

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

5/94

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT Génie de l'environnement.

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**Etude de biodégradabilité
des Alkylbenzenes Sulfonates**

Proposé par :

Mme TILIOUINE

Etudié par :

Melle S. AKIR

Dirigé par :

Mme TILIOUINE

PROMOTION : *Septembre * 1994 **

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية
MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Génie de l'environnement .

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Etude de biodégradabilité
des Alkylbenzenes Sulfonates

Proposé par :
Mme TILIOUINE

Etudié par :
Melle S. AKIR

Dirigé par :
Mme TILIOUINE

PROMOTION : *Septembre * 1994 **

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à la mémoire de ma tante Louiza.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Mme TILIOUINE pour m'avoir proposé ce sujet et accepté d'être mon encadreur tout le long de ce modeste travail.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui m'honorent de leur présence en l'occurrence,

Melle F. HADDOUD,
Meme BELHANECHÉ,
Mrs A. OUMANSOUR,
Mrs NAMANE,
Mme TILIOUINE.

Je n'omettrai pas de remercier Mrs OUMANSOUR et Mme BENOUNICHE du C.E.R.H.Y.D qui ont mis à ma disposition les moyens nécessaires pour aboutir à ces résultats, qui ne seraient ce qu'ils sont, sans leurs apports scientifiques et l'abnégation qu'ils ont montré.

Qu'ils trouvent en ces quelques lignes, l'expression de ma profonde gratitude et entière reconnaissance.

SOMMAIRE

Chapitre I : Introduction.....	1
I-1- Position du problème.....	3
I-2- But et objectif de l'étude.....	4
Chapitre II : Synthèse bibliographique.....	5
II-1 Généralités sur les détergents.....	5
II-1-1 Historique.....	5
II-1-2 Processus de fabrication d'un détergent.....	6
II-1-3 Nature et structure chimique.....	9
II-1-4 Propriétés des détergents.....	11
II-1-5 Classification des agents de surface.....	11
II-2 Les Alkylbenzènes sulfonates (A.B.S).....	13
II-2-1 Impact des Alkylbenzènes sur l'environnement.....	17
II-2-2 Toxicité des détergents.....	19
II-2-3 Les normes de rejet.....	20
II-3 Dégradation microbienne des Alkylbenzènes.....	21
II-3.1 Définition de la biodégradation.....	21
II-3-2 Biodégradabilité des Alkylbenzènes par boues activées.....	21
II-3-3 Croissance des microorganismes.....	24
II-3-4 Processus biochimiques de dégradation.....	31
Chapitre III : Procédure expérimentale	36
III-1 Introduction.....	37
III-2 Dispositifs expérimentaux.....	37
III-2-1 Les essais en batch.....	37
III-2-2 Les essais en continu.....	37
III-3 Les milieux de culture.....	38
III-3-1 Ensemencement des milieux de culture.....	38
III-3-2 Solution synthétique.....	38

III-4 Méthodes d'analyses.....	38
III-4-1 Analyses des paramètres de pollution.....	38
III-4-2 Détermination des matières volatiles sèches.....	39
III-4-3 Analyses des paramètres physico-chimiques.....	39
Chapitre IV : Interprétation des résultats.....	44
IV-1 Introduction.....	45
IV-2 Culture en batch.....	45
IV-2-1 Evolution de la matière active.....	45
IV-2-2 Evolution de la D.C.O.....	45
IV-2-3 Evolution des M.V.S.....	46
IV-2-4 Evolution des paramètres physico-chimiques.....	46
IV-2-5 Détermination des paramètres cinétiques.....	46
IV-2-6 Conclusion.....	47
IV-3 Culture en continu.....	58
IV-3-1 Evolution de la matière active.....	58
IV-3-2 Evolution de la D.C.O.....	58
IV-3-3 Evolution de la biomasse.....	58
IV-3-4 Evolution des paramètres physico-chimiques.....	59
IV-3-5 Conclusion.....	60
Chapitre V : Conclusion générale.....	68

ABREVIATIONS

A.B.S :	Alkylbenzène.	
B.A.S :	Alkylbenzène sulfonate à chaîne ramifiée.	
L.A.S :	Alkylbenzène sulfonate à chaîne linéaire.	
T.B.S :	Tétrapropylène benzène sulfonate.	
D.D.B.S :	Dodécylbenzène sulfonate.	
M.A :	Matière active.	
B.A :	Boues activées.	
D.C.O :	Demande chimique en oxygène.	(mg d'O ₂ /l).
M.V.S :	Matières volatiles sèches.	(g/l).
T.A :	Titre alcalimétrique.	(meq/l).
T.A.C :	Titre alcalimétrique complet.	(meq/l).
O ₂ di :	Oxygène dissous.	(mg/l).
T° :	Température.	(°C).
S :	Concentration en substrat.	(mg/l).
X :	Concentration en biomasse.	(mg/l).
u :	Taux spécifique de croissance.	(t ⁻¹).
k _s :	Constante de demi saturation relative au D.D.B.S.	(mg/l).
V _s :	Vitesse de dégradation du D.D.B.S.	(mg/l.h).
V _c :	Vitesse d'élimination de la D.C.O.	(mg d'O ₂ /l.h).
r _s :	Vitesse spécifique de dégradation du D.D.B.S.	(mg/g M.V.S.h).
r _c :	Vitesse spécifique d'élimination de la D.C.O.	(mg d'O ₂ /g M.V.S.h).
R _B :	Rendement de biodégradation.	(%).
R _e :	Rendement d'élimination de la D.C.O.	(%).
pH _s :	pH à la sortie.	
pH _R :	pH dans le réacteur.	
K ₂ Cr ₂ O ₇ :	Dichromate de potassium.	

CHAPITRE I

INTRODUCTION

"Il n'y a pas de vie sans eau. Altérer la qualité de l'eau, c'est nuire à la vie de l'homme et des autres êtres vivants qui en dépendent".

Charte européenne de l'eau.

De l'ère de l'Homo sapiens jusqu'à notre époque, l'eau a véhiculé l'histoire et le progrès tout en se faisant l'élément déterminant de toute forme de vie.

Les mouvements des écosystèmes induisent des équilibres naturels. Ces équilibres se détruisent à chaque instant mais se reforment; ils appartiennent à des ensembles dynamiques et participent à des cycles.

L'action de l'homme sur la nature donne un aspect irréversible à la plupart des destructions. Au naturalisme d'hier a dû s'ajouter le besoin de protéger. Nous sommes donc contraints à une reconsidération de la nature, nous ne pouvons plus ignorer notre environnement.

I-1 Position du problème

La recherche du bien être a amené l'homme à concevoir une vie domestique et peu à peu, le goût de vivre dans un milieu sain et propre s'est installé.

C'est ainsi qu'il fut amené à découvrir le savon et par la suite les détergents.

La croissance démographique, ainsi que l'élévation du niveau de vie ont été les précurseurs du développement industriel, qui cherche de plus en plus à en satisfaire les besoins.

Les recherches menées sur l'efficacité des substances détersives ont permis d'établir la chimie de base des détergents, ainsi donc on découvrit un agent de surface : le tétrapropylène benzène sulfonate (T.B.S.) qui a ensuite évolué vers une forme plus douce : l'alkylbenzène sulfonate à chaîne linéaire (L.A.S.). Cette évolution a été dictée par les problèmes de nuisances engendrés par les T.B.S.

En effet les L.A.S. ont la particularité d'être biodégradables engendrant une pollution moindre.

La production des détergents synthétiques dans le monde atteint les centaines de milliers de tonnes par an. Cette croissance industrielle bénéfique sur le plan économique et social, s'accompagne de nuisances considérables.

Les détergents synthétiques rejetés dans le milieu récepteur sont à des concentrations de 10 à 20 mg/l dans les eaux résiduaires urbaines et à des concentrations dépassant 300 mg/l dans les eaux résiduaires industrielles. C'est à ces dernières que l'on attribue les graves problèmes de pollution engendrés dans l'écosystème.

En Algérie, en plus des rejets domestiques, il existe plusieurs complexes de fabrication de détergents, utilisant comme matière première les Alkylbenzenes sulfonates dont la concentration dans les rejets atteint parfois les 1.000 mg/l [1]. Ces dépassements ont été à l'origine de graves problèmes écologiques, cas de l'incident de l'Oued Maleh à Aïn Temouchent survenu le 22 Octobre 1988 (El-Moudjahid du 01/01/1989). Leurs impacts sont tels qu'ils ont engendré la destruction de la faune et de la flore du barrage Lakehal de Sour-El-Ghozlane ainsi que de l'Oued Grouz et l'Oued El-Maleh.

Les grandes quantités de L.A.S. dans les rejets industriels s'accumulent dans le milieu naturel, la biodégradation se trouve alors ralentie, ceci s'ajoute à l'effet de synergie avec d'autres substances telles que les hydrocarbures qui mène à la formation de complexes très toxiques.

I-2- But et objectif de l'étude

Prenant en considération les problèmes et les dégâts causés à l'écosystème, par les rejets industriels des complexes de fabrication de détergents de Sour-El-Ghozlane, Cheïghoum-El-Aïd et Aïn-Temouchent, nous nous sommes intéressés au comportement de la matière active des détergents durant sa biodégradation ainsi que l'influence de cette dernière sur les paramètres physico-chimique de l'eau.

L'étude et le suivi de la biodégradabilité des Alkylbenzenes sulfonates (L.A.S.) fabriqués dans les complexes de détergents ont été effectués sur un montage pilote de culture en batch et sur un montage pilote en continu à boues activées.

Les phénomènes chimiques et biologiques impliqués dans la biodégradation sont assimilés à des processus naturels à supprimer.

L'étude porte essentiellement sur le suivi de l'évolution des paramètres de pollution au cours du temps et de voir leur comportement pour différentes concentrations injectées dans le système.

CHAPITRE II

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

"Encourager le désintéressement scientifique parcequ'il est l'une des forces vives du progrès dans la théorie, d'où émane tout progrès dans l'application".

Louis Pasteur.

II-1- Généralités sur les détergents

II-1-1- Historique

Dans l'antiquité, les égyptiens utilisaient la soude caustique comme additif à l'eau de lavage. Plus tard, ils rajoutèrent du silicate de sodium rendant ainsi cette eau plus douce.

Ces deux substances sont les produits de base pour le premier détergent commercial "Bleich Soda", qui fut introduit dans le marché allemand en 1878

Le savon était aussi utilisé dans les blanchisseries, mais ce produit formait des substances inactives, les blanchisseurs devaient se prémunir étant donné le caractère insoluble des résidus de savon. Le savon est donc le plus vieux des agents de surface; pendant plus de 3.000 ans il était considéré comme un cosmétique. Ce n'est que pendant le dernier millénaire qu'il fut utilisé comme agent de nettoyage et de blanchisserie. Il prit alors place comme ingrédient dans les différents composants des substances détersives [2].

Toujours à la recherche de nouvelles techniques de fabrication des substances détersives, de nouveaux produits ont été introduits améliorant ainsi l'efficacité des détersifs.

L'industrie a développé un grand nombre de type de détergents dont la matière de base ou encore la matière active de ces détergents est un hydrocarbure : l'Alkylbenzène. Dans ses débuts, il était utilisé sous sa forme ramifiée, mais les recherches menées sur la qualité de la biodégradation ont proposé une structure linéaire de la chaîne hydrocarbonée rendant ainsi l'Alkylbenzène biodégradable en majeure partie dans l'environnement.

II-1-2 Processus de fabrication d'un détergent

La matière de base utilisée pour la fabrication de détergents est l'alkylbenzène et autres additifs entrants dans la composition de ces derniers.

Il existe plusieurs procédés de fabrication dont le plus récent et le plus utilisé particulièrement en Algérie, est le procédé Ballestra; c'est un procédé italien qui comprend les opérations suivantes : fig II.1

- Sulfonation basée sur la réaction entre la matière première et le SO₃ gazeux obtenu par combustion du soufre.

- Neutralisation de la pâte obtenue après sulfonation, consiste à éliminer le caractère acide et le produit final doit être chimiquement neutre.

- Préparation du mélange commercial : consiste à additionner des additifs à la pâte neutralisée, homogénéisée et stabilisée.

- Conditionnement selon la nature du détergent (liquide, en poudre, recurents, ...).

C'est un procédé propre supposé comme un procédé de fabrication à recyclage total à partir duquel il ne résulte aucun rejet industriel.

En plus de la matière active, certains additifs entrant dans la composition des détergents portent préjudice à la qualité des rejets industriels, tels que les phosphates. D'où actuellement la recherche d'un substituant moins polluant que les phosphates.

Les détergents sont généralement composés de : [3]

- * principes actifs : - agents de surface : savon
 - agents de surface : anionique
 - agents de surface : cationique
 - agents de surface : ampholytes
 - agents de surface : nonioniques.

- * adjuvants : - phosphates
 - silicates
 - carbonates.

- * additifs : - agent de blanchissement optique
 - inhibiteurs de corrosion
 - colorants
 - parfums
 - agents bactéricides.

* charges : - sulfates
- eau
- alcool.

* enzymes : principalement les lipases, les protéases et les amylases
Cependant celles ci ne sont pas admises dans un grand nombre de pays, comme
en Algérie et ce pour des raisons sanitaires.

