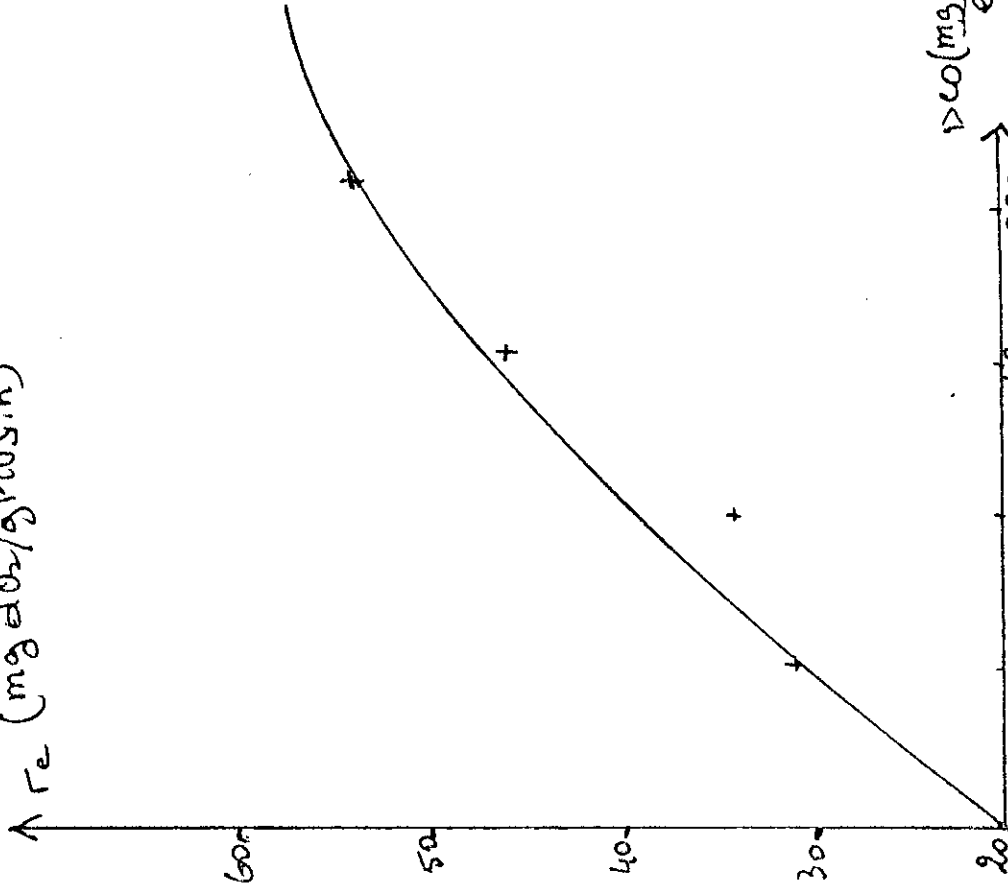


Fig 3-21 : Evolution de la

vitase de dégradation de la DCO en fonction de la DCO.



Classe des ciliés (ordre peritriches) famille vorticellides

-Carchesium polypinum  
classe des ciliés famille des eupleutides.

Classe des ciliés famille des euplotides

-genre euplotes ( ciliés très mobiles sujet à pullulement )

Classe des ciliés (ordre des holotriches) famille des Amphileptides )

Classe de Sarcodina (Sous Classe Rhizopodes )

-Ordre amebines

#### \*METAZOAIRE

Classe des Rotifères : apparaissent à la fin de la cinétique de dégradation du phénol ,trés mobiles .

-Genre Proales.

-Genre Colurella.

### III-6 CONCLUSION

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à la dégradation biologique du phénol par les boues prélevées de la station d'épuration des eaux usées de BARAKI selon deux types de substrat .

- Substrat pur constitué seulement de phénol
- Substrat mixte constitué d'un mélange de glucose et phénol .

En substrat pur , nous avons étudié l'influence de la concentration en phénol introduite .

Au bout de deux à trois jours de contact avec la biomasse,nous avons obtenus des rendements d'élimination du phénol de plus de 90% .

Néanmoins les mesure de la DCO ont montré, que bien que la concentration en phénol est pratiquement nulle , il subsiste une DCO résiduelle . Nous avons observé qu'au delà de 500 mg/l un effet d'inhibition commence à apparaître alors que la majorité des auteurs AF.Rozich et AF.Gaudy (20) définissent le seuil de toxicité du phénol de 100 à 250 mg/l .

Cette différence est sûrement due à la nature des boues qui n'est pas la même .

Par ailleurs , l'étude de la cinétique de la dégradation du phénol donne un ordre 0 en substrat pur .

L'application du modèle du Haldane qui décrit la vitesse de dégradation en fonction de la concentration initiale en phénol, nous a permis de déterminer les paramètres cinétiques suivants :

$$\begin{aligned} K_p &= 232.6 \text{ mg/l} \\ K_i &= 700 \text{ mg/l} \\ r_{p\max} &= 0.04 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

Ces résultats sont comparables à ceux obtenue par divers auteurs (20).

Pour la DCO si la concentration en phénol est inférieure à 400 mg/l, nous avons constaté que la vitesse d'élimination de la DCO par gramme de biomasse augmente linéairement avec la DCO.

Avec une constante de vitesse.

$$K = 0.053 \cdot \frac{1}{\text{g MVS.h}}$$

Pour le cas de substrat mixte, nous avons appliqué le modèle de Monod (par rapport aux vitesses initiales) avec succès.

Les valeurs des paramètres cinétiques sont :

$$\begin{aligned} K_c &= 5714.3 \text{ mgd'O}_2/\text{l} \\ r_{c\max} &= 0.4 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

La dégradation biologique du phénol semble être plus efficace en présence de glucose néanmoins la vitesse d'élimination du phénol diminue si la concentration en glucose augmente.

En effet, le glucose constitue un milieu sélectif et préférentielle pour les micro-organismes.

Les résultats obtenus nous laissent supposer que nos boues sont plus ou moins adaptées aux rejets phénoliques, le phénol est donc assez facilement biodégradable mais après des périodes plus au moins longues suivant la teneur en phénol.

CHAPITRE 4

ETUDE EXPERIMENTALE DE

L'ELIMINATION CHIMIQUE

DU PHENOL

## OXYDATION CATALYTIQUE DU PHENOL PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE

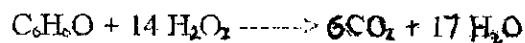
### IV-1 INTRODUCTION :

Dans cette étude, nous considérons une seconde méthode d'élimination du phénol.

L'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence de l'ion ferreux  $Fe^{2+}$ .

En effet la combinaison  $H_2O_2 - Fe^{2+}$  conduit à la production de radicaux  $OH^\bullet$  et  $HO_2^\bullet$ , responsable de la dégradation de nombreux composés organiques dont les produits phénolés.

La réaction d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène s'écrit :



Pour que cette réaction soit totale, le rapport stoechiométrique des concentrations respectives en phénol et en peroxyde d'hydrogène doit être de 1/14.

Nous avons donc étudié en réacteurs discontinu et semicontinu, l'influence du catalyseur  $FeCl_2$ , du PH et enfin de la teneur en phénol sur les rendements de déphénolisation et d'élimination de la DCO en général.

### IV-2 MATERIEL ET METHODE

#### IV-2-1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous avons utilisé un erlen meyer en verre de un litre.

L'agitation étant assurée à l'aide d'un agitateur magnétique (schema 4-1) toute l'expérience a été effectuée à température ambiante.

#### IV-2-2 ANALYSE ET PRELEVEMENT

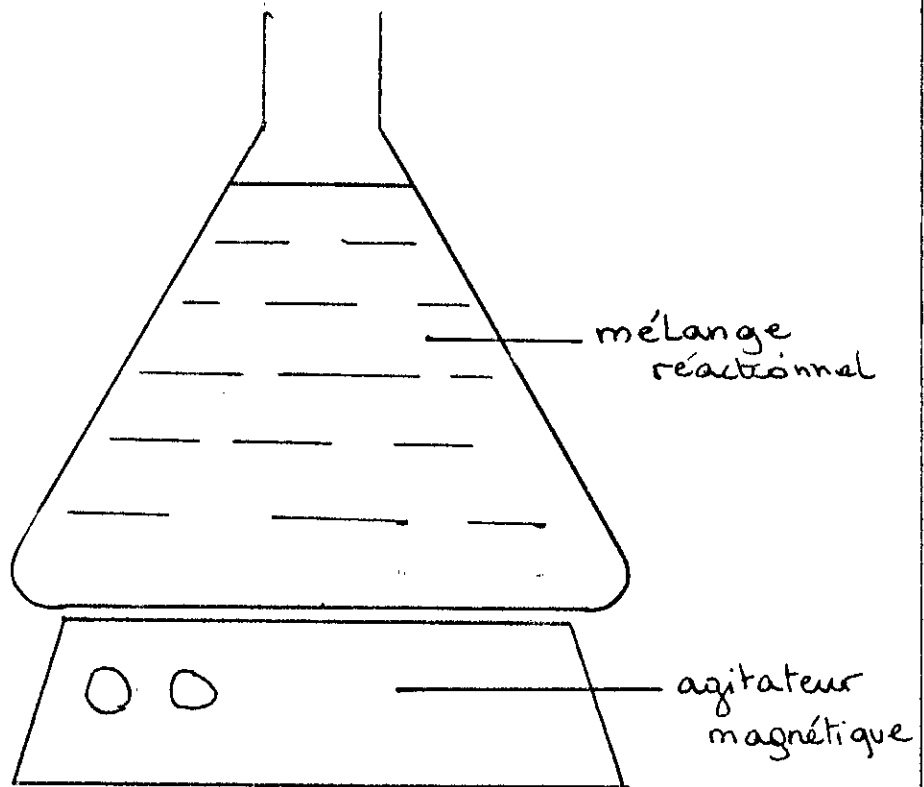
L'analyse et le prélèvement d'échantillons dans le temps nous permet de suivre l'évolutions d'oxydation.

Nous avons analysé les paramètres suivants :

- La concentration en phénol par la méthode à l' amino-4-anti pyrine
- La concentration en peroxyde d'hydrogène par la méthode iodométrique.
- La DCO : demande chimique en oxygène par la méthode de dichromate de potassium.
- Le suivi de temps à autre du PH avec sa correction à l'aide de l'acide sulfurique ou la soude.

Les méthodes de dosage sont décrites en annexe.

Schéma 4-1 : Dispositif expérimental pour le traitement chimique -



## IV-3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PEROXYDE D'HYDROGENE

## IV-3-1 ESSAI EN DISCONTINU

Dans une première étape, nous avons étudié en discontinue l'influence de la concentration initiale en  $H_2O_2$ .

Nous avons réalisé deux essais dans les conditions opératoires suivantes :

- Phe = 500 mg/l  $\rightarrow$   $5.313 \cdot 10^{-3}$  mole/l
- PH = 3.5
- $FeCl_2$  = 100 mg/l.

Les rapports molaires  $Phe_0/H_2O_2$  respectifs pour chacun des essais sont 1/14 et 1/8.

Les figures 4-1 et 4-2 illustrent l'évolution des différents paramètres DCO, Phe,  $H_2O_2$  au cours du temps pour chacun des cas la réaction évolue très vite pour atteindre un palier.

Nous pouvons résumer les résultats obtenus dans le tableau suivant :

Temps (h)	30		60	
$Phe_0/H_2O_2$	1/8	1/14	1/8	1/14
Rc (%)	26.6	48.3	50	48
Rp (%)	85.05	97.1	93	97
$H_2O_2$ (mole/l)	---	0.008	0.0045	0.006

Du fait de la décomposition importante du peroxyde d'hydrogène, les rendements d'élimination du phénol et d'élimination de la DCO sont comparables pour les deux essais.

Il est donc préférable d'utiliser moins d'oxydant si les résultats sont les mêmes.

Par ailleurs, nous constatons que le phénol est éliminé à plus de 98% mais que l'abattement en DCO n'est que de 50%.

Les produits provenant de la dégradation du phénol semblent être plus difficilement oxydables par le peroxyde d'hydrogène.

## IV-3-2 ESSAI EN SEMI-CONTINU

L'introduction du peroxyde d'hydrogène successivement en semi-continu présente beaucoup d'avantages, d'une part la cinétique peut être suivie normalement, d'autre part un excès de peroxyde d'hydrogène résiduelle est évité.

Nous avons donc procédé de la manière suivante :

À des intervalles de temps plus ou moins réguliers, nous avons ajouté le 1/5 de la quantité totale d'oxydant à introduire, après 5 additions nous arrêtons la manipulation.

Tableau 4-1 Essai en Discontinuu

Temps (min)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' O <sub>2</sub> ) l	H2O2		Rp (%)	Rc (%)
			mol/l	mg/l		
0	500	1200	0.085	2890	-	-
2	211.6		0.05	1700	57.0	
5	90.7	960	0.02	680	81.1	20
10	52.97		0.017	578	89.4	
15	20.76	640	0.015	510	95.8	46.6
20	18.64		0.012	408	96.6	
25	15.25		0.01	340	96.9	
30	14.13	620	0.008	272	97.1	48.3
45	12.25		0.007	238	97.5	
60	10.91	620	0.006	204	97.8	48.3
70	8.6		0.005	170	98.2	
75	6.75	600	0.005	170	98.6	50

Conditions Initiales Phe / H2O2 - 1/14  
 Phe : 500 mg/l  
 FeCl2: 100 mg/l  
 PH : 3.5

Tableau 4-2 Essai en Discontinuu

Temps (min)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' O <sub>2</sub> ) l	H2O2		Rp (%)	Rc (%)
			mol/l	mg/l		
0	500	1200	0.05	1700		
2	384.87		0.035	1190		
5	272.3		0.02	680		
10	78.57		0.015	510		
25	74.75	880	-	-	88.05	26.6
30	62.38	-	-	-		
35	54.02	-	0.007	238		
40	51.73	620	0.006	204		
50	41.15		0.055	187		
55	33.2	600	0.005	170	93.3	50
60	22.34		0.045	153		
70	12.03		0.004	136		
75	11.44	600	0.004	136	97.7	50

Conditions Initiales Phe / H2O2 - 1/8  
 Phe : 500 mg/l  
 FeCl2: 100 mg/l  
 PH : 3.5

FIG 4: essai en discontinu

$\text{Phe} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1/14$

$\text{Phe} = 500 \text{ mg/l}$   
 $\text{FeCl}_2 = 100 \text{ mg/l}$   
 $\text{PH} = 3,5$