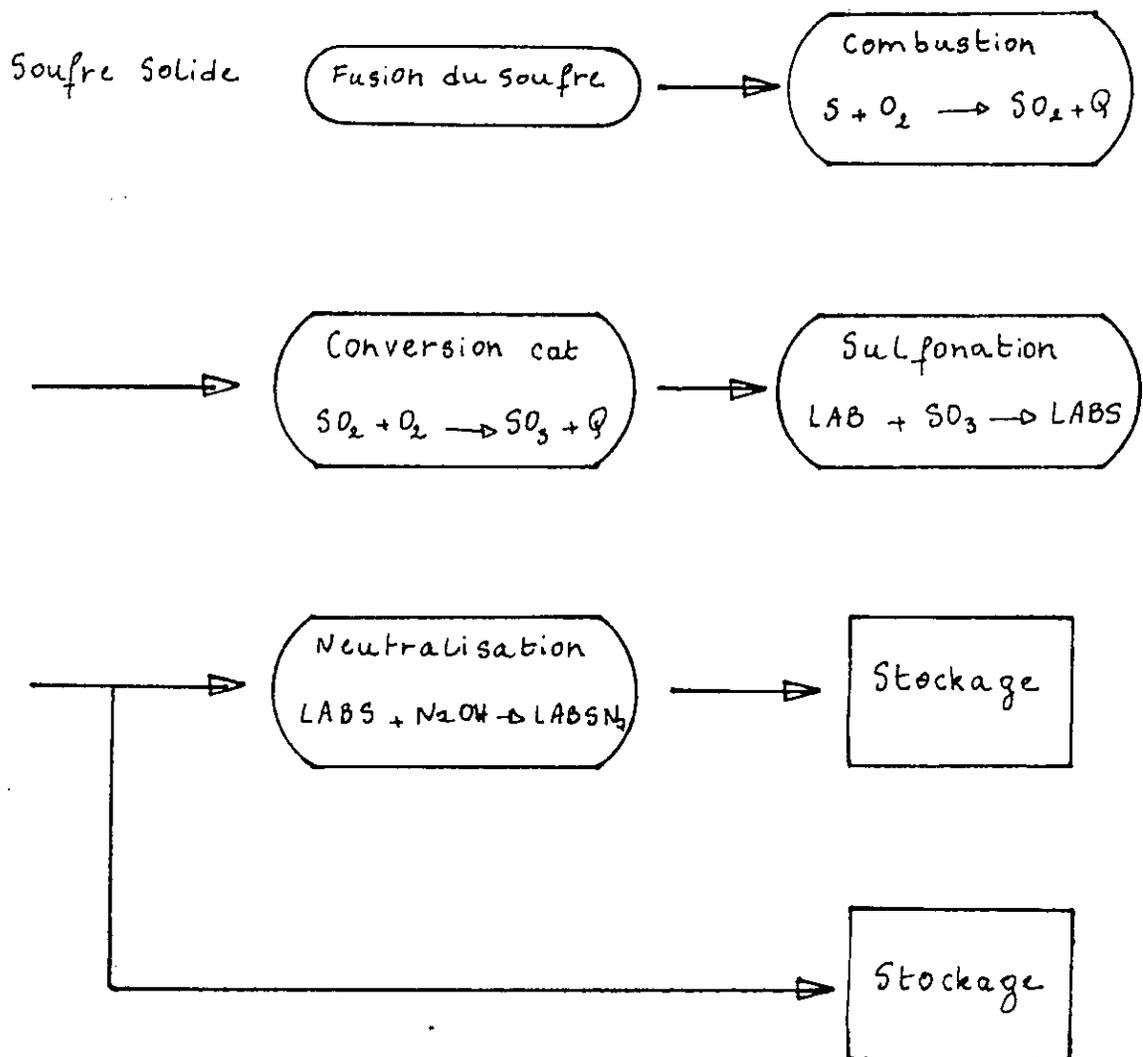


Fig II.1 : Schéma du procédé Ballestra.
Complexe détergents. Aïn-Temouchent.

II-1-3- Nature et structure chimique

II-1-3-1 Définition d'un détergent

On désigne les détergents par corps tensio actif ou agent de surface, ce sont des substances chimiques qui ont tendance à s'adsorber à l'interface d'un corps, créant un effet stérique ou une barrière mécanique et ce en abaissant la tension superficielle.

Un surfactif ou agent de surface est défini comme étant un composé chimique qui dissous ou mis en suspension dans un liquide est préférentiellement adsorbé à une interface ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques [4].

II-1-3-2 Structure chimique

Les molécules des substances tensio actives sont constituées (voir fig II.2) :

- d'une partie hydrophobe ou lipophile qui est une chaîne carbonée ramifiée ou non, rattachée au noyau benzénique, insoluble dans l'eau mais soluble dans les produits organiques tels que les huiles et les graisses.
- d'un groupement polaire hydrophile situé à l'une des extrémités de la molécule permettant à celle-ci de s'accrocher aux molécules d'eau ou autres solvants [5].

II-1-3-3 Mode d'action des détergents

Les détergents sont principalement utilisés pour le nettoyage des surfaces, leur action superficielle est régie par des phénomènes d'adsorption qui s'expliquent par la structure des tensio actifs.

Ces tensio actifs mis en solution dans l'eau, se rassemblent aux interfaces et s'y orientent de façon que la partie hydrophile de leur molécule soit dans l'eau et la partie hydrophobe à l'extérieur.

L'interface pouvant être la surface libre de la solution en contact avec l'air ou bien la surface de contact entre deux liquides non miscibles, l'huile et l'eau par exemple. Dans le premier cas, il se forme à l'interface un film superficiel de molécules orientées (voir fig II.3), créant ainsi une discontinuité dans le film superficiel qui en est perturbé et engendre une diminution de la tension superficielle de l'eau. Dans le second cas, les molécules d'agents de surface se rassemblent à l'interface, la partie hydrophile étant dans l'eau et la partie hydrophobe dans l'huile, ainsi les molécules créent une liaison entre ces deux liquides qui provoque la diminution de la tension interfaciale et facilite la formation d'émulsions.

Les agents de surface mis en solution aqueuse à des concentrations suffisantes provoquent la saturation des interfaces, les molécules en excès se rassemblent dans la solution sous forme d'agrégats de molécules (voir fig II.4), les parties hydrophiles tournées vers l'eau et les parties hydrophobes vers l'intérieur emprisonnant ainsi les salissures.

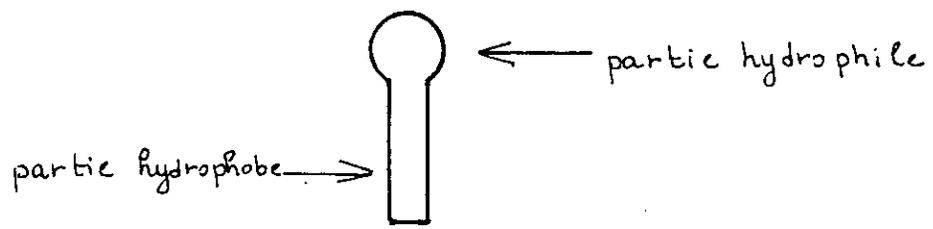


Fig II.2

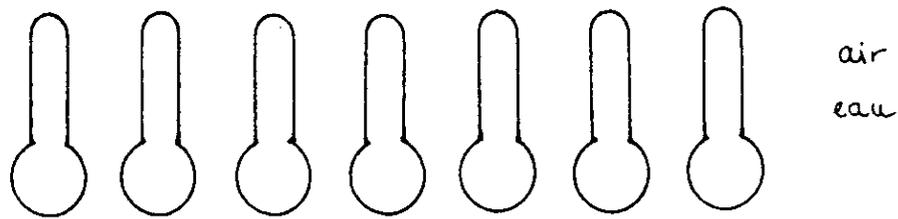


Fig II.3

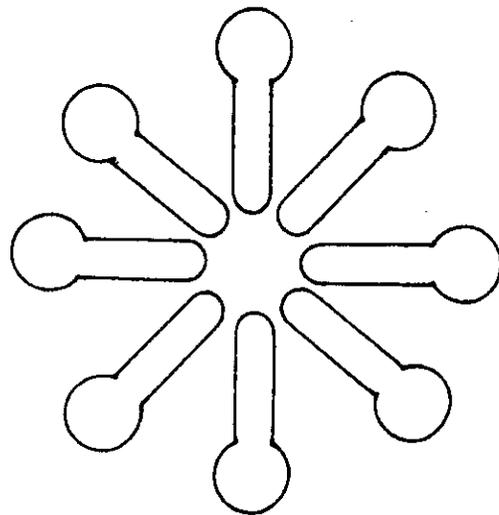


Fig II.4

II-1-4 Propriétés des détergents

Le pouvoir détersif des agents de surface est lié à un certain nombre de phénomènes complexes dont les principaux sont les suivants.

a) Pouvoir mouillant

On définit un mouillant comme étant un corps qui dissous dans l'eau favorise l'entrée en contact de celle-ci avec diverses surfaces à mouiller [4].

b) Pouvoir soluble

Il varie en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, il diminue quand celle-ci augmente.

c) Pouvoir émulsifiant

On définit une émulsion comme étant une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible.

La présence des agents tensio actifs dans un liquide augmente la stabilité des émulsions ou encore des particules en suspension dans ce liquide.

II-1-5 Classification des agents de surface

La chimie offre de nombreuses variétés d'agents de surface que l'on distingue selon la nature du groupement polaire hydrophile.

II-1-5-1 Les agents de surface anioniques

Ils résultent souvent d'une combinaison alcool lourd et acide sulfurique; leur formule générale est :

- pour les alcools sulfates $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$
- pour les alkylarylsulfonates $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na}$
- pour les alkylsulfonates $\text{RCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

Leur dénomination anionique vient du fait que lors de leur ionisation l'ion le plus lourd (RCOO^- ou RSO_3^-) est chargé négativement [6]. Dans cette catégorie les substances les plus utilisées ont été longtemps des produits "durs" ou peu biodégradables tels que les Alkylbenzènes sulfonates à chaîne ramifiée (B.A.S.), ils furent ensuite remplacés par les Alkylbenzènes sulfonates à chaîne linéaire (L.A.S.) qui sont biodégradables.

II-1-5-2 Les agents de surface cationiques

Ils sont de formule générale $R-N(C_2H_5)_3SO_4H$ ou encore $R-N(CH_3)_3Cl$, ils dérivent de la pyridine ou de bases quaternaires. Dans leur cas l'ion le plus lourd est chargé positivement ($R-N^+$) soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone entre autres. Ils présentent des propriétés bactéricides.

Ces agents tensio actifs ont la particularité de s'adsorber sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. Cette propriété remarquable est mise à profit dans tous les cas où l'on désire inverser la mouillabilité d'une surface [6].

III-1-5-3 Les agents de surface non ioniques

Ces substances sont constituées par les molécules renfermant des groupements hydroxyles, hydrophiles et lipophiles, mais ils ne s'ionisent pas ou peu en solution aqueuse.

Ils sont obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène avec les acides gras, les alcools, les phénols, les amines; les esters ... etc [6].

III-1-5-4 Les agents de surface ampholytes

Les ampholytes possèdent plusieurs groupements fonctionnels et peuvent s'ioniser selon les conditions de pH dans lesquelles ils se trouvent. Ils se comportent :

- en milieu acide comme agents cationiques
- en milieu basique comme agents anioniques.

Ils comportent un groupement carboxylique ou sulfonique et d'autre part une fonction amine ou une fonction ammonium quaternaire [7].

Ce sont surtout des aminoacides, ils sont très solubles pour un pH compris entre 8 et 9, ils produisent un volume de mousse de même importance que celui fournit par les anioniques [7].

estuariers a suivi l'évolution du CO₂ formé après minéralisation totale des L.A.S.

La méthode consiste à irradier le CO₂ en ¹⁴CO₂ et de quantifier ce dernier.

L'évolution du CO₂ formé s'adapte au modèle empirique du 1^{er} ordre :

$$Y = A (1 - \exp(-k_1.t))$$

avec

Y : % ¹⁴CO₂

t : temps (j)

A : constante relative à la biodégradation (%)

k₁ : constante de vitesse de dégradation (j⁻¹).

Les résultats ont montré que la dégradation des L.A.S est lente dans les estuariers, surtout si ces derniers n'ont pas été exposés aux rejets de L.A.S.

La biodégradation dépend de l'état d'adaptation de la biomasse en présence aux L.A.S, de plus les L.A.S peuvent complexer avec le calcium et la magnésium des eaux marines et de ce fait altérer le processus de biodégradation, particulièrement à faible concentration.

Les études menées par Hon Nami et Hanya en 1980 [9] rapportent que les L.A.S présentent des isomères dont la biodégradabilité s'y différencie.

Swisher en 1963 [28] a montré que la biodégradabilité du L.A.S augmente avec la longueur de la chaîne alkylate, c'est à dire avec l'augmentation de la distance entre le groupement phényl sulfonate et le groupement méthyl terminal de la chaîne hydrocarbonée.

La dénomination donnée aux B.A.S d'être "non biodégradables" se trouve contestée par les études menées sur la biodégradabilité des B.A.S.

Tôt déjà Sharman en 1964 [8] a montré dans une expérience menée sur une culture de poissons dans un bassin, que les B.A.S sont biodégradables mais à un degré moindre que les L.A.S (voir fig II.5).

D'autre part Swisher en 1987 [11] a obtenu au bout de 30 jours, 85% d'élimination des L.A.S.

Dans une autre série d'expériences Sharman et al [8] ont montré que les B.A.S contenus dans les effluents, ayant déjà subis un traitement secondaire, peuvent être récupérés par des procédés de séparation dans des zones aérées où la plupart des B.A.S subissent une dégradation. Ainsi donc 65 % à 85% des B.A.S se trouvent éliminés.