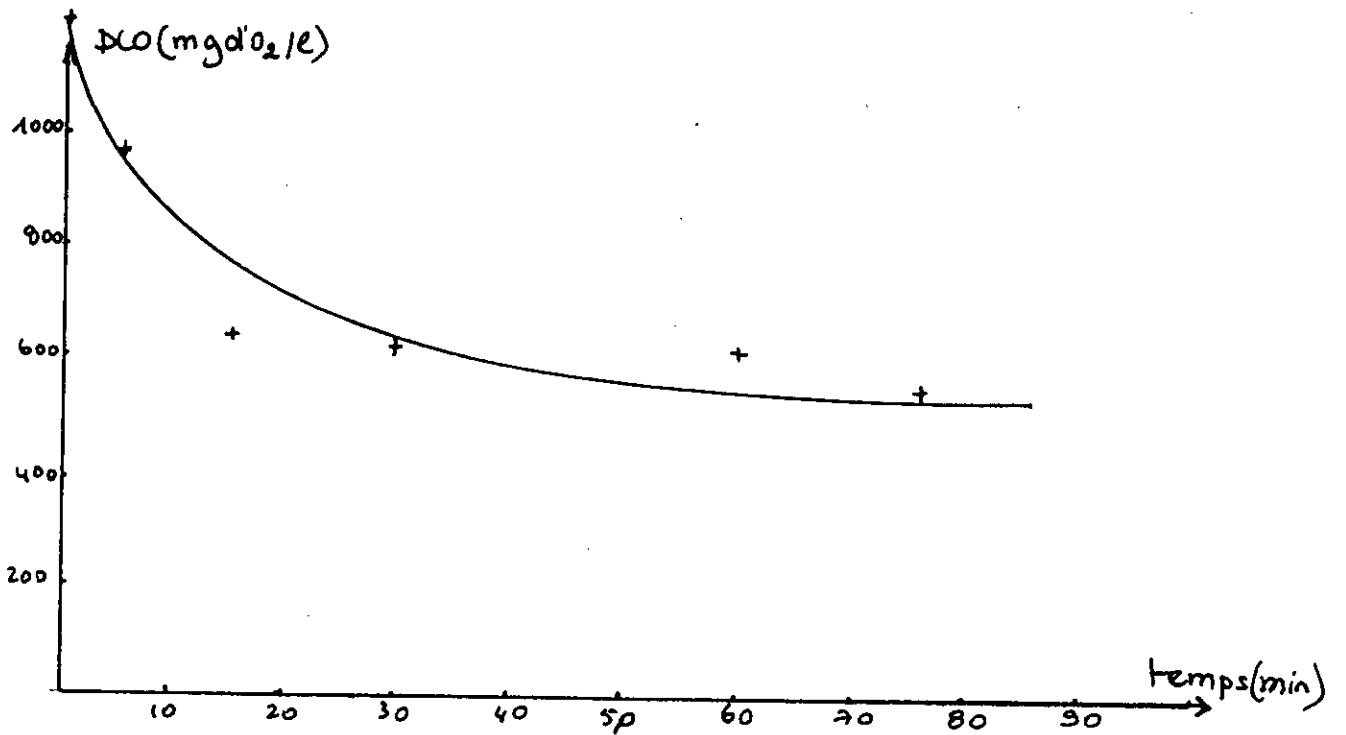
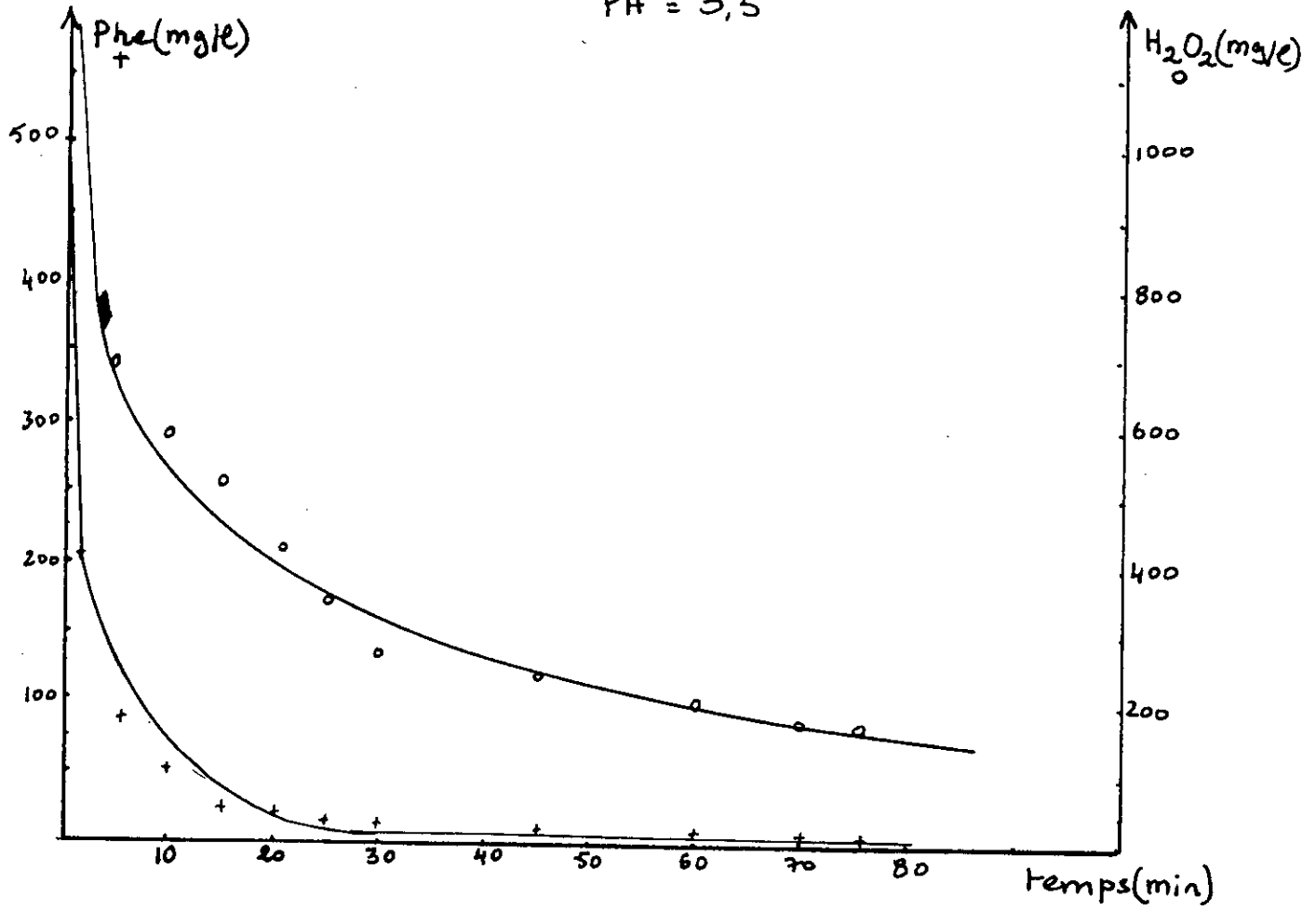




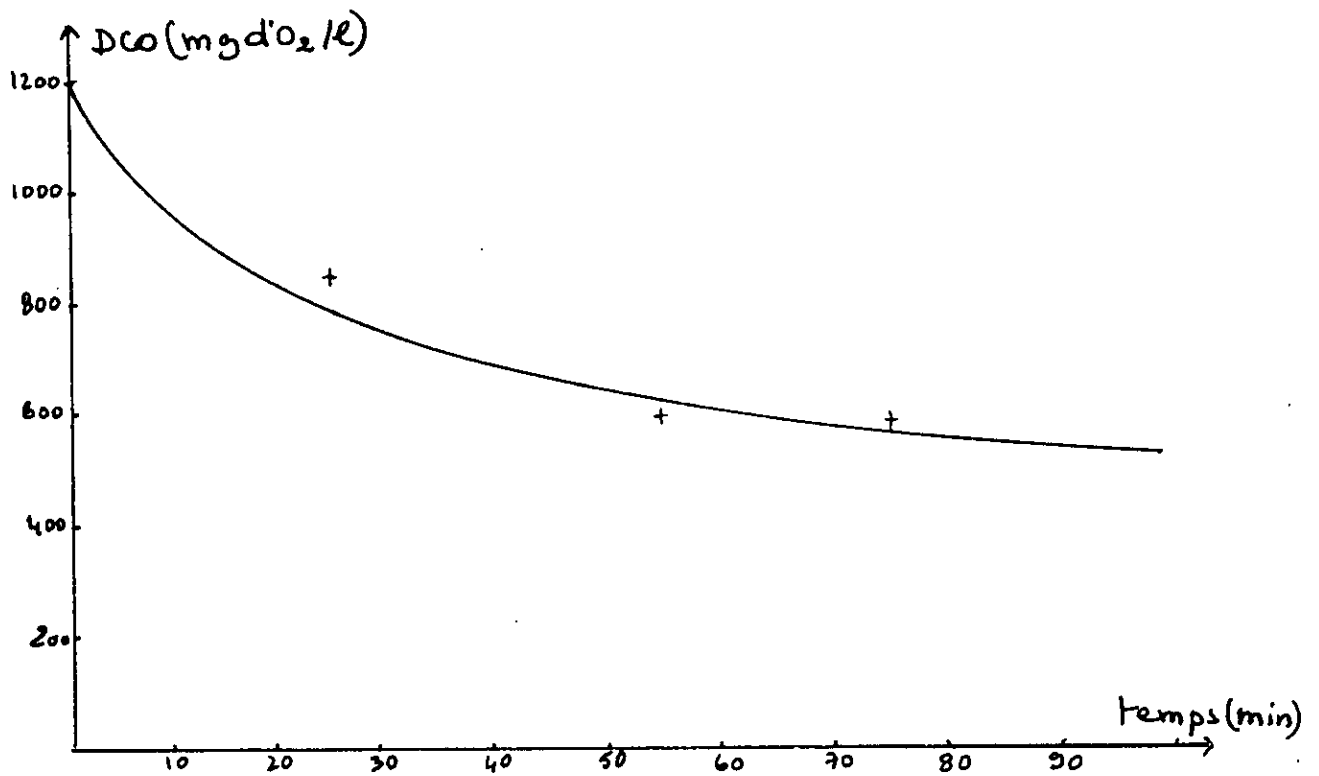
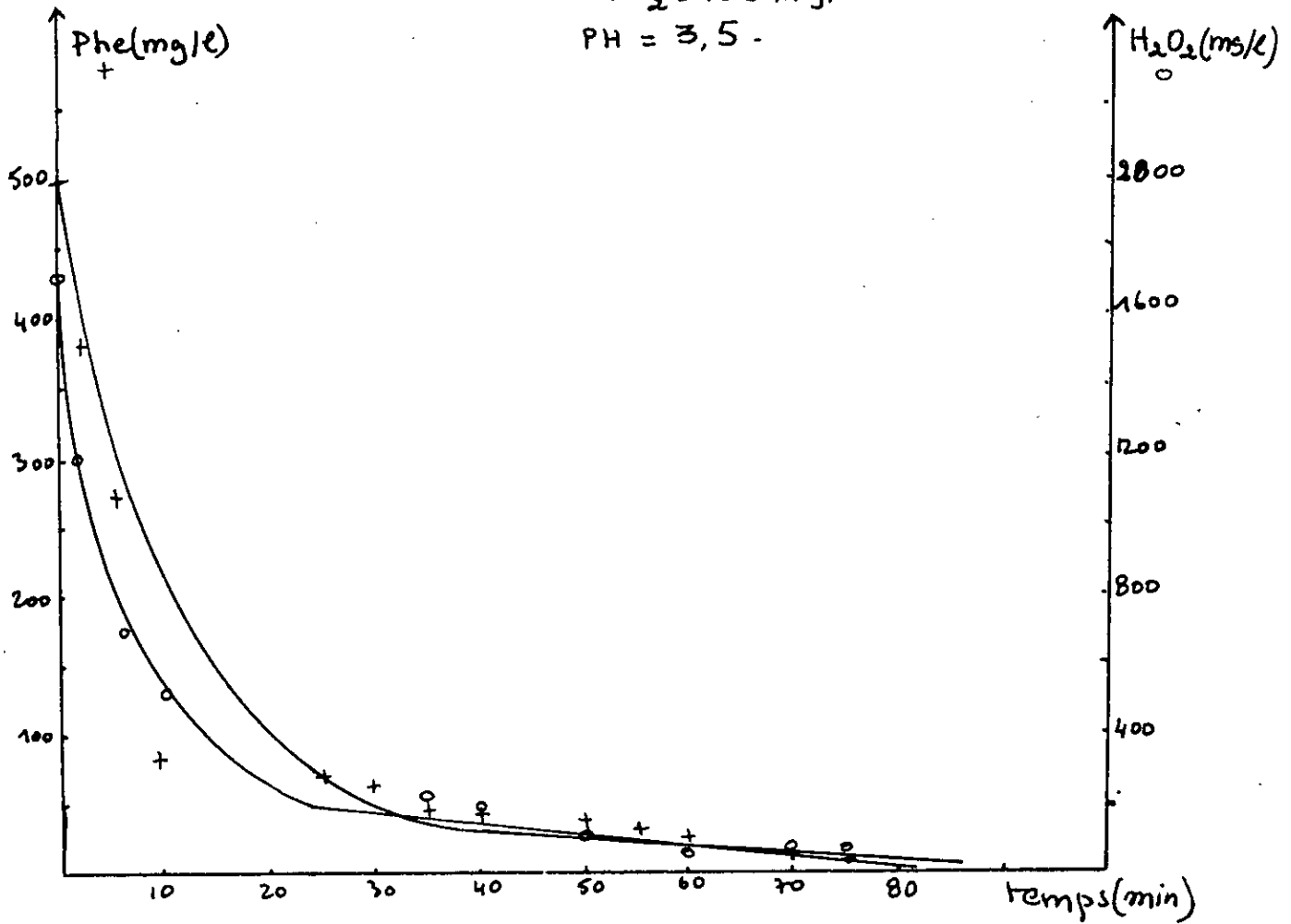
FIG 4-2: essai en discontinu

Phe / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1/8

Phe = 500 mg/l.

Fed<sub>2</sub> = 100 mg/l.

PH = 3,5.



Dans les conditions opératoires suivantes :

- Phe = 500 mg/l
- PH = 3.5
- FeCl<sub>2</sub> = 100 mg/l

et peroxyde d'hydrogène dans un rapport molaire de 1/8 avec le phénol .

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d'O <sub>2</sub> /l)	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/H <sub>2</sub> O <sub>2o</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> résiduel (mole/l)	Rp (%)	Rc (%)
0	500	1200	0.21=1/5	0.01	0	0
60	113.7	1040	0.42=2/5	0.01	77	13
155	21.7	800	0.63=3/5	0.015	95	33
215	6.85	730	0.84=4/5	0.0085	98	39
275	0	680	1=5/5	0.0075	100	43.33

Les pourcentages de dégradation du phénol sont de 100% après 4 heures de réaction avec ajout de totalité l'oxydant .

Pour la DCO nous atteignons un rendement de 43.33 % après ajout totale du peroxyde d'hydrogène .

Le phénol semble être très réactif avec le peroxyde d'hydrogène l'ajout de 2/5 de la quantité totale d'oxydant à introduire a donné un rendement d'élimination du phénol de 77% et de la DCO de 13% ce qui est relativement bon comme rendement .

#### IV-3-2-1 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR

L'augmentation de la concentration en catalyseur entraîne une accélération du processus d'élimination du phénol .

Les figures 4-3 , 4-4 et 4-5 montrent l'évolution de la DCO , du phénol et du peroxyde d'hydrogène au cours du temps pour des concentrations en catalyseur de 25-50 et 100 mg/l .

Après ajout de la quantité totale d'oxydant nous obtenons des rendements significatifs d'élimination du phénol et de la DCO .

Fe (mg/l)	100	50	25
Rp (%)	100	97	95
Rc (%)	43.33	41	31

Les rendements s d'élimination du phénol respectivement et d'élimination de la DCO augmentent avec la teneur en catalyseur .

Cependant nous constatons que les rendements obtenus avec des concentrations en catalyseur de 100 mg/l et 50 mg/l sont très proches . Il est donc préférable d'utiliser moins decatalyseur (50 mg/l) pour arriver à un bon rendement .

Tableau 4-3 Essai en semi continu

Temps (min)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' O <sub>2</sub> ) l	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Rp (%)	Rc (%)
			mol/l	mg/l		
0	500	1200	0.01	340	0	0
6	406.85					
15	299.6					
25	258.47					
35	177.92					
40	103.55	1040	0.01	340	77.26	13.3
60	113.72					
70	61.42					
90	60.92					
95	40.61					
100	31.22		0.013	442		
110	25.33					
140	22.34					
155	21.7	800	0.015	510	95.66	33.3
165	18.15					
170	16.75					
185	12.56					
200	11.93					
215	6.85	730	0.085	290	98.6	
240		680	0.016	545	99	43.3
245						
260						
275	-					

Conditions Initiales Phe : 500 mg/l  
 FeCl<sub>2</sub>: 100 mg/l  
 PH : 3.5

Tableau 4-4 Essai en semi continu

Temps (min)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' O <sub>2</sub> ) l	H2O2		Rp (%)	Rc (%)
			mol/l	mg/l		
0	500.00	1200	0.010	340		
5	421.5		0.009	306		
10	396.5		0.008	272		
15	301.7		0.007	238		
30	277.52		0.003	102		
40	103.1	1010	0.013	442	77.28	15.8
45	113.6		0.009	306		
50	100.3		0.008	272		
60	93.3		0.007	238		
70	103.6		0.005	170		
75	70.2	840	0.014	476	87.45	30.00
90	64.3		0.011	374		
100	62.71		0.009	306		
105	58.13		0.007	238		
110	43.26	800	0.016	544	92.45	33.33
120	40.32		0.012	408		
135	39.16		0.010	340		
140	37.71		0.009	306		
150	22.36	700	0.019	646	79.07	41.66
165	20.11		0.015	510		
170	18.86		0.009	306		
180	14.62		0.008	272		

Conditions Initiales Phe : 500 mg/l  
 FeCl<sub>2</sub>: 50 mg/l  
 PH : 3.5

Tableau 4-5 Essai en semi continu

Temps (min)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' $\frac{O_2}{l}$ )	H2O2		Rp (%)	Rc (%)
			mol/l	mg/l		
0	500.00	1200	0.010	340		
5	445		0.009	306		
10	403.12		.0085	289		
15	351.7		0.008	272		
30	266.9		0.005	170		
40	250.13	1080	0.009	306	61.02	10
45	194.9					
50	201.06					
60	151.2					
70	109.6					
75	119.1	980	0.017	578	76.18	18.33
90	101.05		0.015	510		
100	76.6		0.01	340		
105			0.008	272		
110	64.83	890	0.019	646	91.54	25.83
120	51.9		0.015	510		
135	42.3		0.010	340		
140			0.009	306		
150	44.5	820	0.020	680	95.03	33.66
165	32.1		0.016	544		
170	25.02		0.01	340		
180	24.81		0.009	906		

Conditions Initiales Phe : 500 mg/l  
 FeCl<sub>2</sub>: 25 mg/l  
 PH : 3.5

FIG 4-3: essai en semi continu

Phe / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1/8

Phe = 500 mg/l

Fed<sub>2</sub> = 100 mg/l

PH = 3,5

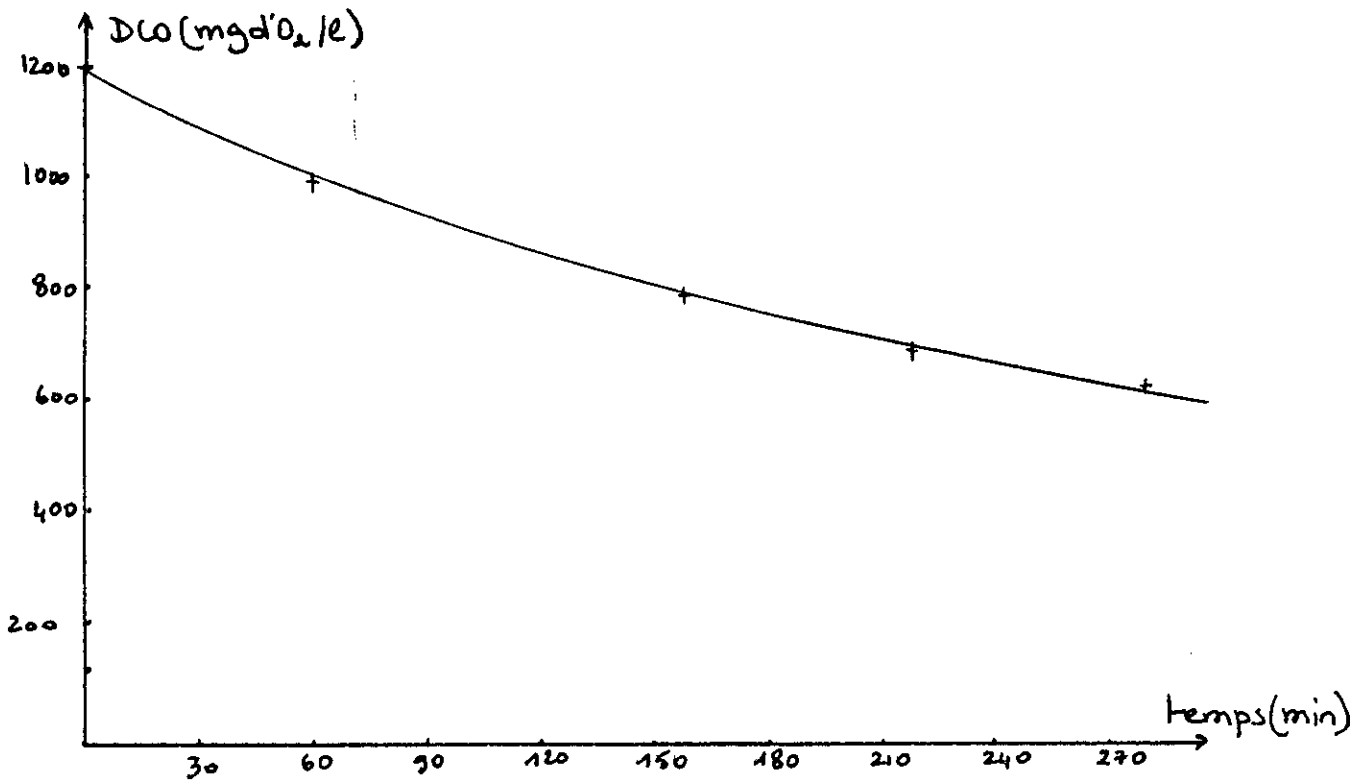
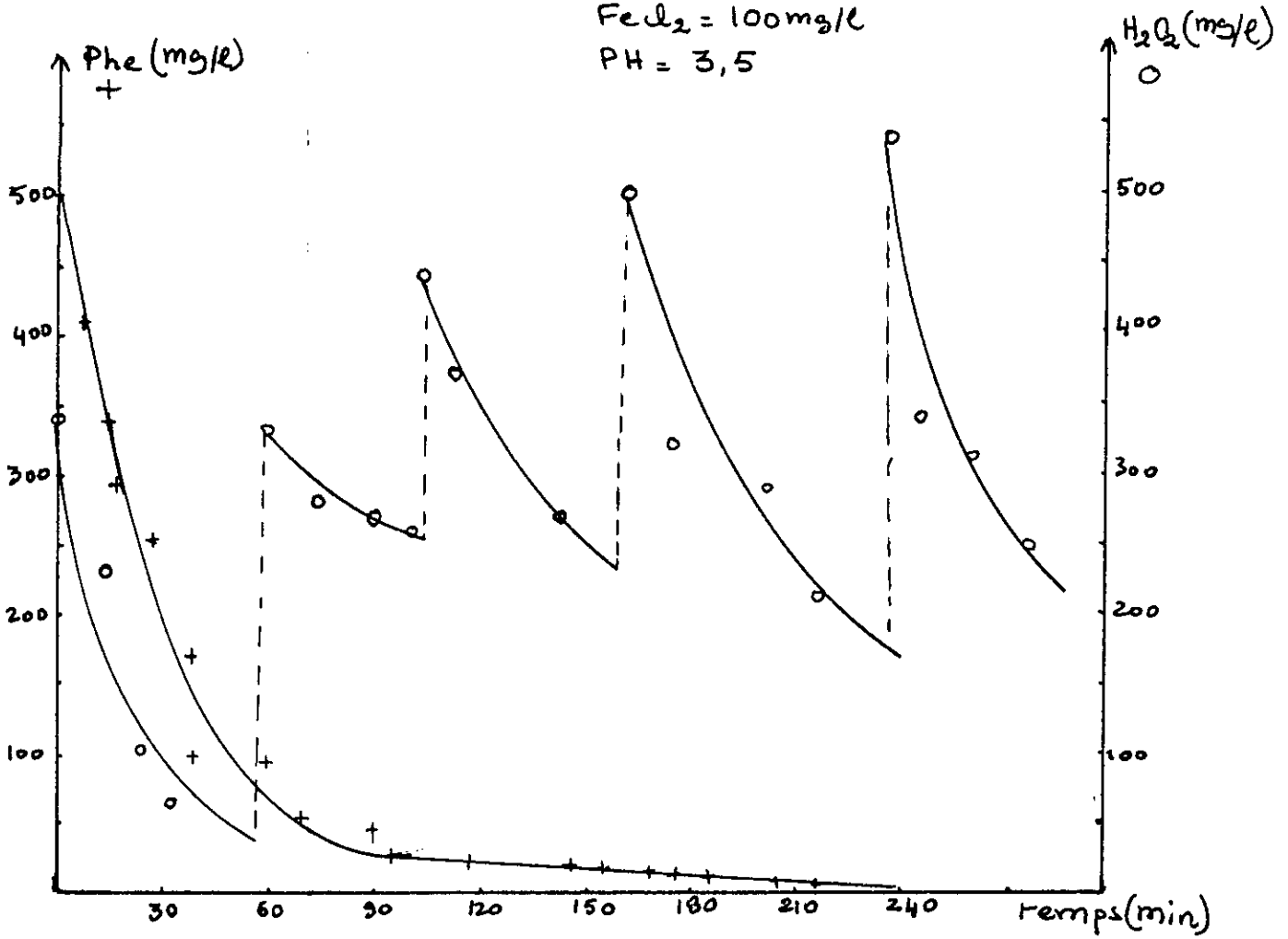