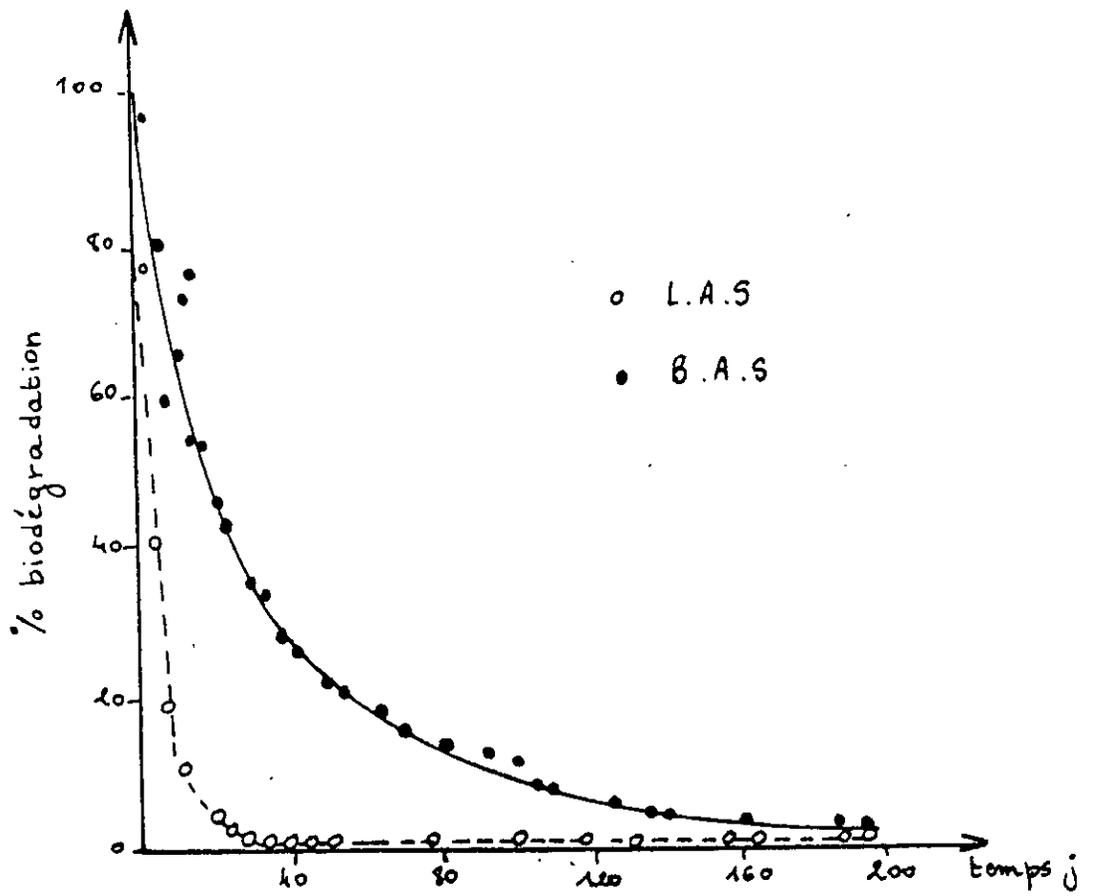


Fig II.5 : Elimination des surfactants dans un bassin de poissons [8].

II-2-1 Impact des Alkylbenzènes sur l'environnement

Les détergents après leur utilisation sont rejetés dans les lacs, les rivières et les océans et par conséquent responsables des problèmes de pollution.

Cette pollution est due aux Alkylbenzènes mais également à d'autres composants ajoutés lors de la formation des détergents dont les phosphates.

Les A.B.S à certaines concentrations de l'ordre de 20 ppm peuvent mousser avec l'agitation, c'est cette tendance à mousser qui retient l'attention sur leur rejet dans les eaux.

II-2-1-1 Origine des détergents dans l'environnement

Les détergents rejetés dans les milieux récepteurs ont divers origines :

- une origine urbaine due à l'utilisation intensive des détergents par les ménages et pour les nettoyages des voies publiques.

- une origine industrielle résultant de la fabrication des détergents ou de leur utilisation dans certaines industries (blanchisseries, industries textile, industrie de cuir, etc ...).

- une origine agricole due à l'entraînement ou au lessivage par les eaux pluviales des détersifs, entrant dans la composition de formulation à usage divers (insecticides, fongicides, etc ...).

II-2-1-2 Effet des détergents dans les réseaux d'eau usée

Il est notable dans la mesure où il peut provoquer des perturbations dans le processus d'auto épuration.

Aussi la présence de détergents peut être à l'origine de la corrosion des canalisations. Mais le moussage semble être le problème le plus important, car il ne permet pas l'échange ou le transfert d'oxygène et donc perturbe le traitement de ces eaux urbaines.

II-2-1-3 Effet des détergents sur les eaux de surface

Les détergents véhiculés par les eaux résiduaires urbaines, industrielles et agricoles sont retrouvés dans le milieu récepteur tel que les oueds, barrages, cours d'eau et ce malgré un passage au niveau des stations d'épuration.

Leur présence en grande quantité perturbe le processus d'épuration si des conditions ou des procédés propres à leur élimination ne sont pas entrepris.

La présence des tensio actifs dans les eaux de surface perturbe les processus d'échange, abaisse la tension superficielle et provoque des émulsions.

a) Formation de mousse

Une des pollutions les plus visibles est l'apparition des mousses au niveau des eaux de surface, des recluses et des barrages, ces mousses disséminent des

bactéries ou des virus qui auraient pu se concentrer à leur niveau [12].

Il est évident que certaines mucobactéries pathogènes peuvent être transmises par ce moyen, en cas de moussage au niveau d'une station d'épuration ou d'une rivière [13].

Les mousses empêchent tout échange gazeux entre le milieu aquatique et l'atmosphère et de ce fait perturbent considérablement le processus d'autoépuration.

b) Ralentissement des processus biologiques

Les agents de surface réduisent le coefficient de transfert de l'oxygène et donc ralentissent la dissolution du gaz dans l'eau :

- d'une part la formation d'un film superficiel ou même d'une couche monomoléculaire qui s'oppose à l'échange ou à la pénétration.

- d'autre part, les agents de surface à dose létale inhibent le processus d'oxydo-réduction, intervenant dans la métabolisation des matières organiques au niveau des milieux naturels [3].

c) Entrophisation des milieux naturels

La présence du tripolyphosphate pentasodique peut conduire à une augmentation bienfaisante de la productivité, par exemple d'un lac, spécialement si ce dernier est oligotrophe, mais peut aussi causer une hypertrophie du lac, en enrichissant excessivement les eaux en éléments nutritifs qui peut favoriser le phénomène d'entrophisation.

Les effets gênant de cette entrophisation sont dûs à la croissance massive des algues, qui à longue échéance deviennent nuisibles par leur présence en diminuant la lumière dans l'eau et donc perturbent la vie en profondeur.

d) Pollution du sol et des eaux souterraines

Les détergents ont la propriété de modifier la tension superficielle des solutions aqueuses et peuvent donc modifier la perméabilité des terrains et favoriser ainsi la pénétration en profondeur de fines particules polluantes, qui auraient dûes être retenues par filtration à travers le sol.

L'accumulation des détergents dans des terrains peut modifier leur perméabilité et par suite l'écoulement de l'eau dans les nappes souterraines.

II-2-1-4 Effet sur la faune aquatique

L'abaissement de la tension superficielle du milieu aquatique par les détergents, entraîne une modification des échanges au niveau des branchies des poissons [3].

La toxicité commence à partir de 2 à 3 mg/l. Cependant ces doses léthales varient selon l'âge et l'espèce de cette faune aquatique.

II-2-2 Toxicité des détergents

La notion de toxique dans le domaine de l'écotoxicologie est définie par tout facteur physique (chaleur, vibration), chimique ou biologique créant une source de pollution [12].

On distingue trois voies d'absorption des composés nocifs :

- la voie respiratoire dans le cas des polluants atmosphériques
- la voie transtégumentaire, cas des animaux, végétaux et des organismes aquatiques
- la voie tropique : absorption radicalaire chez les plantes ou digestive chez les animaux.

II-2-2-1 Toxicité vis à vis des organismes inférieurs

D'après certains auteurs, les concentrations de 50 mg/l en agent de surface seraient nécessaires pour inhiber le développement des espèces intervenant dans l'oxydation des cours d'eau.

Il a été mis en évidence une relation entre le taux de détergents et la disparition du peuplement algal [3].

II-2-2-2 Toxicité vis à vis des poissons

Les poissons présentent les symptômes de l'asphyxie, lorsque les eaux contiennent des détergents et cela même dans le cas où l'oxygène dissous est suffisant pour la respiration [14].

Les détergents anioniques deviennent toxiques à partir de 6,5 mg/l dans les eaux douces et 4,3 mg/l dans les eaux dures [6].

II-2-2-3 Toxicité vis à vis de l'homme et des animaux supérieurs

A long terme, la présence de détergents dans les eaux de boisson peut mener l'état de santé de l'homme et des animaux supérieurs à des situations irréversibles.

Selon certains auteurs, les agents de surface favorisent l'adsorption intestinale de substances étrangères susceptibles de présenter une toxicité ou une potentialité concérigène [3].

Les normes internationales de l'O.M.S tolèrent 0,5 mg/l d'agents de surface anioniques dans les eaux de consommation.

II-2-3 Les normes de rejet

Il semblerait que la détérioration de la nature par les détergents anioniques, ne commence qu'à partir d'une concentration de 15 à 20 ppm [6].

Les détergents restant dans les effluents après traitement au niveau d'une station d'épuration et après dilution dans le milieu naturel récepteur, sont à une concentration inférieure à 5 ppm [6], sous réserve que ces effluents ont subis un traitement dans des conditions optimales de dégradation.

En Algérie, le décret exécutif n°93-160 du 10 Juillet 1993 fixe la valeur maximale de 10 mg/l de tensio actifs anioniques dans les rajets liquides.

II-3 Dégradation microbienne des Alkylbenzènes

II-3-1 Définition de la biodégradation

La biodégradation est définie comme étant un processus de destruction des composés chimiques par action du matériel biologique [11].

Les composés chimiques sont des agents de surface et le matériel biologique est représenté par les microorganismes présents dans le milieu récepteur des effluents urbains. Les microorganismes les plus utilisés pour la biodégradation sont les bactéries.

Une bactérie est considérée comme un système utilisant un substrat pour produire de l'énergie, fabriquer de nouvelles cellules et rejeter des produits de métabolisme.

Les conditions spécifiques au milieu peuvent conditionner la nature de la réaction. Elle sera aérobie en présence d'oxygène et anaérobie en absence d'oxygène, on parle alors de bactéries aérobies et bactéries anaérobies. Toutefois la vitesse de dégradation des matières organiques est plus élevée en milieu aérobie [6].

II-3-2 Biodégradabilité des Alkylbenzènes par boues activées

II-3-2-1 Définition d'un procédé à boues activées

Le système à B.A peut être considéré comme une extension artificielle des phénomènes d'épuration naturels.

Ce procédé a été inventé à Manchester en 1914 et reproduit l'effet épurateur des rivières [15].

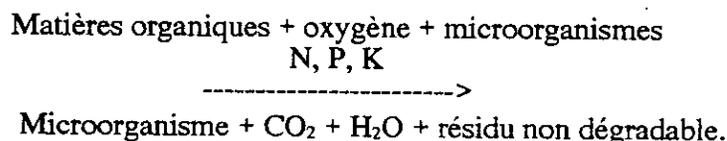
C'est un procédé de traitement aérobie basé sur la capacité qu'ont les microorganismes à se développer en présence d'un substrat (matière organique) et à former une biomasse floconneuse plus ou moins compacte.

Le floc bactérien ainsi défini permettra l'oxydation des matières biodégradables. Le mélange eau usée-bioflocs est appelé liqueur mixte.

II-3-2-2 Notion de bioconversion

Le terme de bioconversion ou biotransformation indique une réaction chimique catalysée par une enzyme d'origine microbiologique [16].

La métabolisation de la matière organique par action des boues biologiques est décrite par l'équation suivante [17] :



Grâce à leurs systèmes enzymatiques, les microorganismes chimioorganotrophes peuvent métaboliser de nombreux corps organiques.

Les processus impliqués sont très divers, impliquant des oxydo-réductions et hydrolyses.

Le catabolisme correspond à une simplification progressive de la matière organique avec une tendance à la minéralisation.

Il est important de noter que le rapport substrat/biomasse doit rester dans une gamme de valeurs plus ou moins étroite pour que la métabolisation puisse être réalisée [18].

II-3-2-3 Les microorganismes participant à la biodégradation

La matière organique est minéralisée par les bactéries et transformée en CO₂, H₂O et énergie.

La biodégradation ultime des Alkylbenzènes mène à la destruction totale de ces derniers en CO₂ et H₂O.

Les familles de bactéries les plus importantes pour la dégradation des Alkylbenzènes sont [19] :

- Pseudomonas
- Klebsiella
- Corynébactérium
- Arthrobacter
- Alcligènes
- Mycobactérium
- Citrobacter
- Bacillus

et dans la famille des champignons :

- Cumninghamella
- Cladosporium
- Candida
- Torulopsis.

En plus des bactéries, le groupe le plus important est celui des protozoaires qui ne s'attaque pas directement à la pollution organique mais joue le rôle de prédateur de la flore bactérienne.

La prédominance de telle ou telle espèce de protozoaires peut renseigner sur le niveau d'adaptation de la biomasse au substrat en présence, sur la qualité de l'oxygénation ou la présence de toxiques [6].

Dans une étude faite par Ph. Duchene, E. Cotteux - 1993- [20], portant sur la microfaune des boues activées et après plusieurs observations s'étalant sur quinze années et sur des centaines de boues différentes, les groupes suivants sont évoqués :

- Diplomandida, Monas sp, petits flagellés, flagellés coloniaux, petits amibes,

grandes amibes, Euglypha sp, Trachelophyllum pusillum, chilodonella cucullulus, chillodonelle uncita, clopsiduum sp, vorticelles à pédoncules courts, Epistytes sp, Aspidisca Lynceus, Euplotes sp, grands hypotriches, Rotifères Bdelloides, Rotifères monogonota, Nématodes.

II-3-2-4 Adaptation des microorganismes

En partant d'un substrat biodégradable, les scientifiques ont pensé à éviter l'effet inhibiteur de ce dernier, par une adaptation des souches bactériennes.

L'adaptation s'obtient par la sélection d'espèces de microorganismes qui s'adaptent au polluant et l'assimilent.

Cet isolement peut se faire par des méthodes classiques de cultures d'enrichissement suivies d'une subcultures sur milieu sélectif.

La méthode idéale est celle qui fait intervenir le substrat comme seule source de carbone.

II-3-2-5 Besoins des microorganismes

La multiplication et le développement des microorganismes dans les milieux naturels nécessitent un certain nombre de besoins ou conditions pouvant être communs ou spécifiques.

a) Source d'énergie

On classe les microorganismes en deux grandes catégories suivant le type d'énergie utilisé :

- les phototrophes ou photosynthétiques qui puisent leur énergie de la lumière.
- les chimiotrophes ou chimiosynthétiques qui utilisent l'énergie de l'oxydation du substrat.

b) Source de carbone

Ce besoin en nutriment permet de distinguer deux types de microorganismes :

- les hétérotrophes; celle-ci exigent pour se reproduire la présence de composés organiques, ils peuvent donc dégrader les substances hydrocarbonées.
- les autotrophes; qui n'ont aucune exigence et qui ne dépendent que d'eux même pour leur nutrition.

Ils utilisent le carbone organique.

c) Source d'azote

Les microorganismes ont besoins de substances azotées pour synthétiser leurs protéines; la synthèse est parfois stimulée par des formes complexes d'azote qui peuvent ne pas stimuler la croissance [16].

d) Source de soufre et de phosphore

Ces deux éléments sont des constituants minéraux de la bactérie; le soufre se retrouve dans certains acides aminés et le phosphore dans les acides nucléiques.

e) Autres éléments minéraux

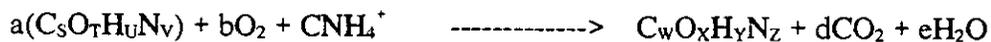
Ils sont représentés surtout par les oligoéléments, entrant en quantité infinitésimale dans la croissance microbienne (manganèse, magnésium, fer, calcium, sodium, potassium).

II-3-3 Croissance des microorganismes

La croissance microbienne résulte d'une série de réactions biochimiques, menant à la production de la biomasse.

On obtient un meilleur rendement énergétique pour oxydation complète du substrat par l'oxygène de l'air.

Le schéma réactionnel est le suivant [21] :



$C_sO_rH_uN_v$: substrat

$C_wO_xH_yN_z$: biomasse.

II-3-3-1 Cinétique de croissance microbienne

A partir de techniques d'évaluation qualitatives et quantitatives d'une population microbienne, il est possible de suivre le phénomène de croissance dans le temps.

Les expressions conventionnelles les plus généralement utilisées pour décrire la croissance microbienne et la dégradation biologique du substrat sont [22] :

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} X \quad (1)$$

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

X : concentration en biomasse

S : concentration en substrat

Y : taux de conversion substrat-biomasse.

II-3-3-1-1 Courbe de croissance microbienne

L'étude consiste à suivre en fonction du temps l'évolution de la concentration cellulaire par unité de volume de culture.

Les études cinétiques correspondent à une partie linéaire de la courbe ce qui implique la distinction des phases dans la courbe de croissance (fig. II.6).

1) La phase de latence

Elle apparaît aussitôt après 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 :

$$u = \frac{1}{X} \cdot \frac{dX}{dt} = 0$$

2) La phase d'accélération

Elle s'observe au début de la croissance microbienne. La concentration cellulaire augmente et la vitesse spécifique de croissance augmente également :

3) La phase exponentielle

C'est la phase de croissance par excellence, elle correspond au maximum de la croissance et la vitesse spécifique augmente et atteint son maximum :

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

4) La phase de ralentissement

A ce stade on observe une diminution de la croissance microbienne ainsi que de la vitesse spécifique de croissance :

$$u = \frac{1}{X} \cdot \frac{dX}{dt} > 0 \quad \text{et} \quad u < u_{\max}$$

5) La phase stationnaire

Après épuisement du substrat, la croissance microbienne s'arrête. La vitesse spécifique de croissance devient nulle :

$$u = \frac{1}{X} \cdot \frac{dX}{dt} = 0$$

6) La phase de déclin

Le taux de mortalité se voit augmenter progressivement et le nombre de cellules viables diminue :

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

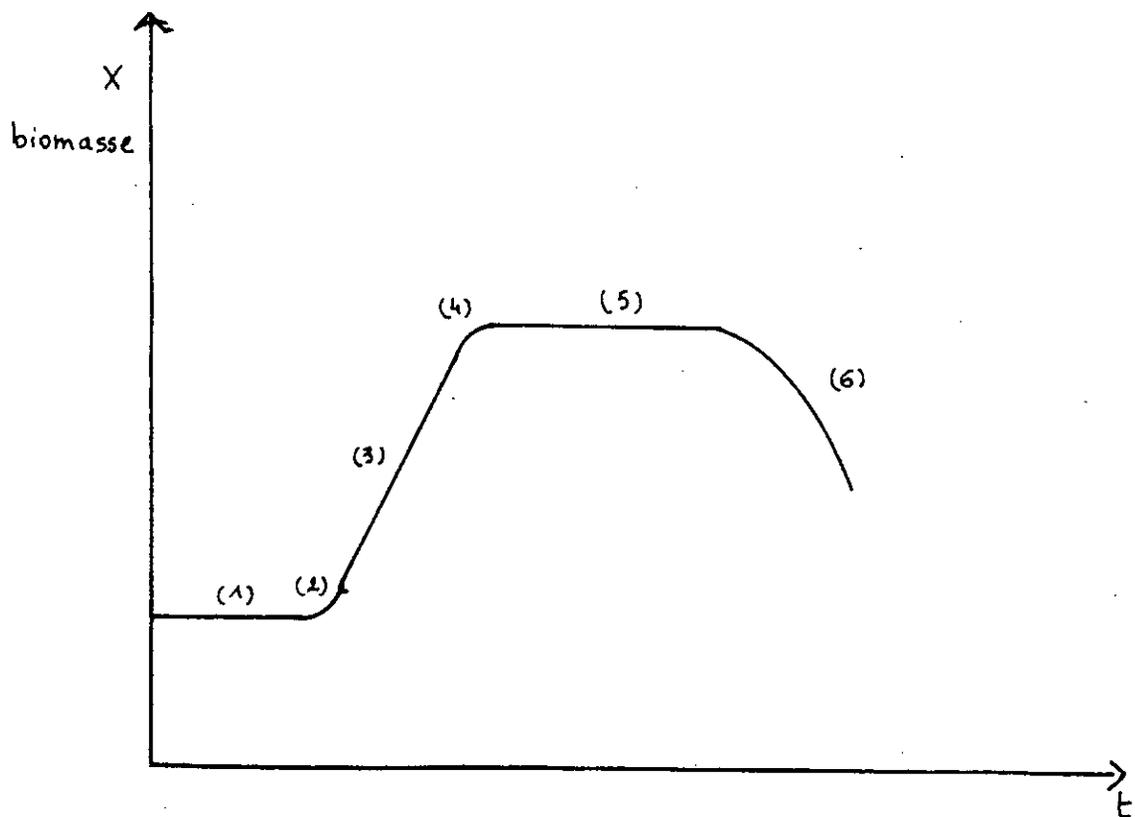


Fig II 6 : Courbe de croissance microbienne.

- (1) : phase de latence.
- (2) : phase d'accélération.
- (3) : phase exponentielle.
- (4) : phase de ralentissement.
- (5) : phase stationnaire.
- (6) : phase de déclin.

II-3-3-2 Modèles cinétiques de croissance microbienne et de dégradation de substrat

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 cinétique enzymatiques qui permettent d'établir les relations, pouvant exister entre la vitesse de réaction enzymatiques et la concentration en substrat.

Le modèle le plus souvent utilisé est le modèle de MONOD.

Le choix de MONOD s'inspire de l'équation de Mickaelis-Menten relative à la cinétique enzymatique. Le taux de croissance microbienne est en relation avec la concentration en substrat. (voir fig II 7) :

$$u = u_{\max} \frac{S}{S + k_s} \quad (3)$$

avec : u_{\max} : taux de croissance maximale

k_s : constante de demi stauration.

La linéarisation de Lineweaver-Burk de l'équation (3) permet de déterminer graphiquement les constante cinétiques (voir fig II.8) :

$$\frac{1}{u} = \frac{1}{u_{\max}} + \frac{k_s}{u_{\max}} \cdot \frac{1}{S}$$

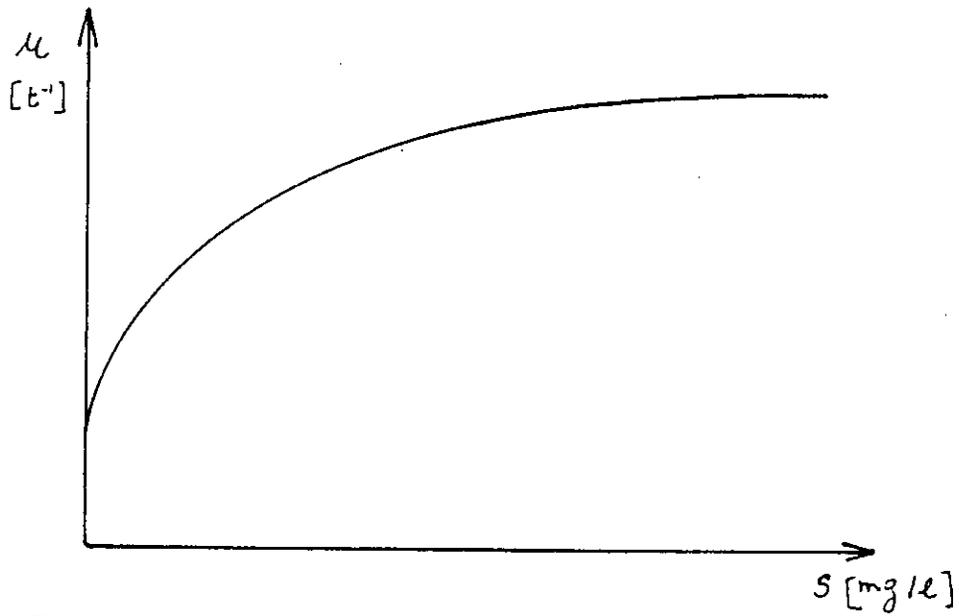


Fig II.7 : Evolution de μ en fonction de S dans le modèle de MONOD.

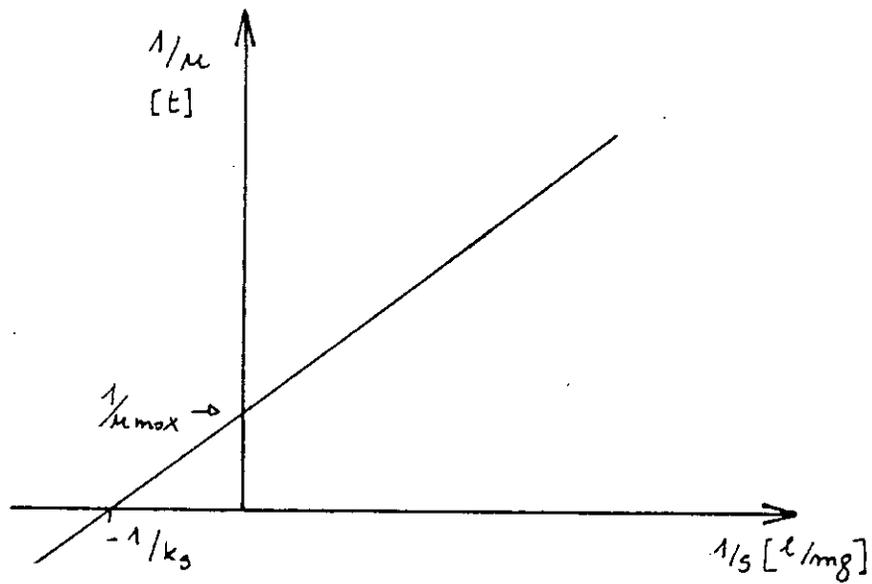


Fig II.8 : Evolution de $1/\mu$ en fonction de $1/S$ dans le modèle de MONOD.

II-3-3-3 Les facteurs influençant la croissance microbienne

Par la remarquable diversité des types physiologiques, les bactéries se différencient selon la nature des facteurs requis pour leur croissance.

Certains facteurs peuvent ralentir, inhiber ou à l'inverse favoriser la nutrition, la croissance et la multiplication.

1) Influence de la température

D'après l'optimum thermique de leur développement, on distingue des microorganismes [12] :

- mésophiles : qui se développent à des températures moyennes entre 20°C et 40°C.
- thermophiles : se développant à des températures entre 45°C et 60°C.
- psychrophiles : se développant de 1°C à 4°C.

La température exerce une grande influence sur l'activité biologique cellulaire.

Un choc thermique peut favoriser la germination des spores, donnant naissance à de nouvelles cellules végétatives.

Les basse température peuvent être à l'origine du blocage de la croissance bactérienne dans le cas des mésophiles.

La vitesse de croissance bactérienne peut donc être influencée par variation de la température (voir fig II.9).

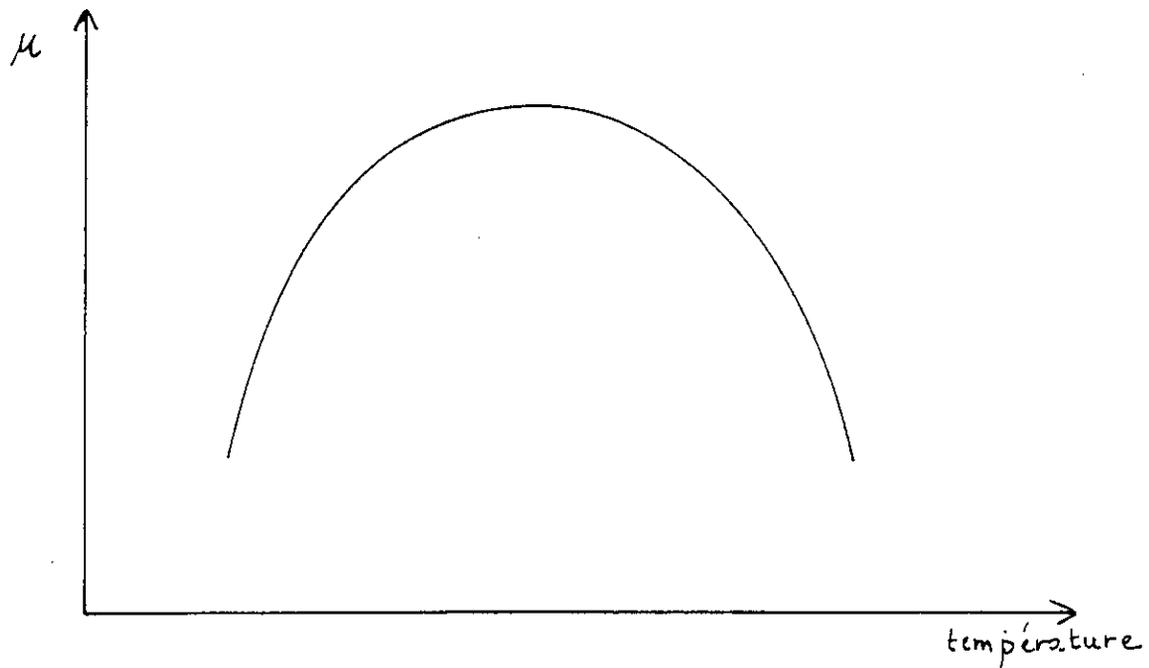


Fig II.9 : Effet de la température sur la vitesse de croissance microbienne.