FIG 4-4 : essai en semi continu

Influence du catalyseur

Phe : 500mg/l

FeCl<sub>2</sub> : 50 mg/l

PH : 3,5

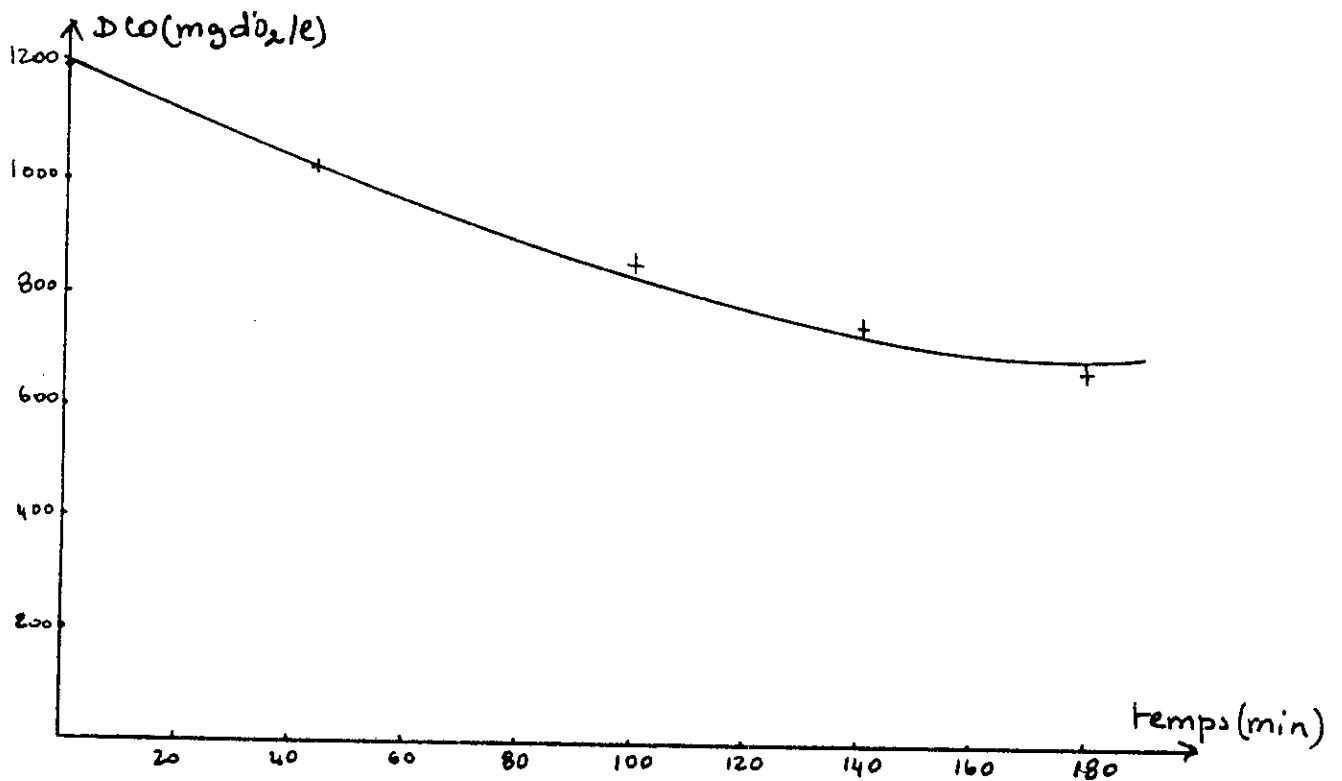
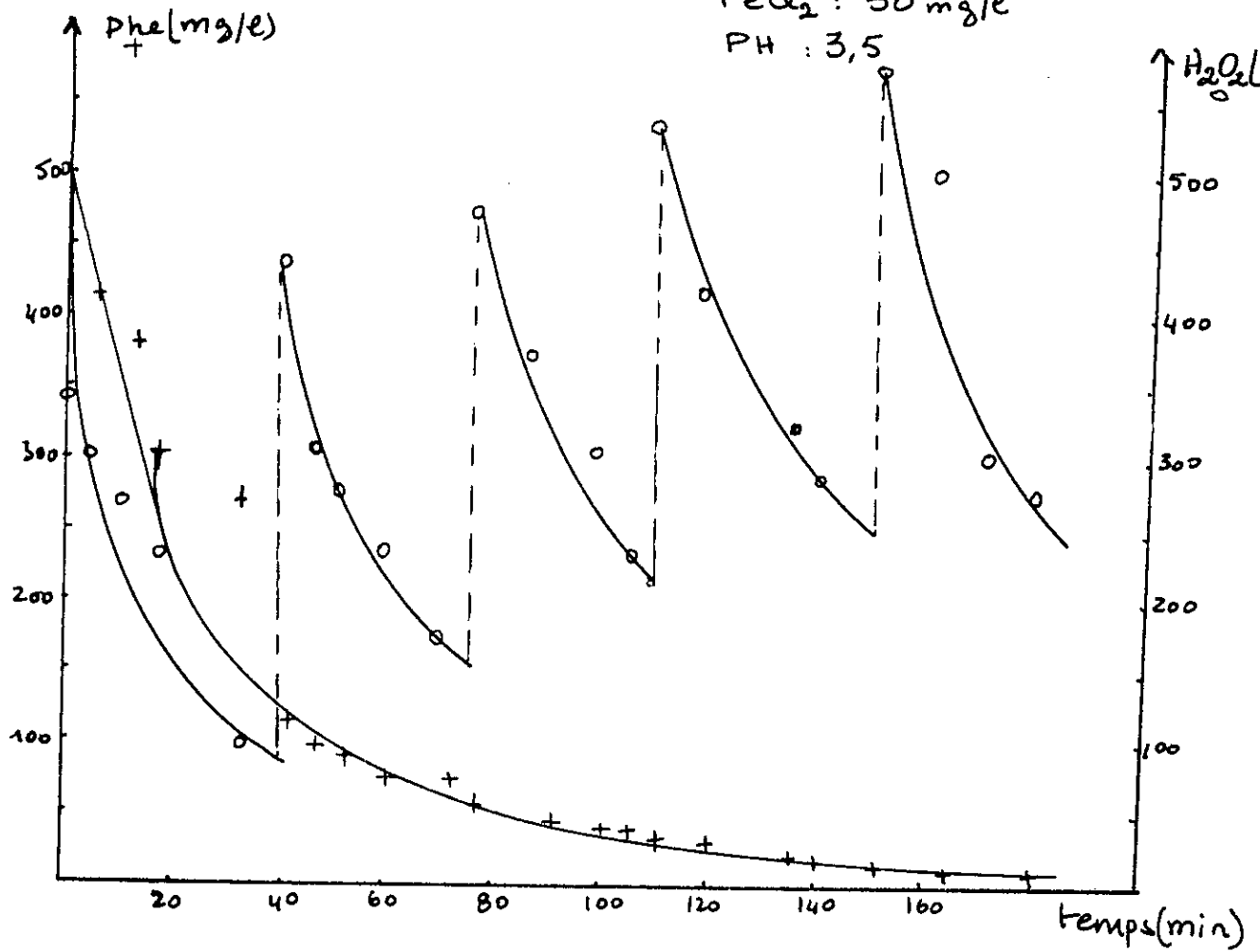


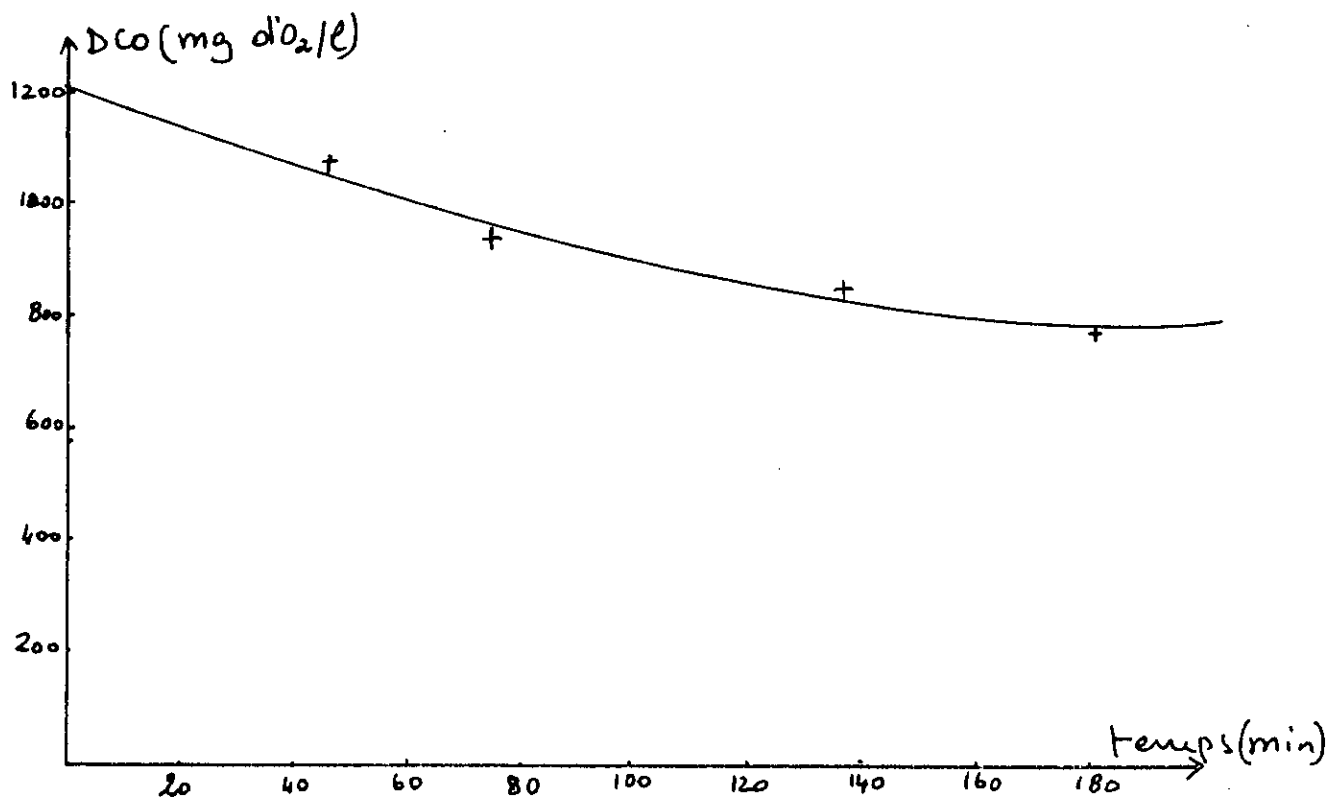
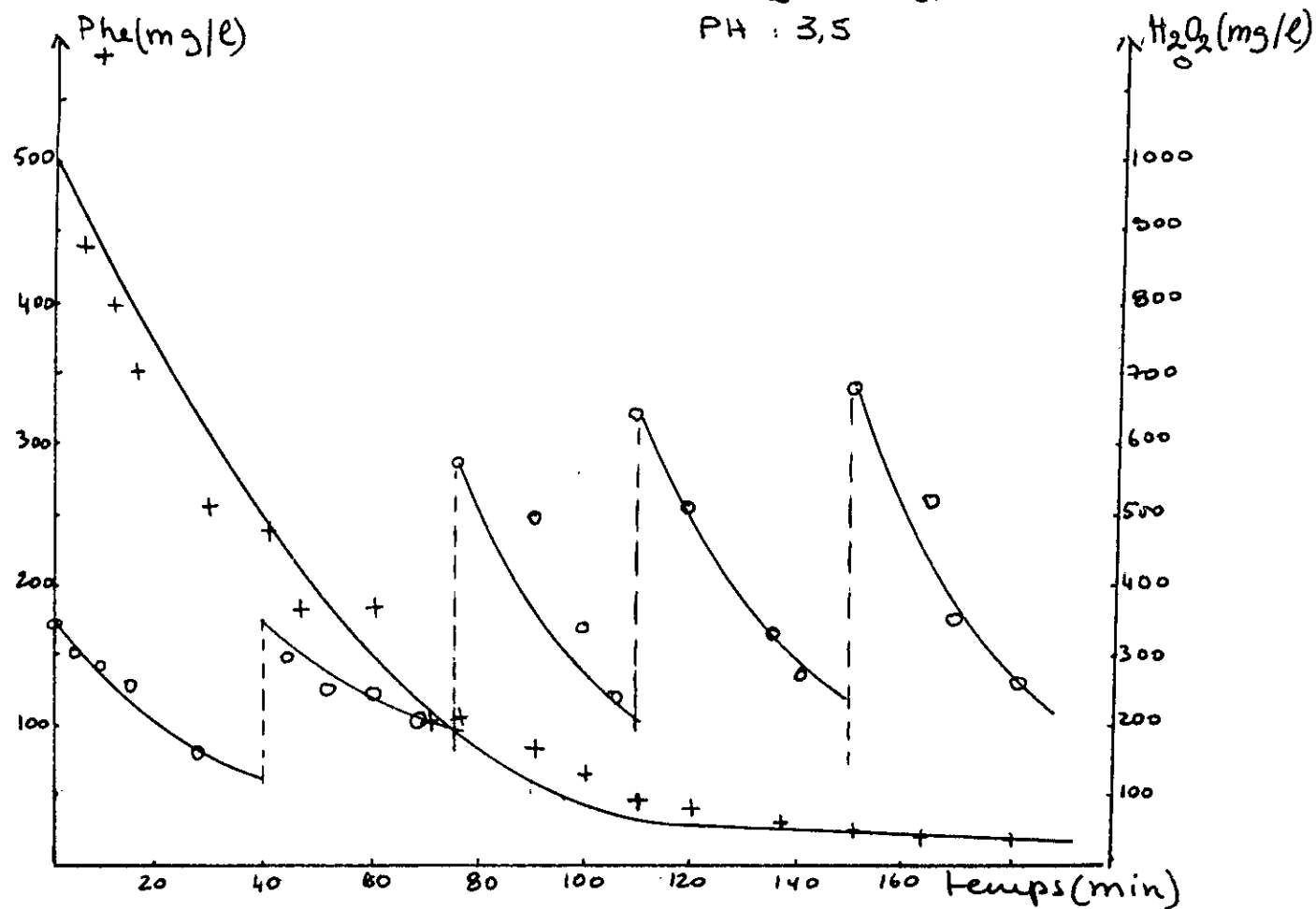
FIG 4-5 essai en semi continu

Influence du catalyseur

Phe: 500mg/l

FeCl<sub>2</sub>: 25 mg/l

PH: 3,5





## IV-3-2-2 INFLUENCE DU PH

Nous avons réalisé cette étude à 3 PH différents 2, 3.5 et 5.

Les conditions opératoires utilisées sont :

- Phe : 500 mg/l
- Phe /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1/8
- FeCl<sub>2</sub> = 50 mg/l

Les résultats obtenus confirment ceux obtenus auparavant par Eisenhaier. Le PH optimum se situe entre 3 et 4.

Nous avons en effet constaté que les rendements relatifs à l'élimination du phénol et de la DCO sont beaucoup plus faibles que ceux à 3.5.

PH	2	3.5	5
Rc(%)	31.6	41	23.3
Rp(%)	96	97	93.9

Les rendements de dépollution à PH 2 sont plus élevés que ceux à PH 5.

En effet à PH tendant vers un PH basique l'ion ferreux s'oxyde en ion ferrique qui précipite sous forme d'hydroxyde ferrique au lieu d'agir sur le pyrocatechol pour former l'o-quinoléine responsable de la coloration noire.

Nous avons en effet constater qu'à PH basique >7 la coloration noire s'estompé pour donner un jaune pâle couleur de l'ion ferrique.

Ainsi la péripitation des catalyseurs entraine l'arrêt de la réaction.

Et les PH optimums doivent être entre 3 à 4.

## IV-3-2-3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PHENOL

Dans les mêmes conditions jugées optimales nous avons étudié la cinétique d'élimination du phénol par le peroxyde d'hydrogène pour une concentration de 1000 mg/l en phénol.

Les conditions opératoires sont donc :

- PH = 3.5
- Phe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1/8
- FeCl<sub>2</sub> = 100 mg/l

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 4-8.

La figure 4-8 montre l'évolution de la DCO, du phénol et du peroxyde d'hydrogène au cours du temps.