2) Influence du pH

Las bactéries préfèrent les milieux neutres en général à pH 7-7,5 avec pour la plupart des tolérances à des variations entre 6 et 9 [21].

Cependant les bactéries forment à partir des substrats des produits alcalins ou surtout acides rendant le pH incompatible avec leur développement .

Les milieux doivent donc être tamponnés . L 'effet du pH sur l'activité cellulaire bactérienne est superposable à celui de l'effet de la température.

Il existe d'autres facteurs intervenant dans la croissance microbienne, pour ne citer que le degré d'adaptation des microorganismes vis à vis du substrat en présence, ou encore la durée de contact entre les microorganisme et le substrat, ainsi que les conditions d'aération des cultures.

II-3-4 Processus biochimiques de dégradation ou voies de dégradation

Par application des méthodes enzymologiques sophistiquées, il est possible de déceler les voies spécifiques de biodégradation.

Les mécanismes chimiques utilisés par les bactéries pour la dégradation d'un tensio actif sont ceux qui font intervenir les enzymes comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation.

Il y a trois mécanismes qui apparaissent très pertinent dans la biodégradation des tensio actifs [11].

W oxydation : attaque initiale d'une série d'enzymes en position terminal de la chaîne carbonée.

oxydation : une série d'enzymes, induisant progressivement la perte d'un atome de carbone sous forme de CO₂.

oxydation : une autre alternative des enzymes menant à la perte de deux atomes de carbone sous forme d'acétyl COA.

L'oxydation aromatique est appliquée quand le groupement hydrophobe contient un cycle aromatique menant à l'ouverture du cycle.

En accord avec les discussions concernant l'enzymologie de la biodégradation des tensio actifs anioniques : Alkylbenzènes sulfonates, les mécanismes les plus probables de métabolisation sont donés dans la fig II.10 [19].

Dans le cas des Alkylbenzènes sulfonates à chaîne linéaire courte, les expériences indiquent qu'il y a en premier lieu désulfonation, accompagnée par l'apparition du catéchol ou de l'Alkylcatéchol qui peut être dégradé selon la voie méta [11] (voir fig II.11).

Lorsque la chaîne carbonée est longue, A.J. Willetts 1973 [19] propose les étapes suivantes pour la biodégradation des A.B.S :

- désulfonation
- w oxydation
- oxydation
- oxydation du noyau benzénique par la voie ortho.

Les isomères de position du cycle benzénique du n-dodécane benzène p sulfonate présentent des différences dans les sous produits de la biodégradation.

Cain et al 1972; Willetts 1973 [19] ont montré que les processus biochimiques impliqués dans ce groupe d'isomères, sont tels qu'ils mènent à une séparation des molécules sur la chaîne hydrocarbonée et ce grâce à des enzymes spécifiques, puis à une série d'oxydation (voir fig II.12).

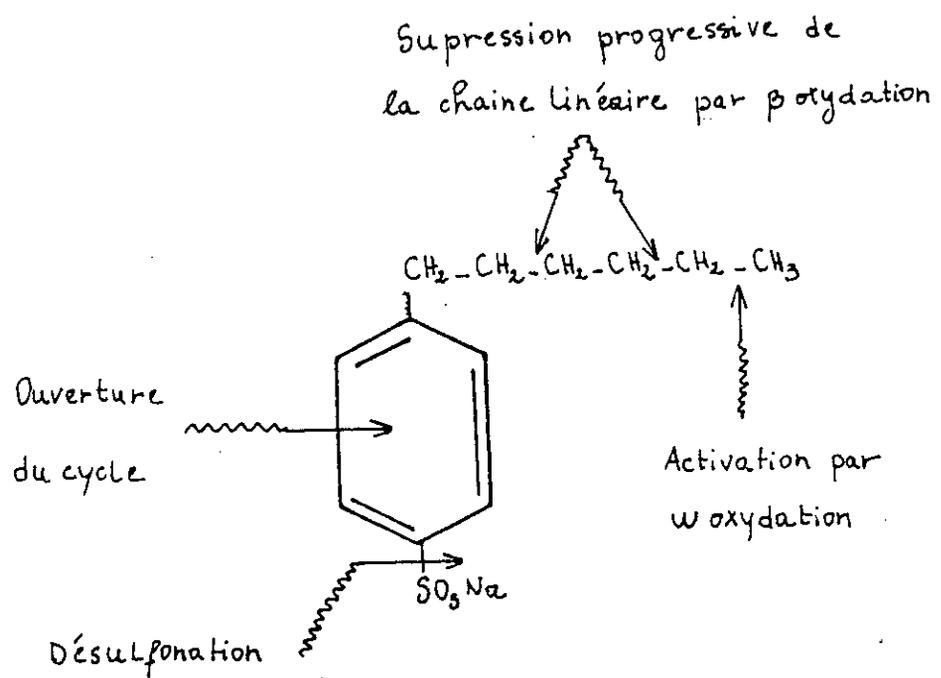


Fig II.10 : Mécanismes de biodégradation des Alkylbenzènes sulfonates.

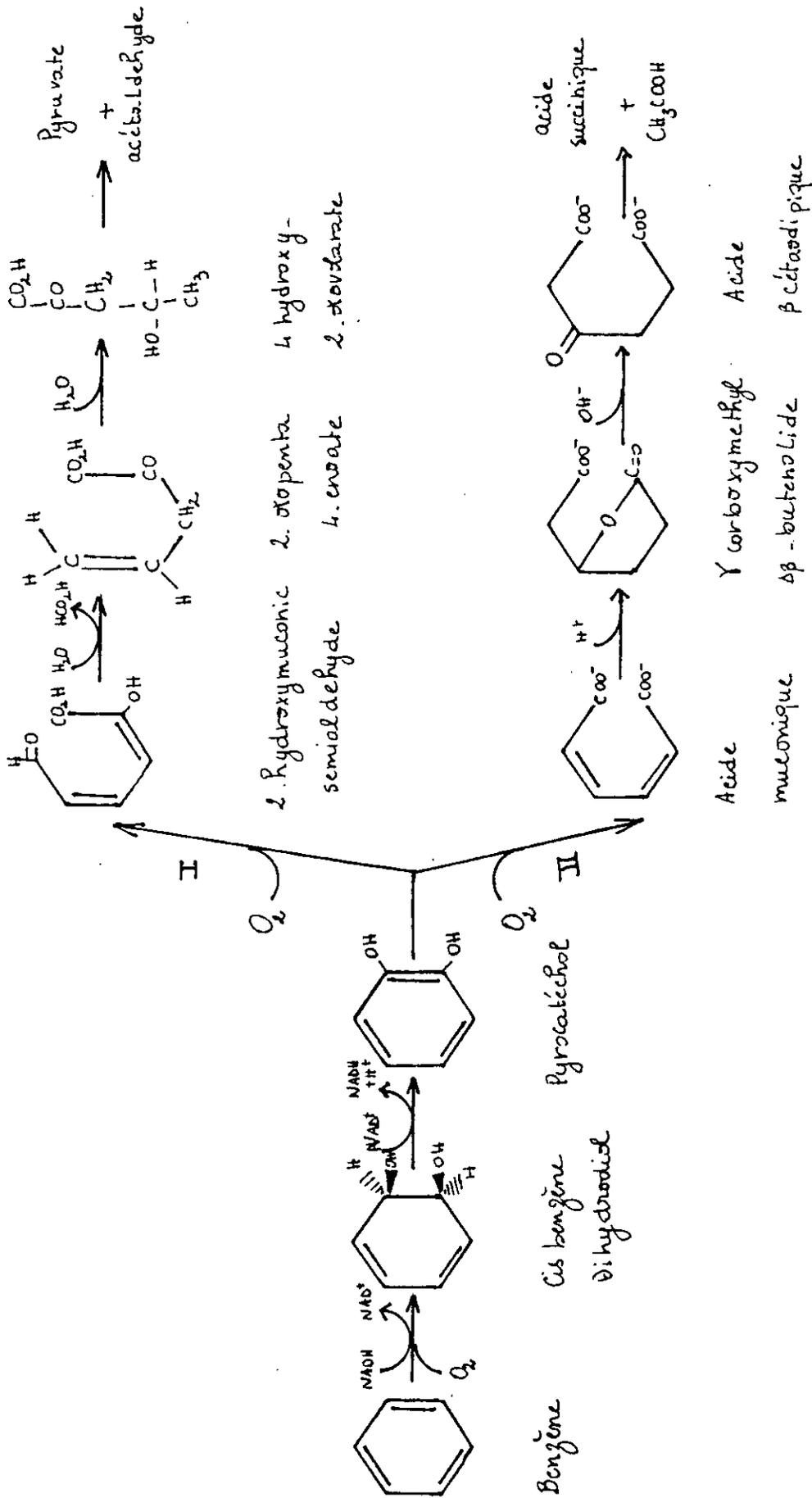


Fig II.11 : Biodégradation du cycle benzénique en passant par le pyrocatechol.

I voie méta. II voie ortho [22].

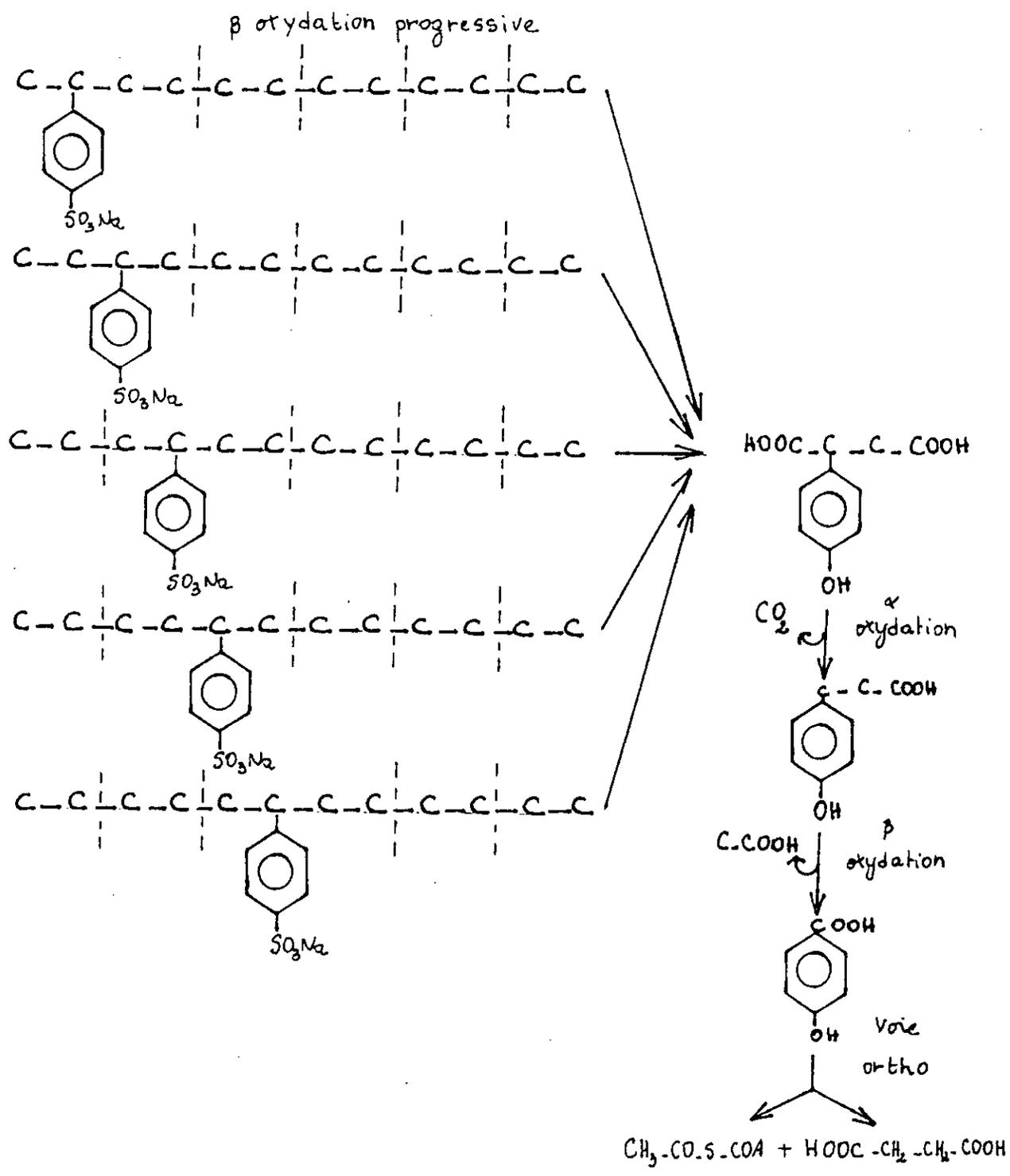


Fig II.12 : [17].

D'autres part, les études menées par D.W. Roberts -1990- [23], sur la biodégradation des L.A.S et de leurs isomères ont permis d'établir une relation entre la constante des vitesses initiales de dégradation et la structure des L.A.S.

La constante k des vitesses initiales de dégradation est proportionnelle (à une constante près) à une fonction f(L,S) donnée par l'équation suivante :

$$f(L,S) = [(0,5 + L^{-1})^{-12} + (0,5 + S^{-1})^{-12}]^{1/2}$$

L : est le nombre d'atomes de carbones dans la chaîne la plus longue.

S : est le nombre d'atomes de carbones dans la chaîne la plus courte.

Dans la molécule de L.A.S : $R^1R^2CHC_6H_4SO_3Na$.

CHAPITRE III

PROCEDURE EXPERIMENTALE

"Les conquêtes de l'industrie qui ont enrichi tant d'hommes pratiques n'auraient jamais vu le jour si ces hommes pratiques avaient seuls existé et s'ils n'auraient été devancés par des fous désintéressés qui sont morts pauvres, qui ne pensaient jamais à l'utile et qui pourtant avaient un autre guide que leur caprice".

Henri Poincaré.

III-1 Introduction

Pour évaluer la biodégradabilité du D.D.B.S, il fallait réaliser des essais en batch et des essais en continu; pour ce faire nous avons disposé de montages expérimentaux et de techniques analytiques adaptées.

Le but de ce chapitre est de décrire les dispositifs, les techniques utilisées ainsi que les processus opératoires.

III-2 Dispositifs expérimentaux

(voir photos III.1 et III.2).