Tableau 4-6 Essai en semi continu

Temps (min)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' O <sub>2</sub> ) l	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Rp (%)	Rc (%)
			mol/l	mg/l		
0	500.00	1200	0.010	340		
5	449.2		0.009	306		
10	423.31		0.008	272		
20	404.15		0.006	204		
30	352.1		0.004	136		
50	254.7	1120	0.014	476	49.06	6.66
65	251.01		0.009	306		
75	230.9	1010	0.015	510	55.08	15.83
85			0.011	374		
95	152.3		0.009	306		
100	224.6		0.007	238		
120	102.1	900	0.017	578	89.74	25
135	76.06		0.010	340		
140	51.3		0.009	306		
145		820	0.020	680	95.84	31.66
155	25.73		0.015	510		
170	20.76		0.009	306		

Conditions Initiales Phe : 500 mg/l  
 FeCl<sub>2</sub>: 50 mg/l  
 PH : 2

Tableau 4-7 Essai en semi continu

Temps (min)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' O <sub>2</sub> ) l	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Rp (%)	Rc (%)
			mol/l	mg/l		
0	500.00	1200	0.010	340		
10	449.15		0.009	306		
20	425.01		0.007	238		
30	359.74		0.005	170		
50	349.15	1120	0.015	510	30.17	6.66
65	334.32		.0095	323		
75	180.63	1075	0.017	578	63.87	10.41
85	124.15		0.013	442		
95	125.85		0.008	272		
100	86.02		0.007	238		
120	78.39	1040	0.021	714	84.32	13.33
135	60.17		0.012	408		
140	47.64		0.009	306		
145	30.1	920	0.022	748	93.98	23.33
155	27.33		0.012	510		
170	24.58		0.090	306		

Conditions Initiales . Phe : 500 mg/l  
 FeCl<sub>2</sub>: 50 mg/l  
 PH : 5

FIG 4-6 essai en semi continu

Influence du PH

Phe: 500 mg/l  
 $FeCl_2$ : 50 mg/l  
 PH: 2

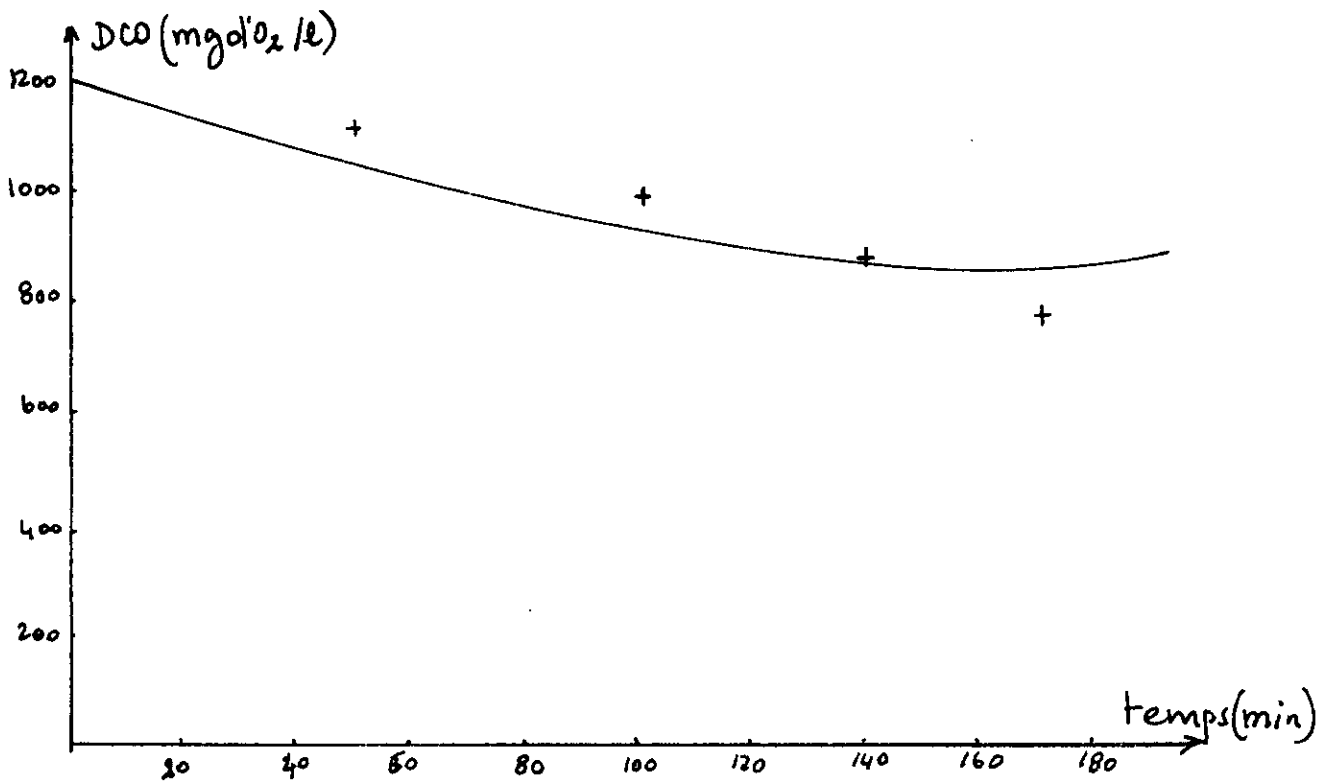
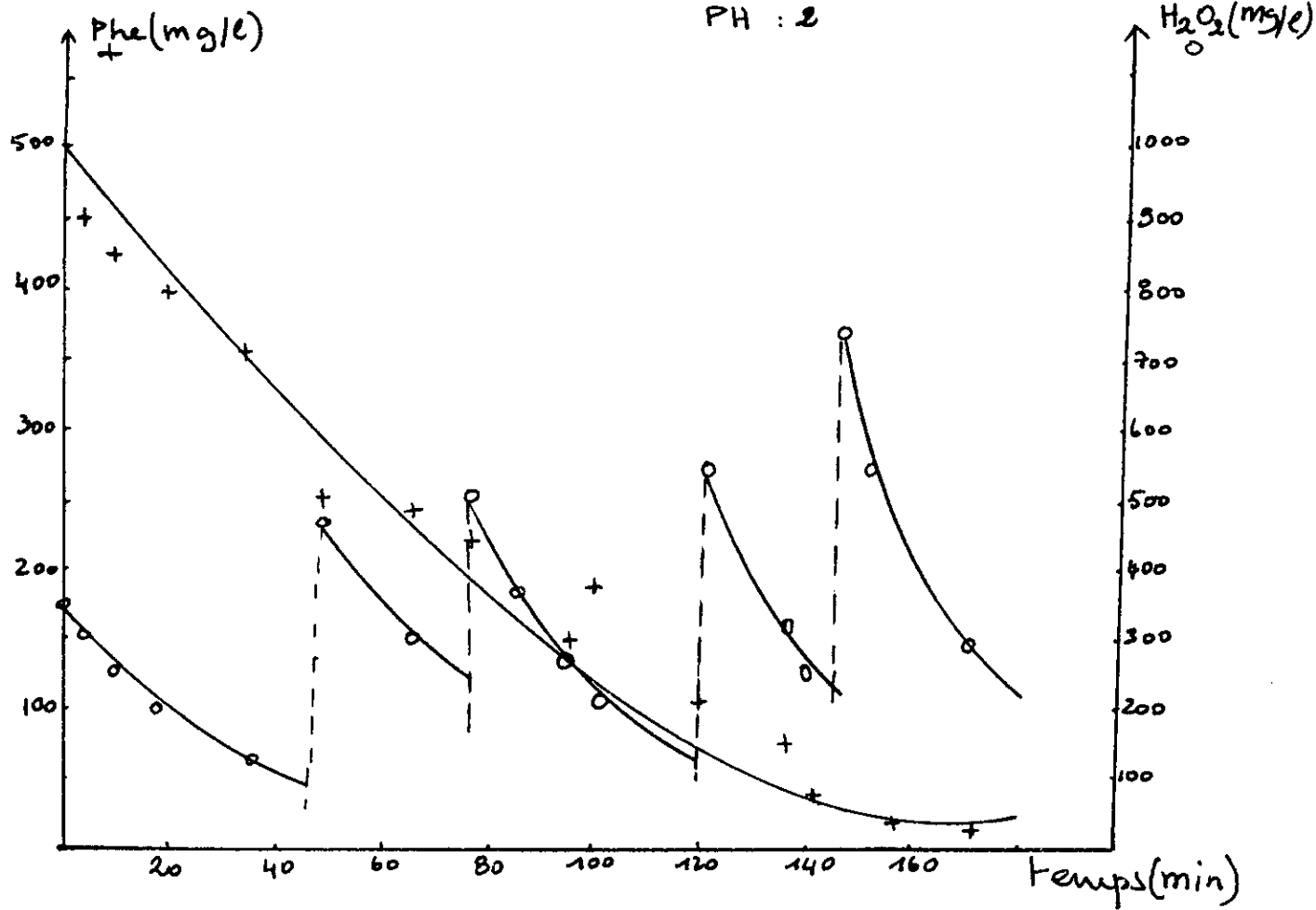


FIG 4-7 essai en semi continu

Influence du PH

Phe : 500 mg/l  
 $FeCl_2$  : 50 mg/l  
 PH : 5

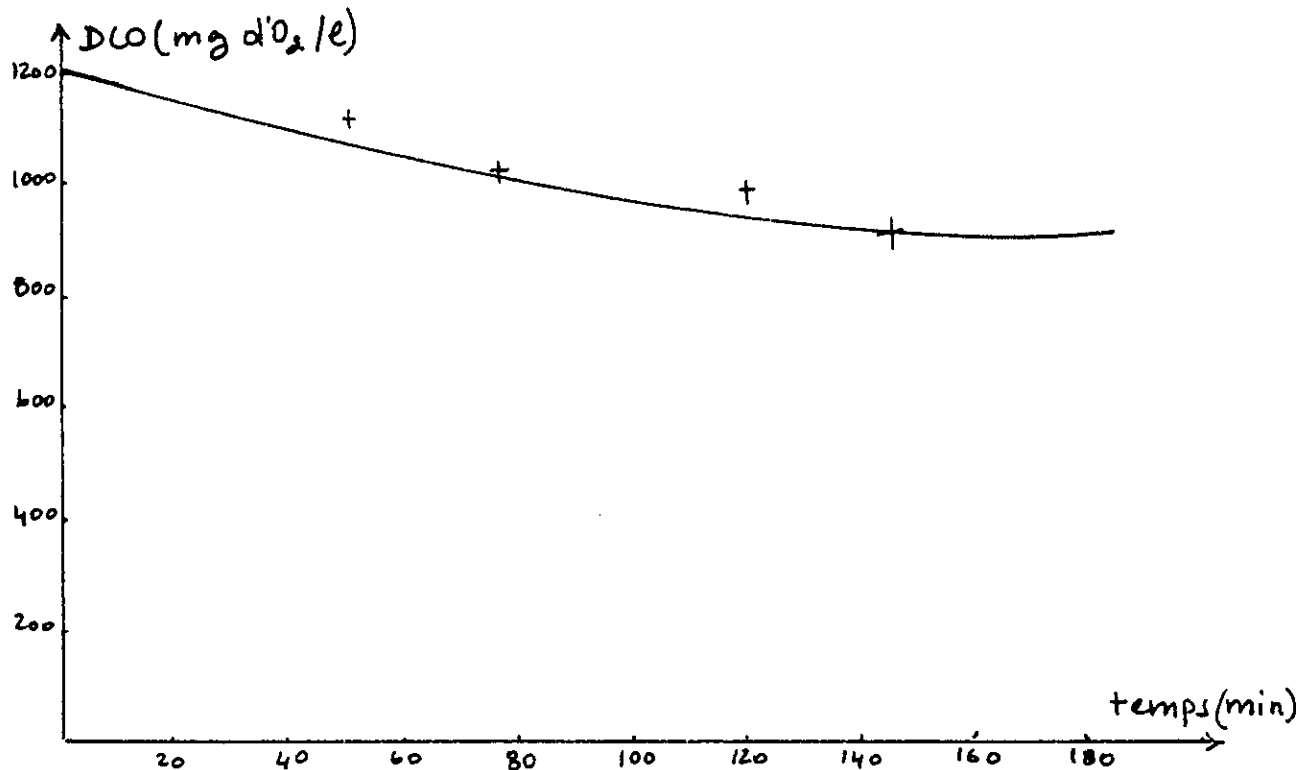
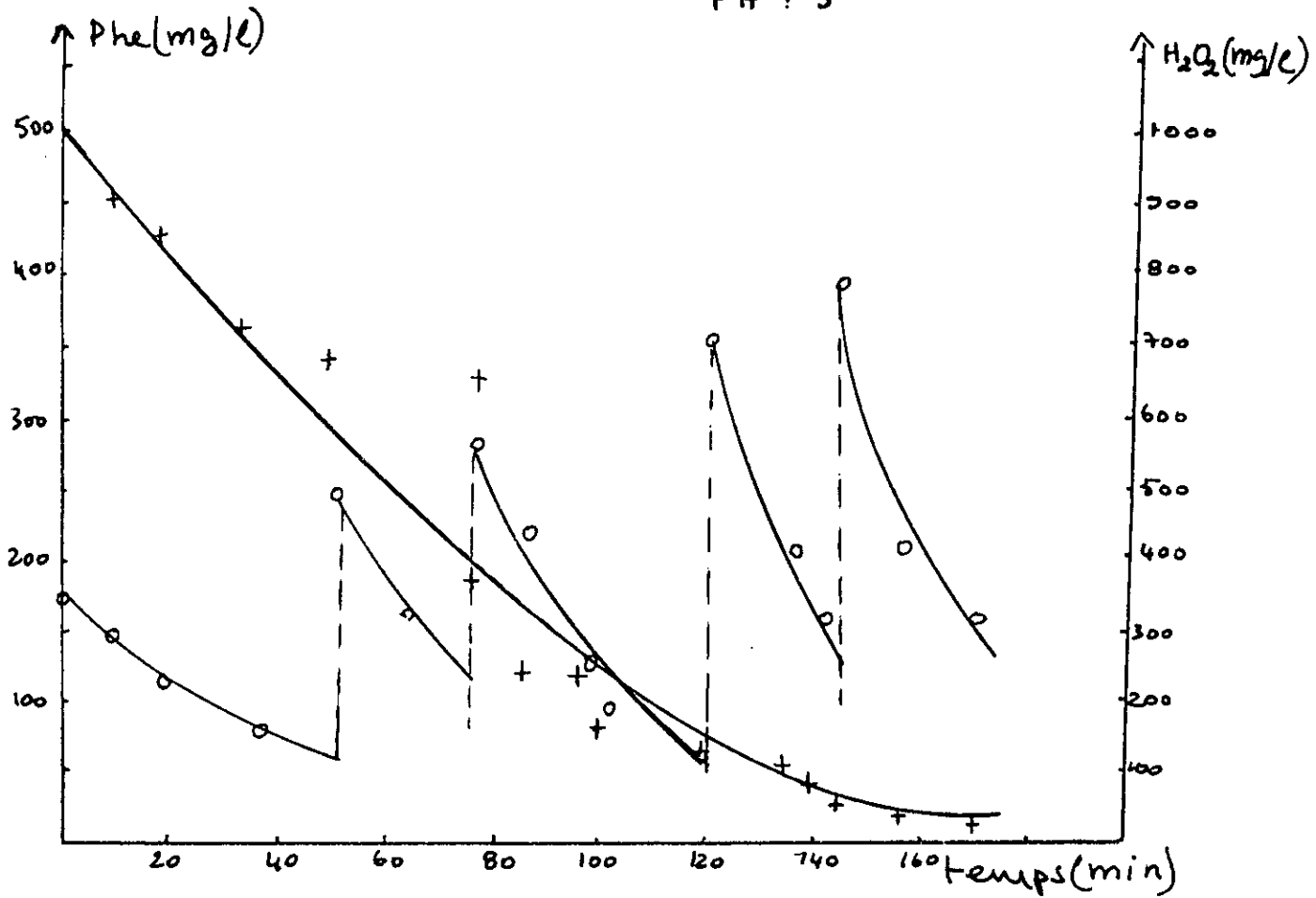


Tableau 4-8 Essai en semi continu

Temps (min)	Phe (mg/l)	DCO (mg d' O <sub>2</sub> ) l	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Rp (%)	Rc (%)
			mol/l	mg/l		
0	1000.0	2400	0.015	510		
10	919.5		0.011	374		
20	752.6		0.007	238		
35	564.41		0.002	68		
50	529.66	1600	0.021	714	74.03	33.33
65	511.02		0.07	238		
75	504.24	1400	.0235	799	49.57	41.66
85	327.12		0.013	442		
95	315.25		0.003	102		
100	222.88		0.001	34		
120	220.34	1200	0.024	816	77.96	50
135	183.05		0.007	238		
140	150.21		0.003	102		
145	100.32	1120	0.024	816	89.96	53.33
155	68.43		0.009	306		
170	65.22		0.003	102		