III-2-1 Les essais en batch

Les essais en batch (voir schéma de fig III.1) sont réalisés dans une série d'Erlen d'une capacité de 5l, équipés chacun d'un système d'aération.

L'homogénéisation de la culture est assurée par une agitation mécanique.

Dans chaque Erlen nous avons effectué des essais à différentes concentrations allant de 10 à 75 mg/l de D.D.B.S que nous avonsensemencé par des quantités équivalentes de boues activées.

Les essais ont été menés sur des périodes de 5 jours.

III-2-2 Les essais en continu

La fig III.2 caractérise le schéma de l'appareillage expérimental utilisé pour le suivi de la biodégradabilité.

Il se compose d'un ensemble d'éléments :

- un réservoir (A) où est introduit la solution de D.D.B.S. L'agitation est réalisée par un agitateur mécanique (I) qui assure l'homogénéisation de la solution et évite la formation de dépôts dans le fond du réservoir.
- un réacteur (C) où les boues biologiques sont maintenues sous aération et agitation mécanique. L'air est injecté au travers d'un verre fritté permettant une meilleure répartition dans le réacteur. L'homogénéisation est réalisée par un agitateur mécanique (J).
- une pompe péristaltique (B) sert à injecter la solution du réservoir dans le réacteur.
- un décanteur (D) placé en aval permet la séparation des boues des effluents. Ces boues sont réinjectées dans le réacteur par une pompe péristaltique (E) assurant ainsi une recirculation totale des boues.
- un débitmètre (H) permet d'injecter un débit d'air équivalent à 6 l/h environ.

Les essais en continu ont été réalisés sur une gamme de concentration de 25, 50, 70, et 100 mg/l, sur une période de 5 à 10 jours.

Le débit d'alimentation Q est maintenu constant pour toutes les manipulations à une valeur de 0,5 l/h.

Le volume utile du réacteur est de 8.250 ml.

III-3 Les milieux de culture

Le D.D.B.S utilisé provient d'un complexe de fabrication de détergents de Rahaïa (E.N.A.D).

La pureté de ce produit ou sa teneur en matière active est déterminée selon la norme A.F.N.O.R T.73.258 [25], elle est de 92,75%.

III-3-1 Ensemencement des milieux de culture

L'ensemencement est effectué à partir d'une culture mixte de microorganismes. Ce sont des boues activées provenant de la station d'épuration urbaine de Staouéli.

Dès leurs prélèvements ces boues sont mises en aération et agitation pendant 72 h; 0,5 g d'extrait de levure sont rajoutés par litre de boues.

III-3-2 Solution synthétique

Cette solution synthétique contient des quantités de substances pouvant être contenues dans une eau réelle.

La préparation de cette eau synthétique se fait selon la norme AFNOR T.73.260 [25] où dans un litre d'eau distillée nous introduisons les quantités suivantes :

CaCl ₂	0,220 g
Na ₂ HPO ₄	0,010 g
MgSO ₄	0,010 g
KNO ₃	0,050 g

ainsi que 0,5 ml de solution d'oligo-éléments préparée selon cette même norme.

Cette eau synthétique représente 80% du volume de l'eau de dilution dans le réservoir.

III-4 Méthode d'analyses

II-4-1 Analyse des paramètres de pollution

La biodégradation est suivie par la mesure de la teneur en matière active et de la demande chimique en oxygène.

La matière active est mesurée selon la méthode colorimétrique au bleu de méthylène, décrite dans la norme AFNOR T.73.265 [25].

Cette méthode est basée sur la propriété que possèdent les agents de surface de former un sel coloré, en présence de bleu de méthylène.

Une extraction alcaline de ce sel par le chloroforme, suivie d'un traitement acide de la solution chloroformique, sélectionne et isole la substance active au bleu de méthylène (MBAS).

Le dosage de la demande chimique en oxygène est réalisé selon la méthode du bichromate de potassium [26].

Son principe est basé sur l'oxydation des matières oxydables présentes dans l'eau. Ces matières sont oxydées par un excès de $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure.

L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

III-4-2 Détermination des matières volatiles sèches

La détermination des M.V.S permet de suivre l'évolution de la biomasse dans le réacteur. Cette mesure s'effectue par séchage à $105^\circ C$ dans une étuve, puis calcination à $550^\circ C$ dans un four pendant 2 heures [26].

III-4-3 Analyse des paramètres physico-chimiques

D'autres paramètres physico-chimiques sont suivis au cours des essais de biodégradabilité :

- le pH
- la température
- l'oxygène dissous.

Ces trois paramètres sont mesurés par des appareils à électrodes.

- le titre alcalimétrique (TA)
- le titre alcalimétrique complet (TAC)

Ces deux paramètres sont déterminés par une méthode volumétrique [26].

- Les sulfates (SO_4^{2-}), sont déterminés par la méthode néphélométrique [26].

Son principe consiste à faire précipiter les sulfates en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum, le précipité obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de "Tween 20", les suspensions sont mesurées au spectrophotomètre à 650 nm.

- Les phosphates (PO_4^{3-}) sont mesurés selon la méthode de dosage des orthophosphates [26]. Son principe est basé sur le fait que les orthophosphates en milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium donnent un complexe phosphomolybdique qui réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleu susceptible d'un dosage colorimétrique.

- Les nitrates (NO_3^-) sont mesurés selon la méthode au salicylate de sodium [26]. Son principe est basé sur le fait que les nitrates donnent en présence du salicylate de sodium du paranitrosalicylate de sodium coloré en jaune, susceptible d'un dosage colorimétrique.

- Les nitrites (NO_2^-) sont mesurés selon la méthode au réactif de Zambelli [26]. Son principe est basé sur le fait que l'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ions ammonium et de phénol forme avec les ions NO_2^- un complexe coloré jaune, susceptible d'un dosage colorimétrique.
- Les ions ammonium (NH_4^+) sont mesurés par la méthode de Nessler [26]. Son principe est basé sur le fait que le réactif de Nessler iodomercurate de potassium alcalin en présence d'ions ammonium est décomposé avec formation d'iodure de dimercu-riammonium qui permet le dosage colorimétrique des ions ammonium.

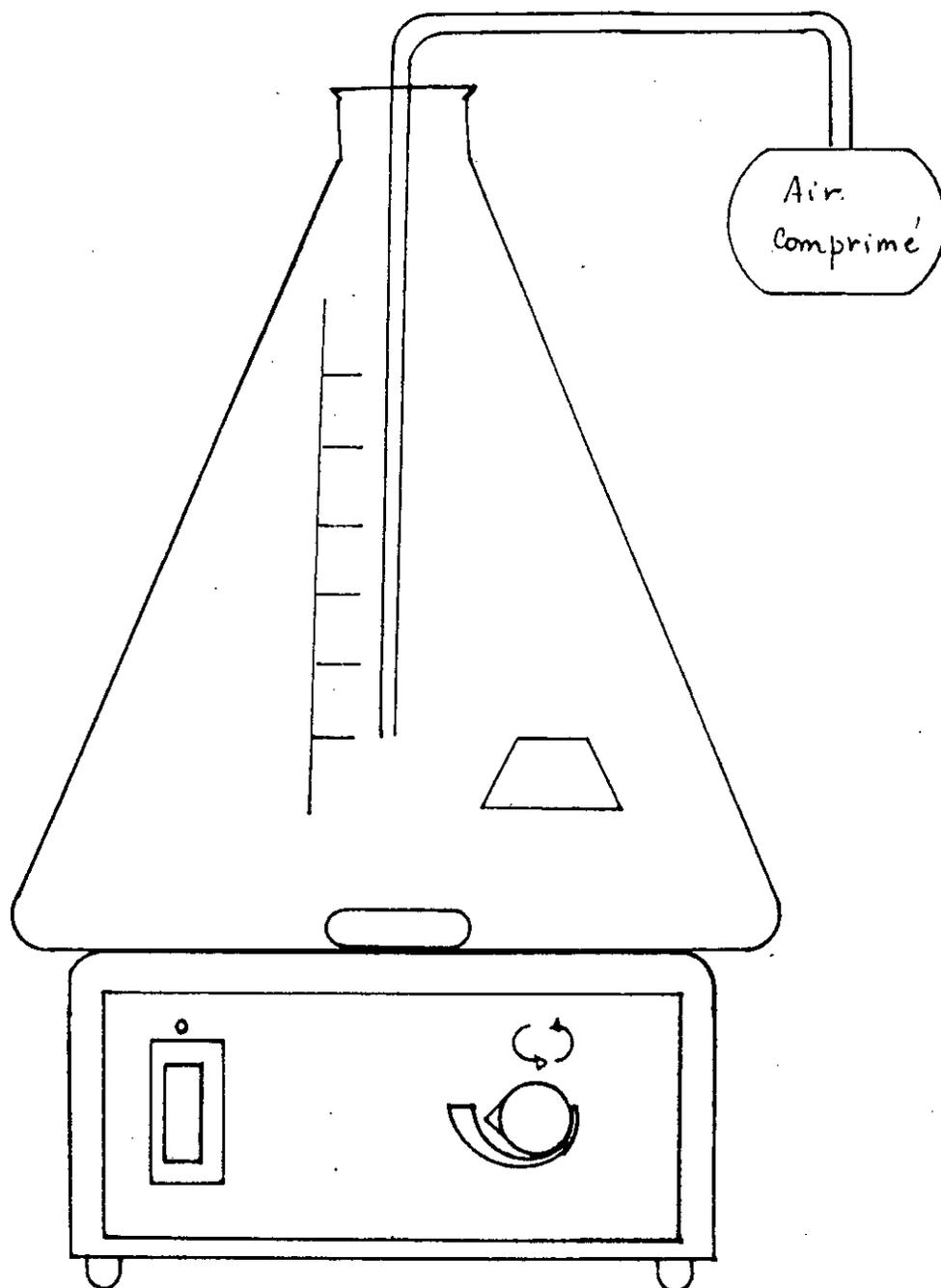


Fig III.1 : Schéma du dispositif de culture en batch.

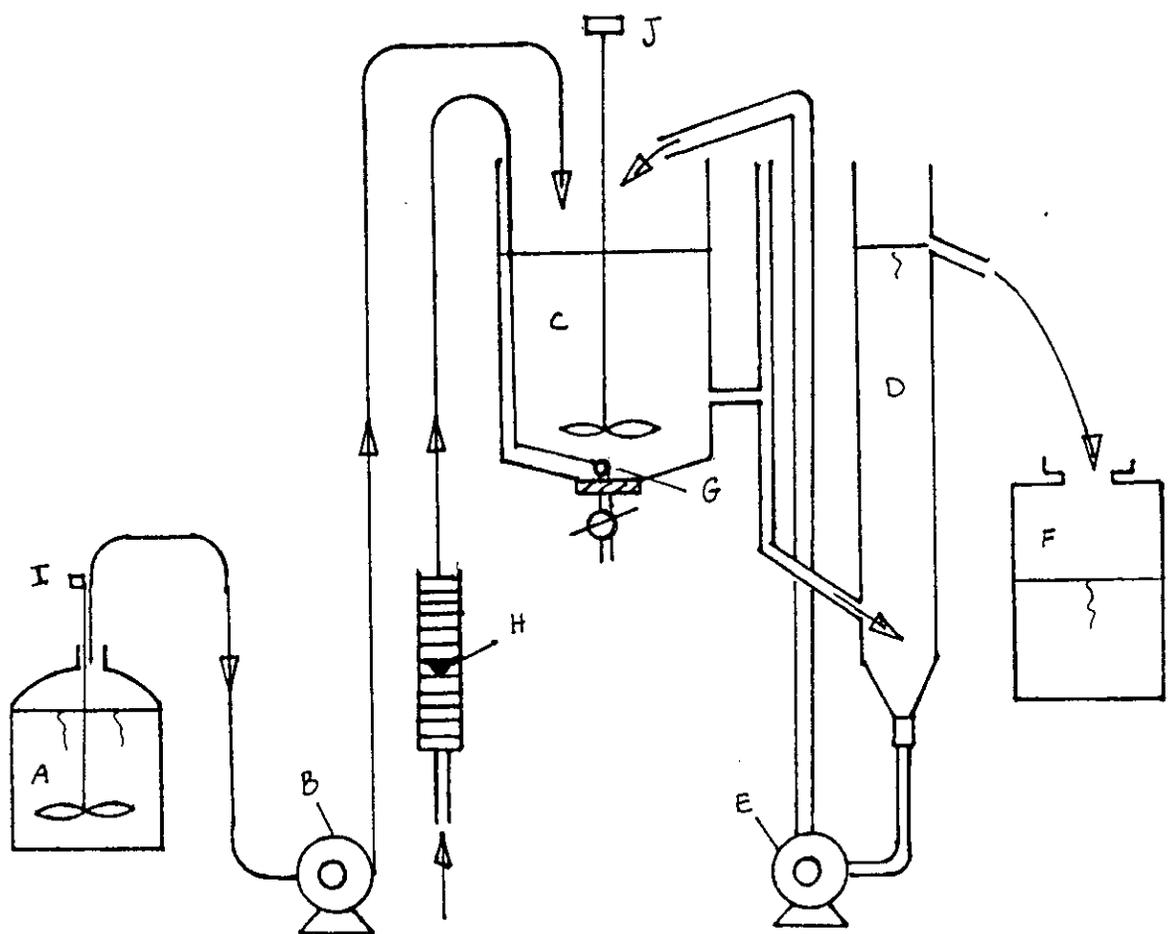


Fig III.2 : Schéma d'une installation à boues activées.

A: Réservoir

F: Collecteur

B,E : Pompes péristaltiques

G : Dispositif d'aération

C : Réacteur

H : Débitmètre

D : Décanteur

I,J : Agitateurs mécaniques.