Conditions Initiales Phe :1000 mg/l  
 FeCl<sub>2</sub>:100 mg/l  
 PH : 3.5

76-

-82-

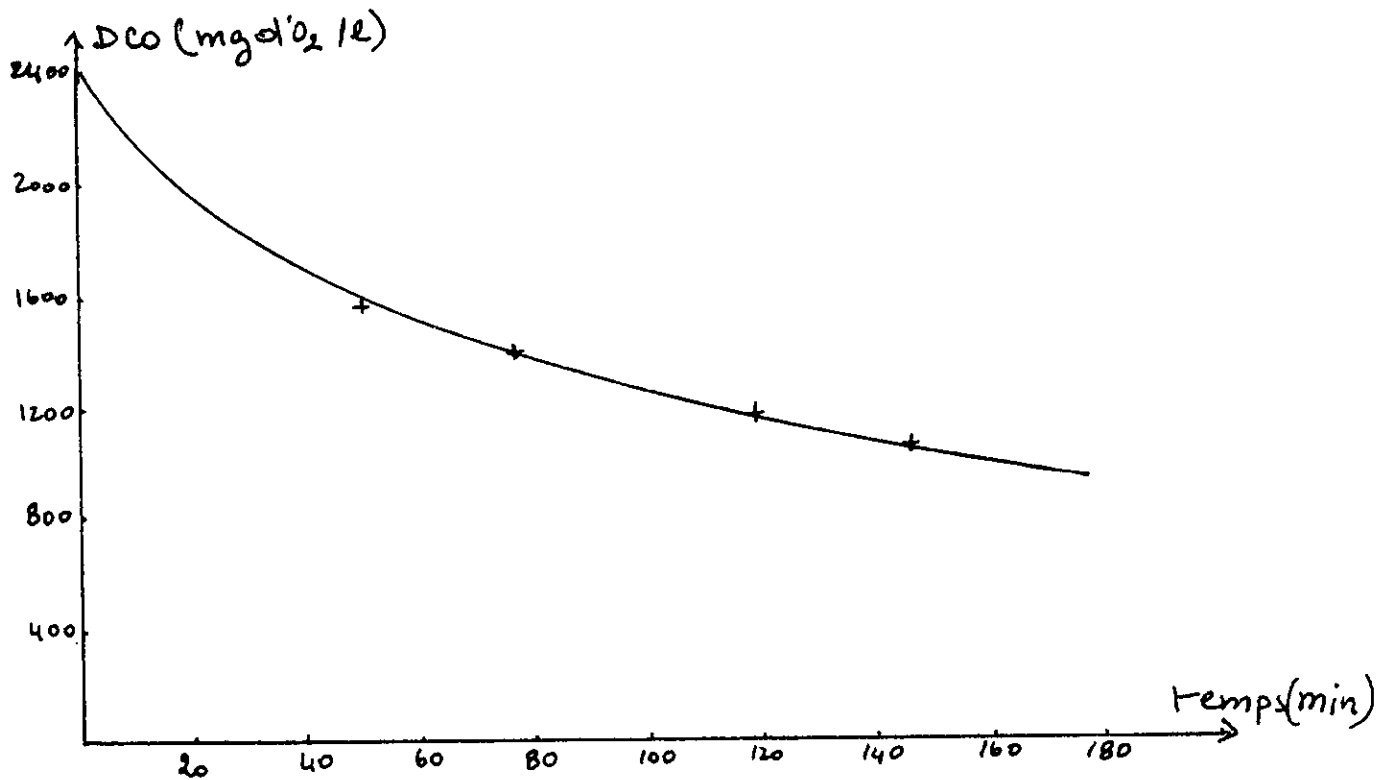
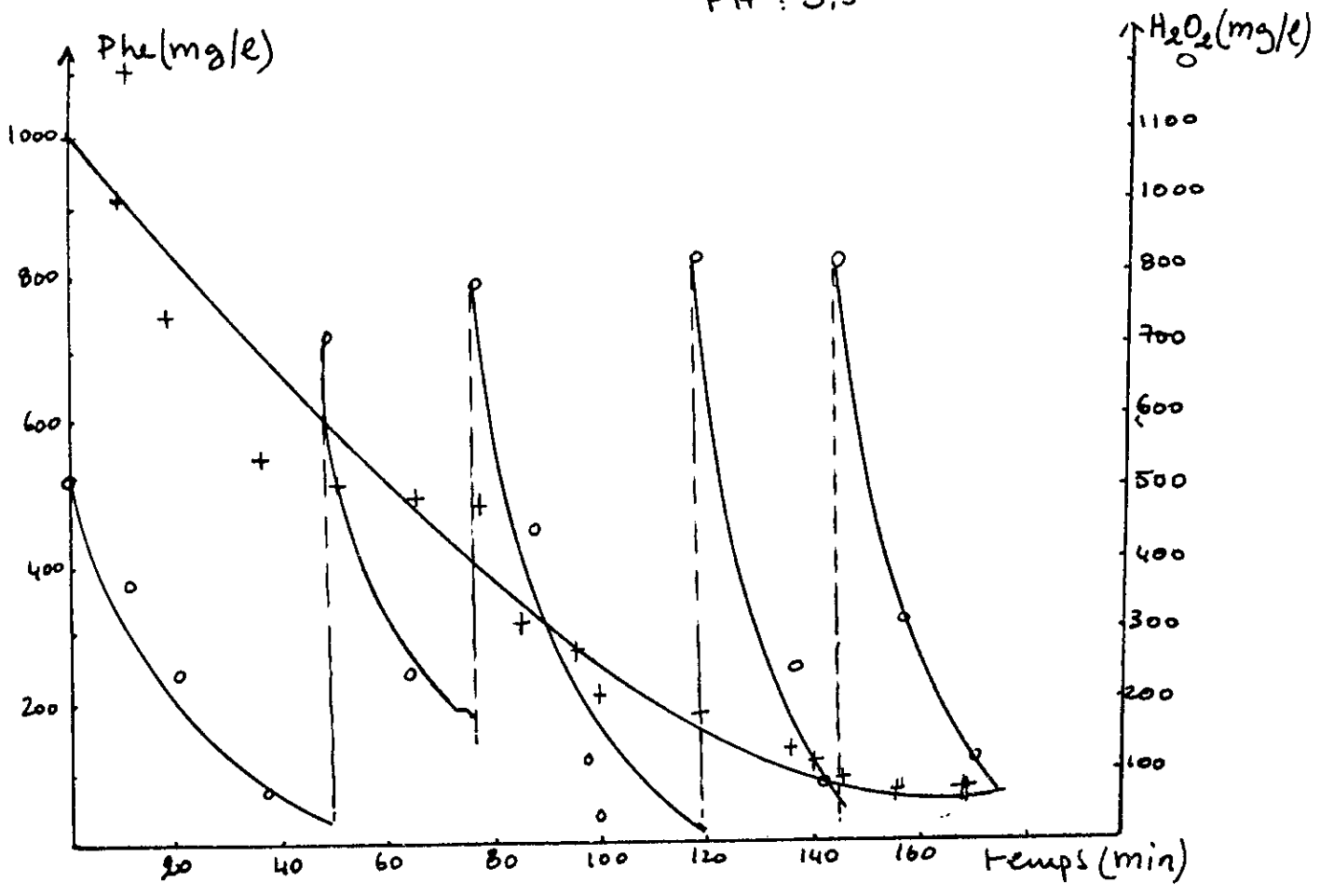
FIG 4-8 essai en semi continu

Influence de la teneur

Phe : 1000 mg/l

FeCl<sub>2</sub> : 100 mg/l

PH : 3,5



Les memes rendements de dépollution sont donc obtenus :

essai	500 mg/l	1000 mg/l
Rp	97	93.5
Rc	41	53 %

Cette methode est donc applicable meme pour l'élimination des teneurs élevées en phénol .

#### IV-4 CONCLUSION

Cette série de manipulation nous a permis de constater que l'action du peroxyde d'hydrogène aux conditions normales de température et de pression ,est très efficace pour l'élimination du phénol .

Les autres produits de dégradation sont plus difficilement oxydés ,par manque de moyens nous n'avons pas pu identifier ces produits .

Cependant ,la coloration noire intense du mélange réactionnel montre la présence de l'o-quinoléine deuxième produit de dégradation du phénol .

ainsi,cette méthode ne peut etre envisagée toute seule,elle nécessite en effet un second traitement des produits de dégradation du phénol .



## CHAPITRE 4

ETUDE EXPERIMENTALE DE

L'ELIMINATION CHIMIQUE

DU PHENOL

COMBINAISON ENTRE LES TRAITEMENTS  
CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE

## V-1 INTRODUCTION

Dans ce travail, nous nous proposons de traiter les phénols par la combinaison des deux procédés :

- Chimique par oxydation catalytique par  $H_2O_2$ .
- Biologique par boues activées.

Pour cela nous avons réalisé trois différents essais.

Essai 1 : La dégradation biologique de 500 mg/l de phénol en réacteur discontinu par faune commune des boues activées.

Essai 2 : L'élimination de 50% du phénol introduit initialement par le peroxyde d'hydrogène, l'effluent obtenu est ensuite traité par voie biologique.

Essai 3 : L'élimination complète du phénol suivie par un traitement biologique.

## V-2 MATERIEL ET METHODE

Les trois essais sont effectués dans le même dispositif expérimental cité précédemment pour chaque type de traitement.

Après ensemencement des différents milieux de culture pour les trois types d'effluent, par les boues biologiques de la station d'épuration de BARAKI, nous prélevons et analysons plusieurs échantillons d'eau, journalièrement.

## V-3 RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats obtenus sont répertoriés dans les tableaux 4-9, 4-10 et 4-11. La figure 4-9 montre l'évolution de la DCO pendant 73 heures de traitement pour chaque essai.

Le tableau ci-dessous résume l'évolution du rendement de déphénolisation et d'élimination pour les trois essais.

Temps h	%	Essai 1	Essai 2	Essai 3
0	Rc	0	6.7	53.3
	Rp	0	54.6	96
22	Rc	23.3	20	60
	Rp	57.8	59.9	100
45	Rc	60	38	83.3
	Rp	96	64.4	100
73	Rc	81.6	53.3	90
	Rp	100	99	100

Tableau 4-9 Traitement biologique sans pretraitement  
PheO= 500 mg/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d'O <sub>2</sub> ) 1	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/l)	MVS (g/l)	Rp (%)	Rc (%)
0	500	1200	7.3	24.3	6.8	1.09	0	0
1	466.10							
2	462.54							
3	455.50							
4	480.50							
22	275.60	920	7.1	23.2	6	1.38	57.8	23.33
24	250.2							
26								
45	177.75	480	7	24.1	6.2	1.52	96	60
48	160.8							
71	57.2	220	7	23.9	6.3	1.73	100	81.6
73	36.0							

Traitement biologique avec 50% de pretraitement

Tableau 4-10 PheO= 227.8 mg/l

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d'O <sub>2</sub> ) 1	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/l)	MVS (g/l)	Rp (%)	Rc (%)
0	227.80	1120	7.3	24	6	1.00	54.6	6.7
1	222.00							
2	231.00							
3	216.74							
4	220.30							
22	200.42	960	7.2	23.1	6.1	1.32	59.9	20
24	197.30							
26	186.60							
45	178.16	740	7.2	24	6.1	1.4	64.4	38
48	172.03							
71	6.14	560	7.1	24.9	6.1	1.7	99	53.33
73	5.9							

ET

Traitement biologique apres 100% de pretraitement

Tableau 4-11 Phe0= 20.55 mg/l ,

Temps (h)	Phe (mg/l)	DCO (mg d'O <sub>2</sub> ) 1	PH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/l)	MVS (g/l)	Rp (%)	Rc (%)
0	20.55	880	7.5	24.9	6	1.00	96.0	53.3
1	16.52							
2	0							
3	0							
4	0							
22	0	480	7.3	23.1	6.1	1.74	100	60
24	0							
26	0							
45	0	200	7.4	24.0	6	2.03	100	83.3
48	0							
71	0	120	7.2	24	6.3	2.5	100	90.0
73	0							

-88-

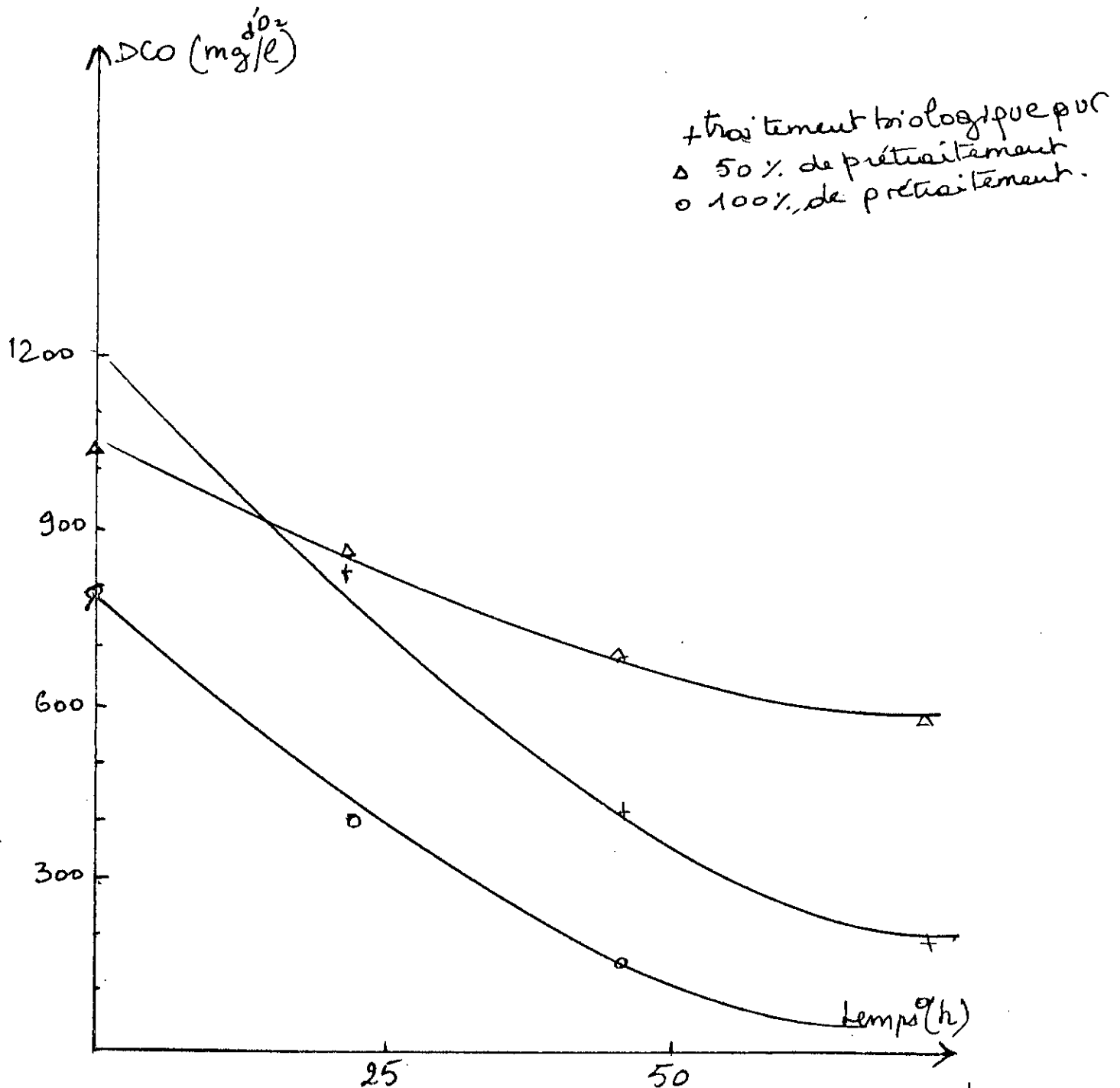


FIG: 4-9 : évolution de la DCO au cours du traitement biologique -  
 - Pour deux types d'effluents -