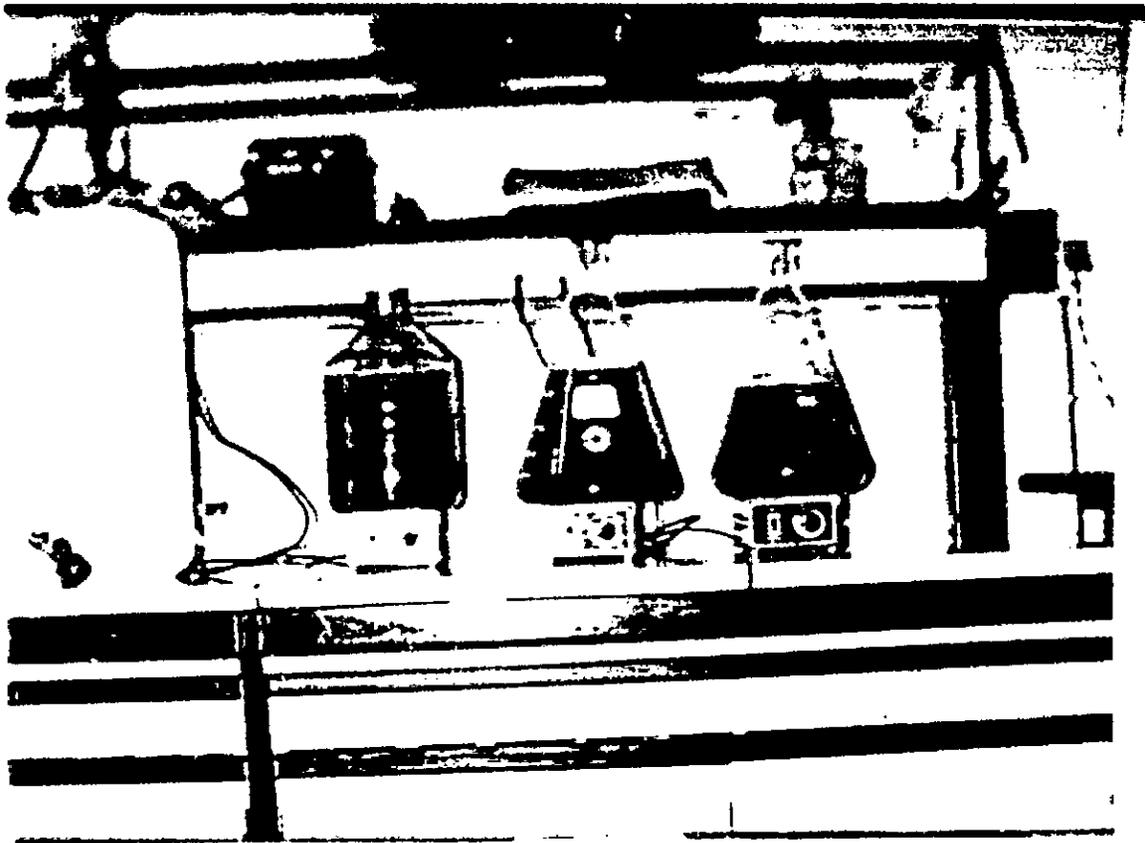


Photo 1

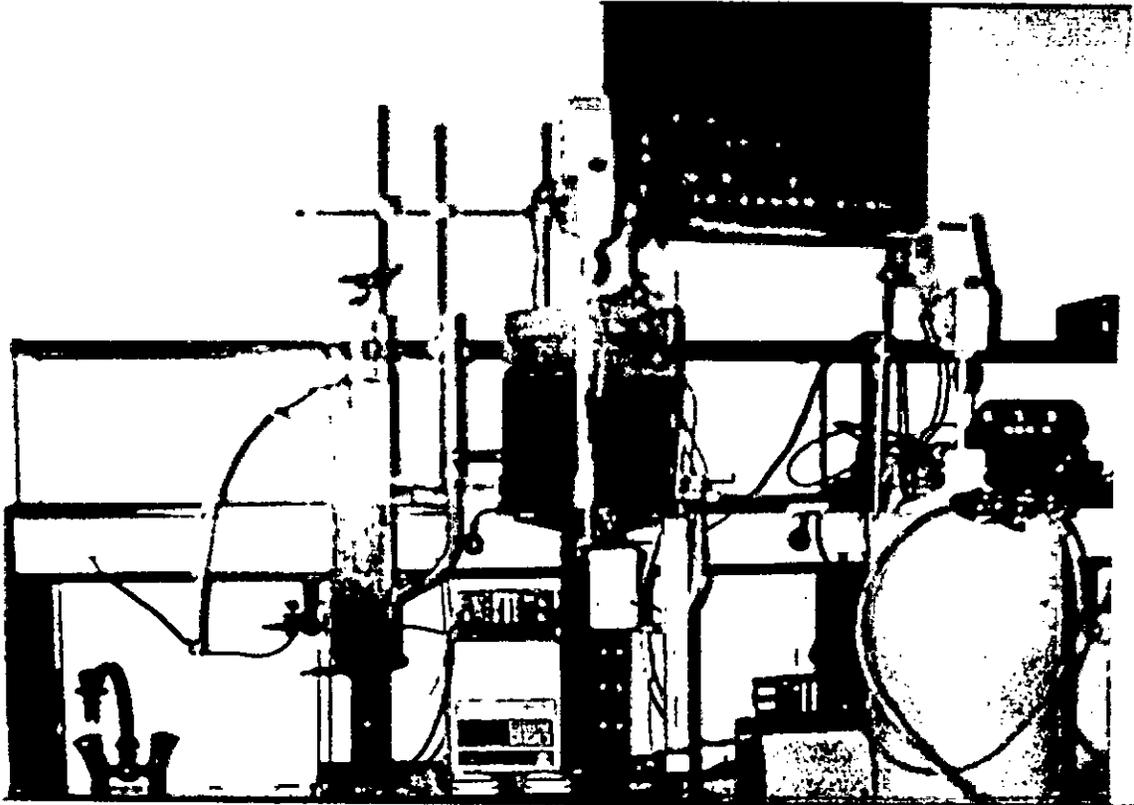


Photo 2

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS

"Nous devons croire au progrès de la science mais nous ne devons accorder qu'une confiance limitée aux formes que le progrès revêt successivement".

Michel Serres.

IV-1 Introduction

Les essais menés en batch ont été effectués afin d'estimer les paramètres cinétiques de la biodégradation et de vérifier la validité des modèles cinétiques appliqués à cette biodégradation.

Les essais en continu permettent de suivre en continu le comportement de la matière active, c'est à dire l'évolution de celle-ci par rapport à d'autres paramètres physico-chimiques, d'étudier l'influence de la concentration de la matière active sur les différents paramètres physico-chimiques.

IV-2 Culture en batch

IV-2-1 Evolution de la matière active

Nous observons une bonne élimination de la matière active pour des concentrations initiales en D.D.B.S inférieures ou égales à 40 mg/l (voir graphe fig IV.1). Au delà de cette valeur la biodégradation n'est pas totale, le temps de biodégradation doit être plus important.

Nous concluons que la biodégradabilité est plus importante pour de faibles concentrations, des concentrations élevées augmentent le temps de biodégradabilité.

Ces résultats sont confirmés par les travaux de S. Terzic, D. HRsak et M. Ahel [27].

IV-2-2 Evolution de la D.C.O

Les courbes de la fig IV.2 ne présentent pas la même allure que les courbes de biodégradation du D.D.B.S.

La présence d'une D.C.O résiduelle est décelée même dans le cas où la matière active est totalement éliminée.

Nous supposons que ceci est dûe au fait que cette matière active n'a pas été totalement minéralisée. Cette D.C.O résiduelle traduit la présence des sous produits de la biodégradation déjà cités au chapitre II-3-4.

Ces sous produits de dégradation sont déterminés par analyse chromatographique ou infra-rouge, la méthode au bleu de méthylène à celle seule ne suffit pas et ne permet pas de détecter ces derniers.

Remarque : Les résultats obtenus ne sont pas reproductibles pour toutes les manipulations, certaines valeurs sont parfois aberrantes. Ceci est essentiellement dû aux conditions opératoires, notamment les coupures de courant qui provoquent l'arrêt de l'aération, de l'agitation, et gêne le cours des analyses.

IV-2-3 Evolution des M.V.S

La fig IV.3 donne l'évolution des M.V.S en fonction du temps, ces courbes ont l'allure d'une courbe de croissance microbienne donnée au chapitre II-3-3.

Il apparaît que la biomasse n'évolue pas considérablement avec les concentrations de D.D.B.S initiales car les gammes de concentrations étudiées sont étroites et ne permettent pas de voir la relation substrat/biomasse. Ceci étant confirmé par les travaux de S. Terzic DHrsak et M. Ahel [27].

IV-2-4 Evolution des paramètres physico-chimiques

Les tableaux IV.1, IV.2, IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6 montrent que les paramètres mesurés tels que le pH, la température et le O₂ dissous ne subissent aucune variation, ceci a été confirmé dans la littérature citée en bibliographie [28].

IV-2-5 Détermination des paramètres cinétiques

IV-2-5-1 Cinétique de dégradation du D.D.B.S

La fig IV.1 montre que la vitesse de dégradation du D.D.B.S est pratiquement constante pour des concentrations initiales inférieures ou égales à 50 mg/l. Il nous est possible de dire que la réaction de dégradation du D.D.B.S est d'ordre zéro pour des concentrations initiales allant de 10 à 50 mg/l.

La fig IV.4 représente la vitesse d'élimination du D.D.B.S en fonction de la concentration initiale de D.D.B.S.

On remarque que cette vitesse augmente en fonction de la concentration initiale de D.D.B.S. Cependant les résultats obtenus permettent de dire que le modèle cinétique de MONOD serait approprié pour décrire la cinétique de biodégradabilité du D.D.B.S.

La représentation graphique (fig IV.5) donne l'inverse de la vitesse d'élimination du D.D.B.S en fonction de l'inverse de la teneur en D.D.B.S initiale. Ceci permet de déterminer les paramètres cinétiques relatifs au modèle de MONOD.

- la vitesse maximale du D.D.B.S :

$$r_s \text{ max} = 2,105 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

- la constante de demi saturation relative au D.D.B.S :

$$k_s = 50 \text{ mg/l.}$$

Selon le modèle mathématique de MONOD appliqué à la dégradation du D.D.B.S, la vitesse d'élimination du D.D.B.S s'écrit :

$$r_s = 2,105 \cdot 10^{-3} \frac{[\text{D.D.B.S}]}{[\text{D.D.B.S}] + 50}$$

IV-2-5-2 Cinétique d'élimination de la D.C.O

La fig IV.6 donne l'évolution de la vitesse initiale d'élimination de la D.C.O en fonction de la D.C.O initiale; ce graphe montre que la vitesse initiale d'élimination de la D.C.O augmente avec la D.C.O initiale. Toutefois, elle ne permet pas de dire que la cinétique de dégradation de la D.C.O suit le modèle de MONOD.

IV-2-5-3 Cinétique d'évolution des M.V.S

Sachant que la croissance microbienne n'est pas limitée par le substrat, on peut écrire en phase exponentielle la vitesse de croissance microbienne comme suit :

$$r_x = \frac{dX}{dt} = u X = u_{max} \cdot X \quad u = u_{max}$$

X étant la concentration en biomasse (g M.V.S)

u_{max} : vitesse spécifique de croissance microbienne.

$$\text{d'où} \quad \frac{M.V.S.}{M.V.S_0} = \exp u_{max} \cdot t$$

Pour la détermination de u_{max} , on procède à une linéarisation par la représentation de $\log \frac{M.V.S}{M.V.S_0}$ en fonction du temps. u_{max} est donné par la pente des droites.

Les résultats sont donnés dans le tableau IV.9. Les valeurs obtenues de u_{max} augmentent légèrement avec l'augmentation des concentrations initiales en D.D.B.S. En outre, nous avons calculé une valeur moyenne :

$$u_{max}(\text{moyen}) = 0,0127 \text{ h}^{-1}$$

IV-2-6 Conclusion

Cette étude nous a permis de conclure que la biodégradabilité du D.D.B.S dans une culture en batch est totale pour des concentrations en D.D.B.S ≤ 40 mg/l au delà de ce seuil la biodégradation s'avère être plus lente.

Par ailleurs, l'étude cinétique de la dégradation du D.D.B.S montre que celle-ci est d'ordre zéro par rapport au substrat.

L'application du modèle de MONOD, pour décrire la vitesse de dégradation a donné les résultats suivants pour les paramètres cinétiques :

$$r_{s,max} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

$$k_s = 50 \text{ mg/l.}$$

La faible valeur de k_s traduit la grande affinité entre la biomasse et le substrat, ce qui explique les rendements élevés d'élimination de la matière active.