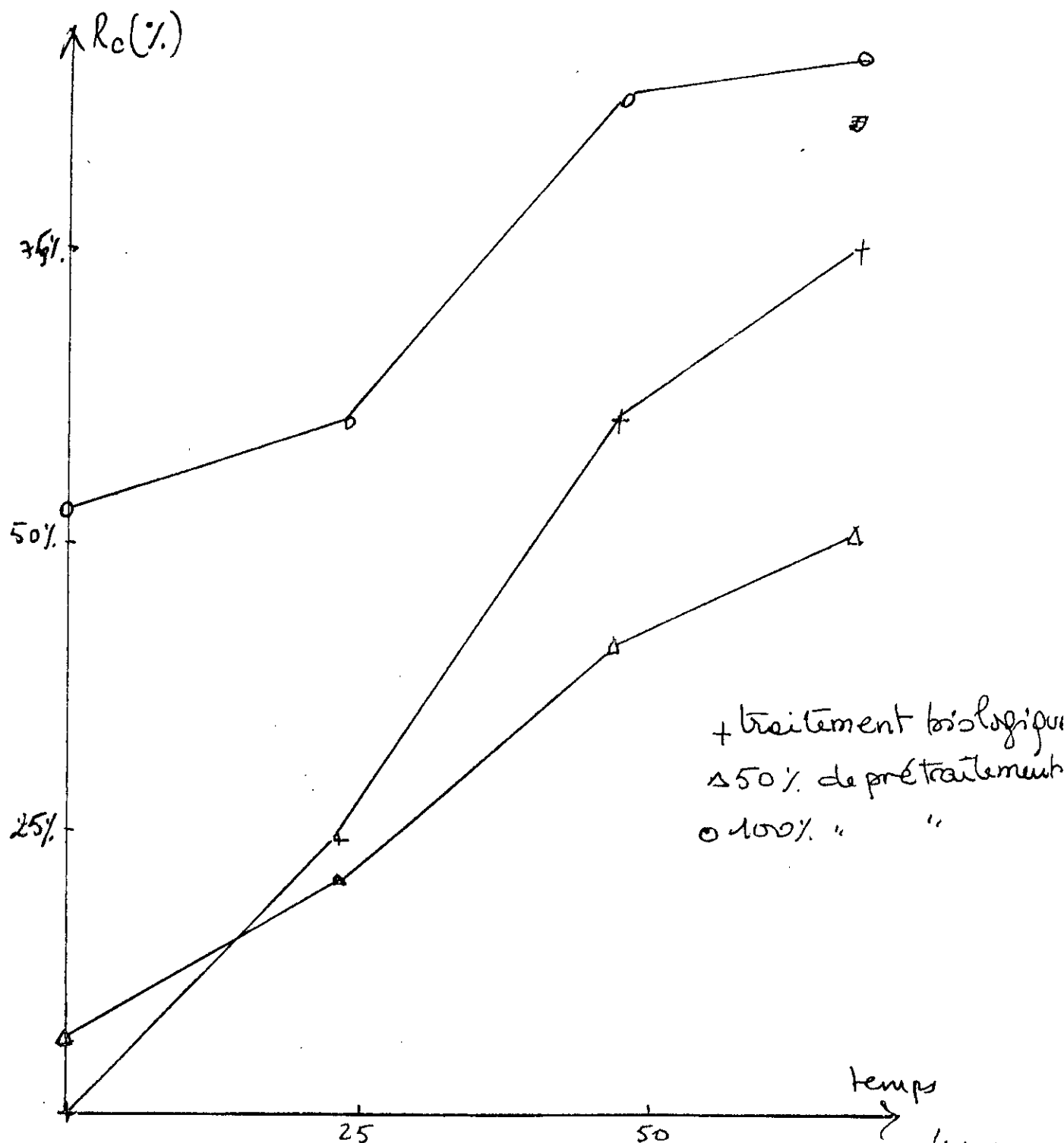


Fig 4-10: Evolution du rendement d'élimination de LaDCO.

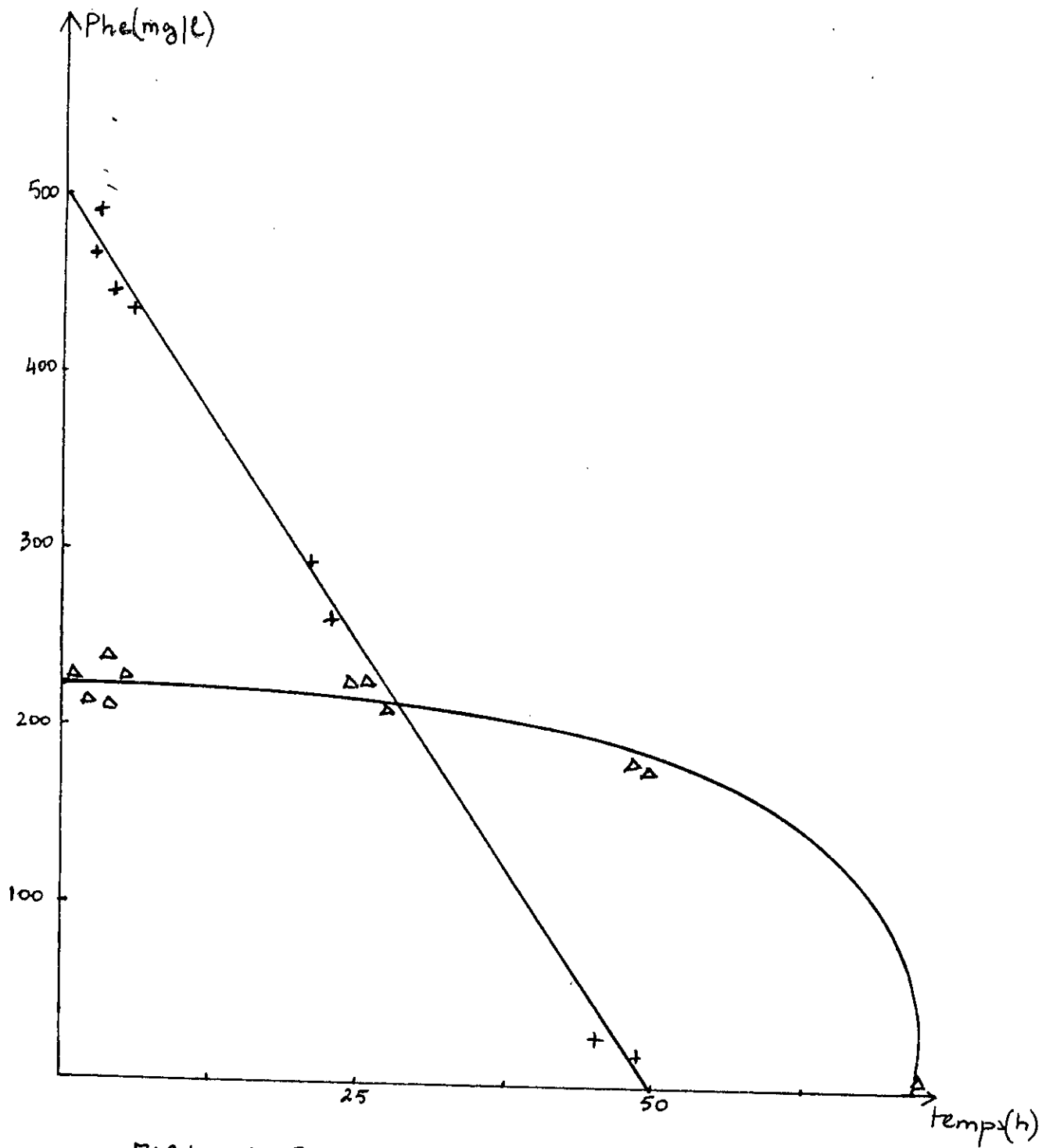


FIG 4-11: Evolution du Phénol au cours du traitement biologique

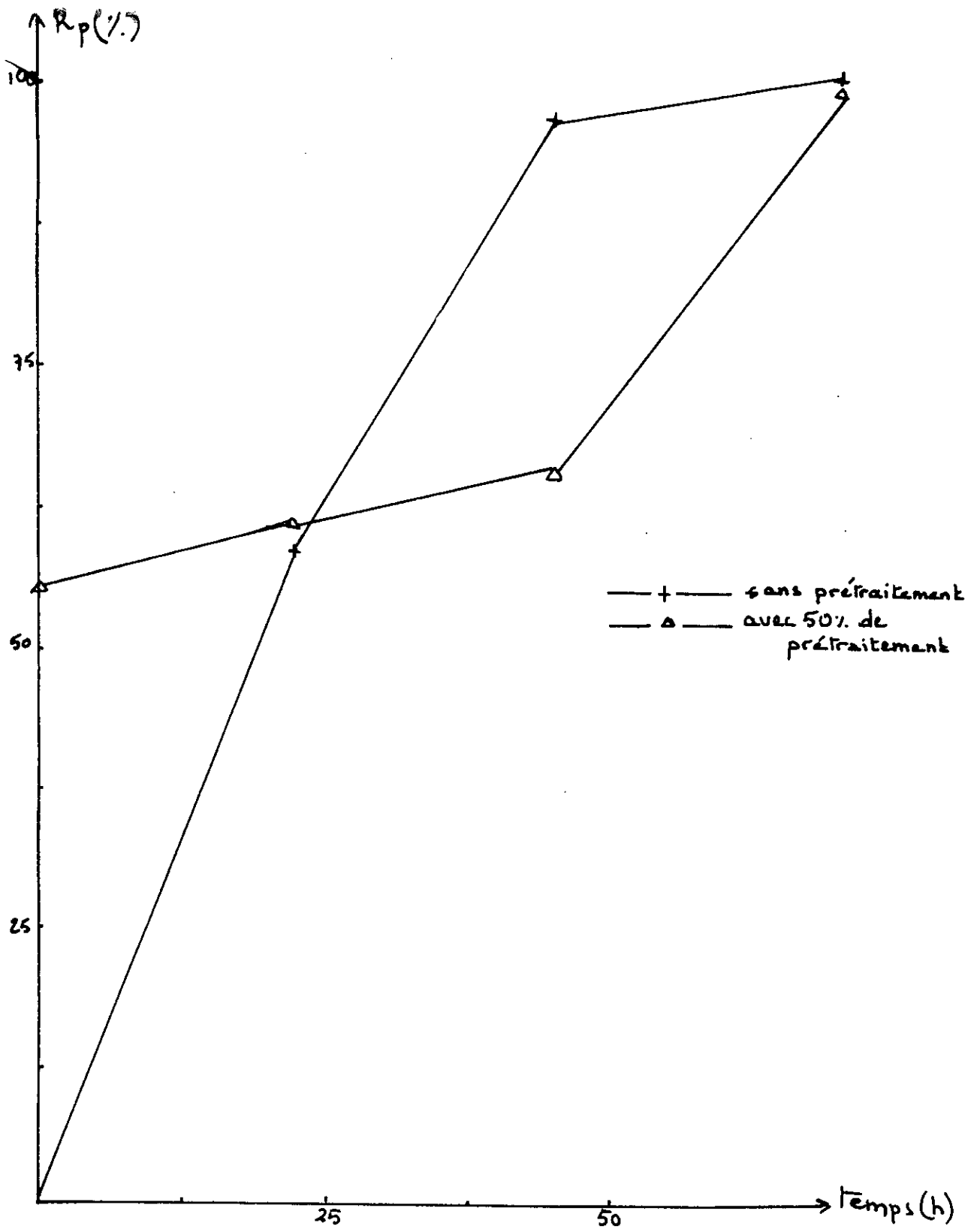


FIG 4-12 : Evolution du rendement de déphosphorylation au cours du traitement biologique



Nous pouvons donc présenter un certain nombre d'observations:

1) Le prétraitement chimique est le plus efficace s'il est effectué complètement (cas de l'essai 3).

Il est même préférable de faire un prétraitement poussé avant le traitement biologique, que de traiter biologiquement des effluents pouvant présenter une toxicité vis à vis de la faune bactérienne des boues activées, à concentrations élevées.

2) Le prétraitement à 50 % suivi du traitement biologique du phénol est donc déconseillé.

De plus les rendements d'élimination du phénol augmentent très lentement au cours du temps (figure 4-12).

En effet, la représentation de la concentration du phénol en fonction du temps (montre que celui-ci se dégrade très lentement au début, puis au bout de 50 heures environ, sa dégradation devient très rapide à cause de la présence en même temps que le phénol (Figure 4-11) de ses produits de dégradation obtenus par action du peroxyde d'hydrogène.

La biomasse exerce donc un phénomène de préférence pour le substrat le plus facile à dégrader.

Notre expérience, prouve donc que les produits intermédiaires de la réaction d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène sont plus biodégradables que le phénol.

#### V-4 CONCLUSION

Le couplage prétraitement chimique et biologique donne des résultats inestimés quant à la rapidité d'action. Pour une pollution accidentelle, une méthode telle que celle-ci est la mieux appropriée.

Par ailleurs, l'élimination des grandes concentrations de phénol par cette méthode semble être plus économique qu'une éventuelle adaptation des boues à cause de la fragilité des espèces pures.

Ainsi la combinaison entre les traitements chimique et biologique nous a permis d'effectuer une dépollution rapide et avec un bon rendement.

## CONCLUSION

---

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude nous avons considéré l'élimination du phénol par trois méthodes :

- Une dégradation biologique.
- Une oxydation chimique.
- Une combinaison entre les deux .

L'étude de la dégradation du phénol par voie biologique nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

En substrat pur :

Le phénol devient toxique vis à vis de la biomasse pour une concentration initiale de 500 mg/l. L'application du modèle de Haldane a permis de calculer les paramètres cinétiques suivants :

- Pour  $MVS_0 = 0.2 \text{ g/l}$
- $K_p = 232.6 \text{ mg/l}$
- $K_i = 700 \text{ mg/l}$
- $r_{pmax} = 0.04 \text{ h}^{-1}$

La dégradation de la DCO semble suivre une cinétique d'ordre 1. L'effet d'inhibition doit probablement être observé pour des concentrations en phénol supérieures à 500 mg/l.

Le taux de croissance microbienne maximale varie de  $0.012 \text{ h}^{-1}$  à  $0.017 \text{ h}^{-1}$

En présence de glucose :

La vitesse de dégradation du phénol est plus élevée que dans le cas où le substrat carboné est constitué uniquement de phénol .

Mais cette vitesse diminue lorsque la concentration en glucose <sup>augmente</sup> du au fait que ce dernier est le substrat préféré par les micro-organismes .

En outre nos résultats comparés aux résultats de plusieurs auteurs (20) montre que nos boues sont plus ou moins adaptées aux rejets de phénol dans les eaux urbaines .

Nous proposons donc que des expériences supplémentaires soient effectuées pour confirmer ces résultats et qu'une étude plus approfondie de la qualité des boues obtenues après décantation soit réalisée .

Le traitement biologique du phénol n'est valable que dans un domaine de concentration bien limité . Pour des concentrations élevées il faut utiliser soit des souches pures spécifiques au phénol , soit des boues adaptées .

## Conclusion Générale

---

dans la seconde partie de notre travail, nous avons étudié l'élimination du phénol par oxydation par le peroxyde d'hydrogène en présence de  $Fe^{2+}$ . Nous avons tiré les conclusions suivantes :

- Ce procédé permet d'éliminer le phénol à des concentrations élevées (1 g/l).
- Le PH optimum est de 3.5
- Le pourcentage de rendement est pratiquement de 100% pour le phénol après environ un temps de réaction de 2 heures .
- Mais la dégradation de la DCO n'est que de 50% .
- L'alimentation en peroxyde en semi continue permet d'obtenir des rendements intéressants avec une quantité en oxydant inférieure à la stoechiométrie .

Par ailleurs, il subsiste une pollution due aux produits de dégradation du phénol oxydé chimiquement, nous avons alors fait suivre à ce traitement chimique un traitement biologique par boues activées.

L'action combinée du prétraitement chimique et du traitement biologique nous a permis d'émettre les conclusions suivantes :

- Le phénol oxydé par le peroxyde d'hydrogène génère des produits plus biodégradables.
- Le phénol non complètement prétraité devient difficile à dégrader biologiquement, puisque ce sont ses produits de dégradations qui sont éliminés en premier .
- Ainsi s'il s'agit d'utiliser un prétraitement des eaux phénolées il est indispensable que celui ci soit effectué complètement .
- En fin de ce travail, nous recommandons une étude plus poussée de la qualité de nos effluents obtenus après traitement chimique et biologique, surtout du point de vue toxicité .

DOSAGE DU PHENOL (12)

PRINCIPE:

Le phénol donne avec l' amino 4 antipyrine en milieu alcalin PH= 10 et en présence de ferricyanure de potassium, une coloration rouge susceptible d'un dosage colorimétrique .

REACTIFS :

- 1- Solution d' amino 4 antipyrine à 2 %
- 2- solution de ferricyanure de potassium à 8%
- 3- solution tampon a PH=10
- 4- solution mere de phénol à 1 g/l
- 5- solution fille de phénol à 10 mg/l

MODE OPERATOIRE

Pour une prise d'essai de 50 ml d'eau à analyser nous ajoutons 1 ml de chacune des solutions : 1 ,2,3 . Apres developpement de la coloration nous effectuons la lecture a 510 nm sur spectrophotomètre .

Cette methode est valable pour des concentrations de 1 à 5 mg/l

DOSAGE DE LA DCO (13)

5220 A STANDARD METHODS

PRINCIPE :

Dans des conditions bien precises toutes les matieres oxydables contenues dans l'eaux peuvent etre oxydées par un excès de dickromate de potassium en milieu acide et en presence du sulfate d'argent et du sulfate de mercure . l'excès du dickromate de potassium est doser par le sulfate de fer et d'ammonium ;

REACTIF

- 1- solution de dickromate de potasium 0.1 N
  - dickromate de potasium ..... 4.913 g
  - acide sulfurique ..... 167 ml
  - sulfate de mercure ..... 33.3 g
- 2- solution de sulfate d'argent
  - sulfate d'argent ..... 5.5 g par kg d'acide sulfurique
  - acide sulfurique concentré ..... d=1.84
- 3- solution de sulfate de fer et d'ammonium 0.1 N
  - Sulfate de fer et d'ammonium hydraté ..... 39.2 g
  - eau distillée ..... 1000 ml
  - acide sulfurique concentré ..... 20 ml

---

## MODE OPERATOIRE

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant mettre =

V (échantillon)	2.5	5	10
V (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	1.5	3	6
V (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3.5	7	14

Titré après chauffage à 150 ° C avec le sulfate de fer et d'ammonium .

## CALCUL DE LA DCO

$$DCO = \frac{(V_0 - V) \cdot T \cdot 8000}{V_e}$$

V<sub>0</sub> : Volume de sulfate de fer et d'ammonium titré pour l'essai à blanc

V : Volume de sulfate de fer et d'ammonium titré pour l'échantillon

V<sub>e</sub> : Volume de l'échantillon

T : Titre du sulfate de fer et d'ammonium

## DOSAGE DU PEROXYDE D'HYDROGENE

### PRINCIPE

Par méthode iodométrique

### REACTIFS

- 1- Solution de thiosulfate de sodium 0.1 N
- 2- solution d'acide sulfurique dilué au demi
- 3- Iodure de potassium
- 4- Solution d'empois d'amidon à 1 %

## ANALYSE ECOLOGIQUE DES BOUES ACTIVEES

### OBSERVATION AU MICROSCOPE

- Anesthésie des espèces très mobiles par des vapeurs de chloroforme
- Observation de preuve d'activité physiologique
  - \* Coloration de la vacuole à l'encre de chine et au rouge neutre .
  - \* coloration des cytoplasmes à la ferroïne

## Bibliographie

- 1 - J-GANTER : guigues - SA (1976)  
"les eaux phénols"  
Information chimique n° 160
- 2- M.A.FARHI ; C.MOREL ; A.CAVIGNEAUX (1982)  
"Phénol"  
Fiche toxicologique
- 3- FABRE et RENE TRUHAUT (1965)  
"Precis de toxicologie" Tome 1  
Ed SEDES-Paris
- 4- F-MEINK (1977)  
"Les eaux résiduaires industrielles"  
Ed MASSON-Paris
- 5- R-SCRIBAN (1982)  
"Biotéchnologie"  
Ed TECHNIQUE et DOCUMENTATION-Paris
- 6- W-W ECKENFELDER (1982)  
"Gestion des eaux usées"  
Ed TECHNIQUE et DOCUMENTATION- Paris
- 7- J-P-LARPENT (1986)  
"Eléments de microbiologie"  
Ed HERMANN
- 8- A-MEYER, J-DEIANA, H LECLERC (1984) *microbiologie appliquée*  
Ed DOIN -Paris
- 9- F-EDELIN (1988)  
" L'épuration biologique des eaux résiduaires "  
Ed THEORIE et TECHNOLOGIE
- 10- H-ROQUES (1980)  
"Fondement théoriques du traitement biologique des eaux"  
2ème Ed
- 11 - R- CARBRIDENC (1979)  
"Pollution des eaux continentales"
- 12- J- RODIER (1984)  
"analyse de l'eau"  
7ème Ed
- 13 - AMERICAIN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1989)  
"Standard methods for the examination of water and wastewater"  
7ème Ed Washigton, DC
- 14- BERNARD VERDY  
"L'analyse écologique des boues activées"  
Ed TECHNIQUE et DOCUMENTATION
- 15- MEDJAHDI P.F.E (1992)  
"Elimination biologique des nitrates à l'aide des protéines du sang"

- 16 - FERHATI ZAHRA P.F.E (1983)  
"Elimination des phénols contenus dans l'eau par adsorption sur le lit de charbon actif"
- 17- PHILLIP-M-FEDORAK and S-E-HRUDEY(1986)  
"Nutrient requirements for the méthanogenic degradation of phenol and p-cresol in anaerobic draw and feed cultures"  
Wat-res-vol20-n 7-pp929-933
- 18- T-KOBAYASHI , T.hashinaga , E.Mikami and T.Suzuku (1989)  
"methanogeric degradation of phenol and benzoate in acclimated sludges"  
Wat.Sci.Texh.Vol.21 , n° 514 , pp.55-65 .
- 19- KIRK.T. O'REILLY , RAKESH.KADAKIA , ROGER .A. KOURS  
and RONALD .L. CRAWFORD (1988)  
"utilization of immobilized -bacteria to degrade aromatic compounds common to wood  
-treatment Wasterwaters"  
Water-Sci.tech.vol.20,No.11/12 , pp.95-100
- 20 GORDON A.LEWANDOWSKI (1990)  
"Batch biodégradation of industrial organic compounds using mixed liquor from  
different POTWS "  
Res .J. Water Pollut control Fed .Vol.62, No.62 , pp.803 - 809
- 21 A.F.ORZICH , A.F.GAUDY ,JR (1985)  
"response of phénol - acclimated activated sludge process to quantitative shock-loading"  
J.water pollut control Fed.vol.57, no.7,pp.795-803
- 22 MICHAEL J.HOBSON F.MILLIS (1990)  
"chemostat studies of a mixed culture growing on phenolics"  
Res.J.water pollut control fed.vol 62, No 5 , pp-684-691
- 23 RENATE KOHN , MONIKAPATTARD , KLAUS - DIETER-PERNAK and ANGILLA  
WINTER (1989)  
"results of the harmful effects of selected water pollutants (Anilines , phenols,aliphatic  
compounds) to Daphia Magna "  
Wat.res.vol.23, No.4, pp . 495-499 .
- 24 Y.T.WANG , M-T.SUIDAN , B.E.RITTMAN (1986)  
" anaerobie treatment of phenol by on expanded-bed reactor "  
Journal water pollut control federat . vol . 52 , No.3, pp.227-233
- 25 PHILLIP.M.FEDORAK and STEVE . E . HURDEY (1986)  
" anaerobie treatment of phenolic coal conversion wastewater in semicontinuous  
cultures "  
Wat.res .vol .20 , No -1 , pp.113-122
- 26 ADIL.N.GODREJ ? JOSEPH.H.SHERRARD (1988)  
" Kinetics and stoichiometry of activated sludge treatment of a toxic organic  
wastewater "  
Journal water pollut control fed . vol . 60 , No.2, pp.221-226 .



- 27 ANTHONY.GAUDY,R.WILLIAM.LOWE,ALAN ROZICH,RICHARD.COLVIN (1988).  
"Practical methodology for predicting critical operating rang of biological systems treating inhibitory substrates "  
Journal water pollut control fed , vol.60, No.1,pp.77-85
- 28 UW.BRIAN.ARBUCKLE,MARKS.S.KENNEDY (1989).  
"Activated sludge reponse to a parachlorophenol transient "  
Journal wat-bhnt.control.fed,vol.61,No.4, pp.476-480
- 29 MENAHEM.REBHUN,NOAHGALIL (1988)  
"Inhibition by hazardous compounds in an integrated oil refinery "  
Journal wat pollut control fed , vol.60 , No.11 ,pp.1953-1959
- 30 J.B.CARBERRY and F.F.HENSHAW (1989)  
"Biokinetic parametres of a photosynthetic waste stabilization process "  
Wat.sci.tech, vol.21, No.6/7, pp.647-658
- 31 ANDREW.T.WATKIN and W.WESLEY-ECKENFELDER, JR (1989)  
"A technique to determine unsteady - state inhibition kinetics in the activated sludge process "  
Wat.sci.tech, vol.21, No-6/7, pp-593-602
- 32 ZBIGNIEW LEWANDOWSKI (1987)  
"Behaviour of biological reactors in the presence of toxic compounds "  
Wat.res.vol21, No.2, pp.147-153
- 33 ANNA WOLBORSKA (1989)  
"Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from Aqueous solution."  
Wat.res.vol23, No 1, pp.85 - 91
- 34 K.A.GROFF, B.R.KIM and J.P.GOULD (1989)  
"Estimating adsorption equilibria of phenolics on sythetic resins from the polar and monopolar proprieties of molecule "  
Wat.sci.tech.vol.21, No.6/7, pp.499-510
- 35 J.P.DUGUET, B.DUSSERT, MALLEVIALLE and F.FIESSINGER. (1987)  
"Polymerization effects of ozone : applications to the removal of phenolic compounds from industrial wastewaters "  
Wat.sci.tech.vol.19, No.5/6, pp.919-930
- 36 MIRAT.D.GUROL and ROBERT.VATISTAS (1987)  
"Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone + U.V radiation. a comparative study "  
Wat.res.vol21,No.8,pp.895-900
- 37 WALLING.C et GOOSEN .A (1973)  
"Mecanism of the ferric ioncatalysed de composition of hydrogène péroxide . Effet of organic substrates "  
g-Amer-chem.soc.95.2987-2991
- 38 WALLING-C et KATO . S (1971)  
"The oxidation of alcohols by fentants reagent the effet of copper ion "  
G-amer.chem.sol.93.4275-4281

- 39 - J.M.CHAPSAL , M.M.BOURBIGOT and D.THOMAS (1986)  
"Oxidation of aromatic compounds by Haemoglobin "  
Wat. res . vol .20 , No.6 , pp.709-713
- 40- MICHAEL.D.AITKEN , R.VENKATADRI and R.L.IRVINE (1989)  
"Oxidation of phenolic pollutants by degrading enzymes from the white-rot fungus  
phanerochaete chrysosporium "  
Wat. res . vol 23 , No.4 , pp.443-450
- 41- N-AL-HAYAK , J.P.EYMERY et M.DOREL (1985)  
"Oxydation catalytique des phenols par le peroxyde d'hydrogene "  
Wat . res . vol.19 , No.5 . pp-657-666
- 42- HUGH-R-EISENHALLER (1964)  
"Oxidation of phenolic wastes "  
Journal . wat . pollut control fed . vol.36 , No.9 , pp -1116-1128
- 43-M.HEKMATI and R.L.BRADLEY , JR (1971)  
"Degradation of organochlorine pesticides with hydrogen peroxide "  
milchwissenschaft - V.26 , No.4 , pp.224-226
- 44- YI-TIN.WANG and JAMES.L.LATCHAW (1990)  
"Anaerobic biodegradability and toxicity of hydrogen peroxide oxidation products  
of phenols "  
Journal . wat . pollut control fed . vol.62 , No - 3 , pp . 234-237
- 45- C.PRAT , M.VICENTE and S-ESPLUGAS (1988)  
"Treatment of bleaching wastes in the PAPER industry by hydrogen peroxide and  
ultraviolet radiation "  
Wat . Res . Vol . 22 , No.6 , pp.663-668
- 46- A.R.BOWERS , P-GADDIPATI , W.W . ECKENFELDER and R.M.MONSEN  
"Traitement of toxic or refractory wastewaters with hydrogen peroxide "  
Wat-sci-technol- vol 21 , n°6/7 , 1989