**Détermination des paramètres physico-chimique à
différentes concentrations
Essais en batch**

Tableau IV.1

MA₀ = 10 mg/l

Temps (h)	Ph	T (°c)	O2 (mg/l)	MA (mg/l)	MVS (g/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	Rb (%)	Rc (%)
0	6.00	30.9	7.3	10	0.30	98.21	0	0
24	6.23	31.5	7.3	9.01	0.30	81.81	9.29	16.69
48	6.21	30.3	7.5	7.11	0.40	64.22	28.18	34.61
72	6.27	30.4	6.5	2.02	0.55	59.16	79.58	39.76
96	6.34	31.9	7.3	0	0.60	57.34	100	41.61

Tableau IV.2

MA₀ = 20 mg/l

Temps (h)	Ph	T (°c)	O2 (mg/l)	MA (mg/l)	MVS (g/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	Rb (%)	Rc (%)
0	6.13	30.3	7.5	20	0.30	107.14	0	0
24	6.21	30.8	7.2	18.62	0.30	104.18	6.90	2.76
48	6.35	31.1	6.9	13.89	0.40	100.09	30.55	6.58
72	6.43	29.2	7.5	7.66	0.60	90.21	61.70	15.58
96	6.16	29.2	7.0	3.11	0.65	67.34	84.43	37.15

Tableau IV.3

MA₀ = 30 mg/l

Temps (h)	Ph	T (°c)	O2 (mg/l)	MA (mg/l)	MVS (g/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	Rb (%)	Rc (%)
0	5.69	30.7	7.4	30	0.30	133.93	0	0
24	5.88	30.9	7.3	28.47	0.30	118.35	5.10	11.63
48	6.00	31.2	7.1	24.88	0.50	110.09	17.06	17.80
72	5.89	29.8	7.3	19.36	0.65	102.34	33.31	23.59
96	6.04	31	7.0	1.22	0.70	65.04	95.93	51.44

**Détermination des paramètres physico-chimique à
différentes concentrations
Essais en batch**

Tableau IV.4

MA₀ = 40 mg/l

Temps (h)	Ph	T (°c)	O2 (mg/l)	MA (mg/l)	MVS (g/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	Rb (%)	Rc (%)
0	6.34	30.0	7.7	40	0.30	173.92	0	0
24	6.32	29.8	7.6	30.91	0.35	117.39	39.23	32.50
48	6.31	29.2	7.3	20.07	0.50	67.27	49.82	61.32
72	6.30	28.0	7.9	16.58	0.65	55.02	58.55	68.36
96	6.31	28.6	7.7	14.04	-	-	64.89	-

Tableau IV.5

MA₀ = 50 mg/l

Temps (h)	Ph	T (°c)	O2 (mg/l)	MA (mg/l)	MVS (g/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	Rb (%)	Rc (%)
0	5.12	29.8	6.7	50	0.30	224.79	0	0
24	5.16	30.7	6.5	44.56	0.35	162.99	10.88	27.49
48	5.14	31.2	6.4	34.23	0.55	139.14	31.54	38.10
72	5.15	32.1	6.3	27.72	0.70	72.05	44.56	67.95
96	5.22	27.8	6.2	20.16	-	-	59.68	-

Tableau IV.6

MA₀ = 75 mg/l

Temps (h)	Ph	T (°c)	O2 (mg/l)	MA (mg/l)	MVS (g/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	Rb (%)	Rc (%)
0	4.01	30.10	6.5	75	0.30	330.45	0	0
24	4.02	30.50	6.3	57.27	0.40	198.23	23.64	40.01
48	4.01	29.90	6.1	44.53	0.65	121.74	40.62	63.16
72	4.00	30.10	5.3	33.83	0.75	105.86	54.89	67.96
96	4.02	28.50	6.7	32.95	-	-	56.06	-

Tableau IV.7MVS₀ = 0.3 g/l

Ma ₀ (mg/l)	10	20	30	40	50	75
V _s (mg/l.h)	0.1041	0.1770	0.2135	0.2760	0.3125	0.4950
r _s (mg/gMVS _h)	0.347	0.590	0.712	0.920	1.041	1.649

Tableau IV.8MVS₀ = 0.3 g/l

Ma ₀ (mg/l)	10	20	30	40	50	75
DCO ₀ (mg d'O ₂ /l)	98.21	107.14	133.93	173.92	224.79	330.45
V _c (mg d'O ₂ /l.h)	0.542	0.414	0.649	2.221	1.784	5.509
r _s (mg d'O ₂ /gMVS _h)	1.807	1.380	2.163	7.403	5.916	18.363

Tableau IV.9MVS₀ = 0.3 g/l

Ma ₀ (mg/l)	10	20	30	40	50	75
u max (h ⁻¹)	0.0096	0.0108	0.0130	0.0130	0.0151	0.0149

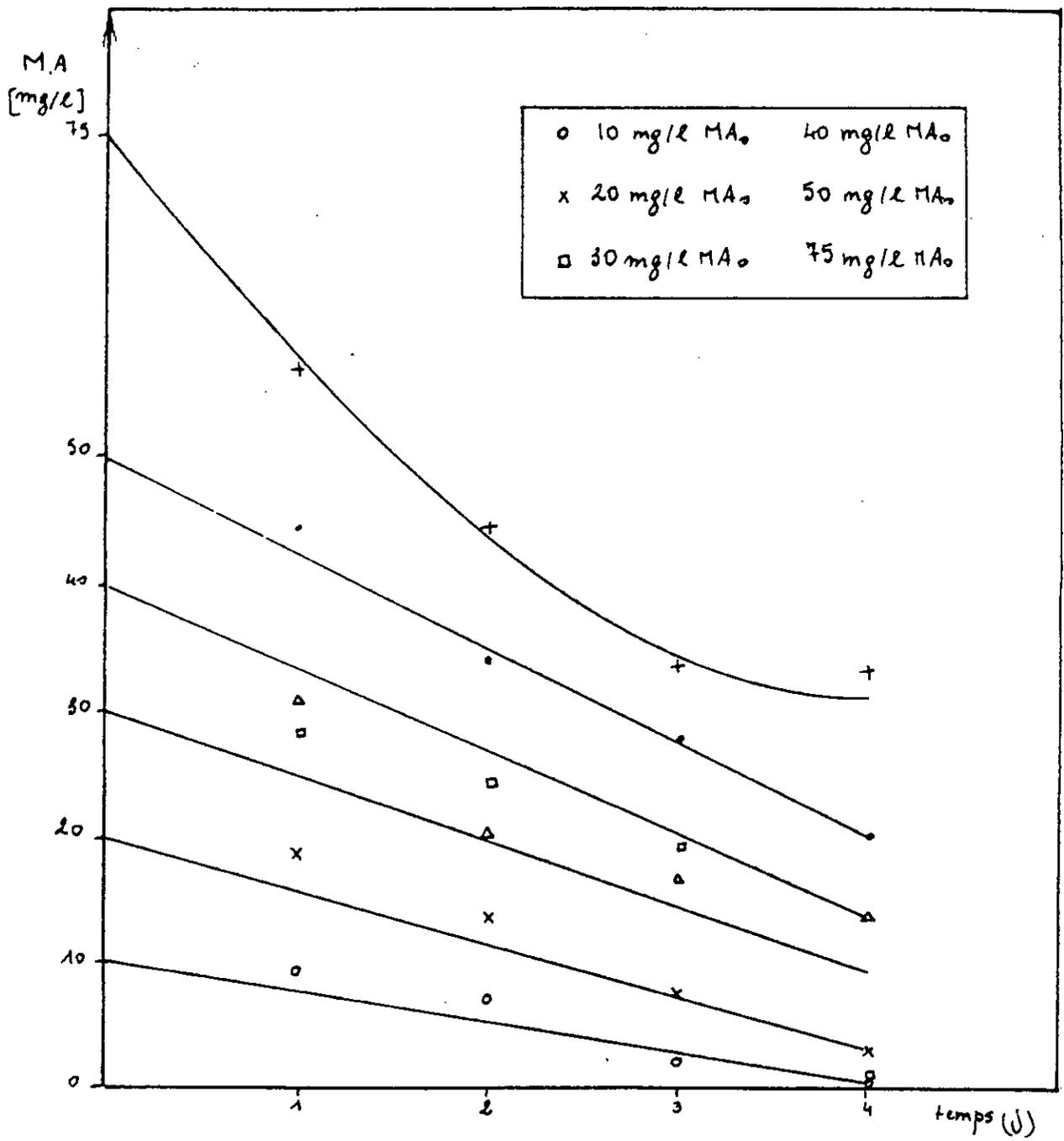


Fig IV.1 : Evolution de la MA en fonction du temps dans les essais en batch.

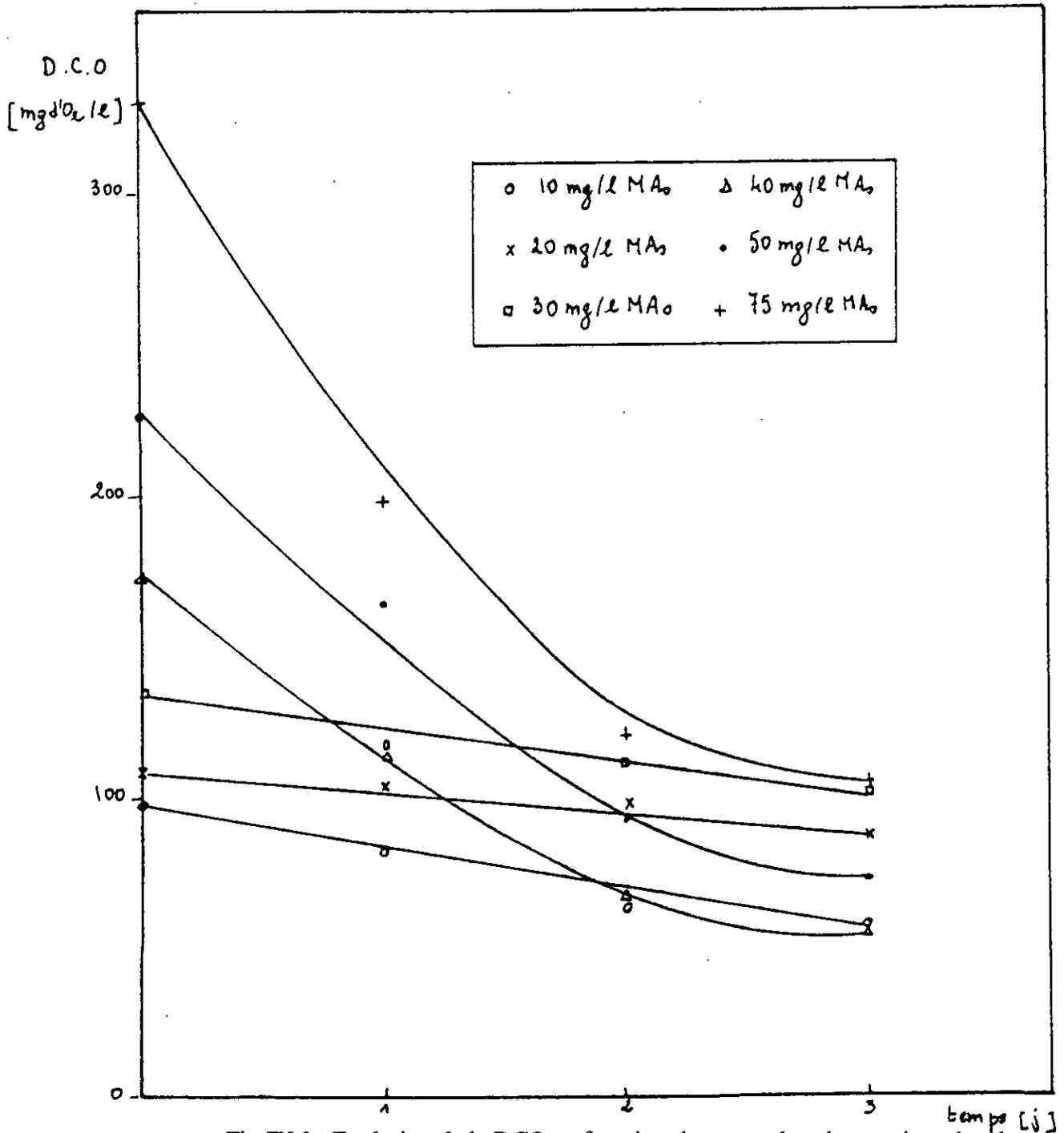


Fig IV.2 : Evolution de la DCO en fonction du temps dans les essais en batch.

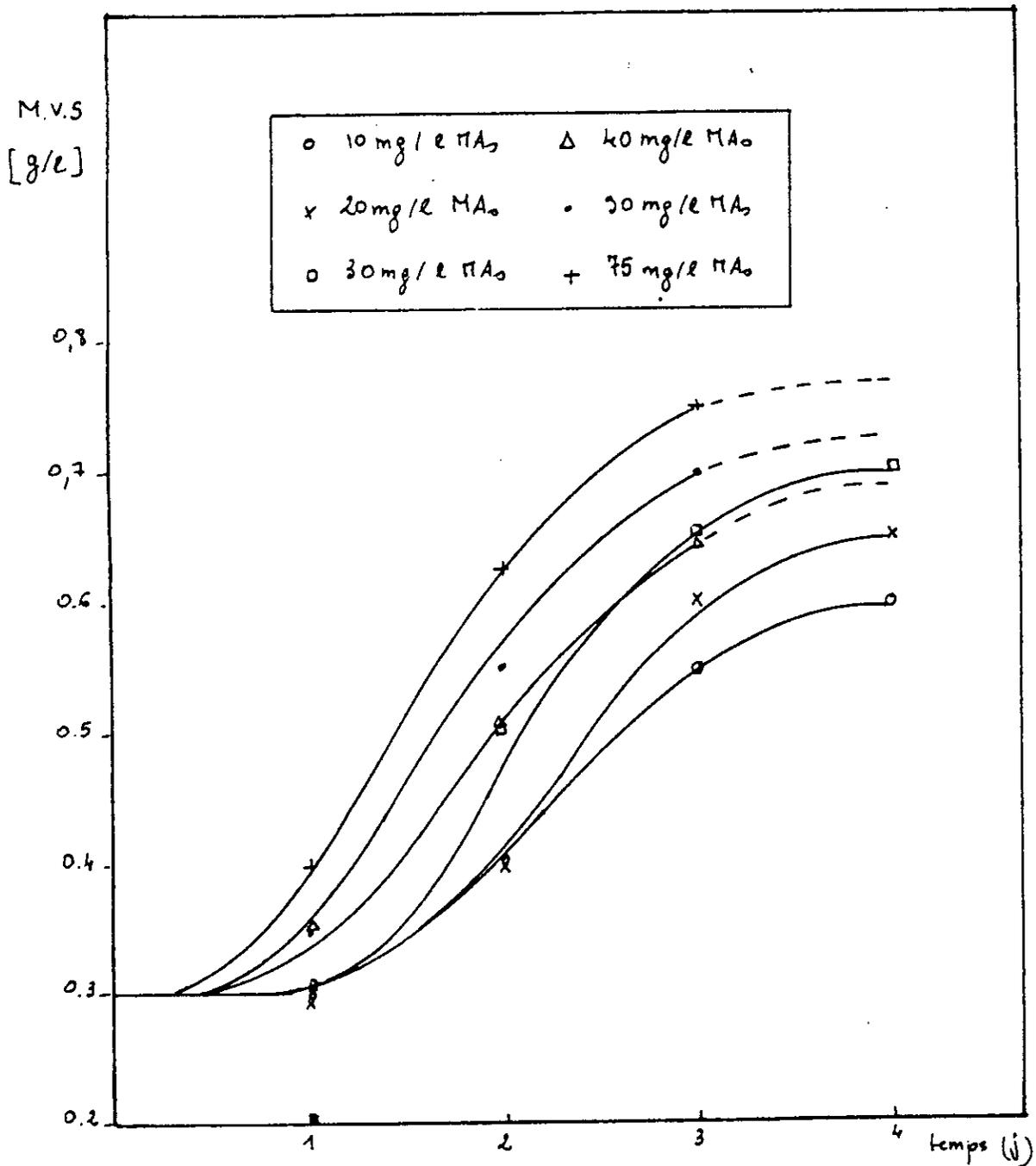


Fig IV.3 : Evolution des M.V.S en fonction du temps dans les essais en batch.

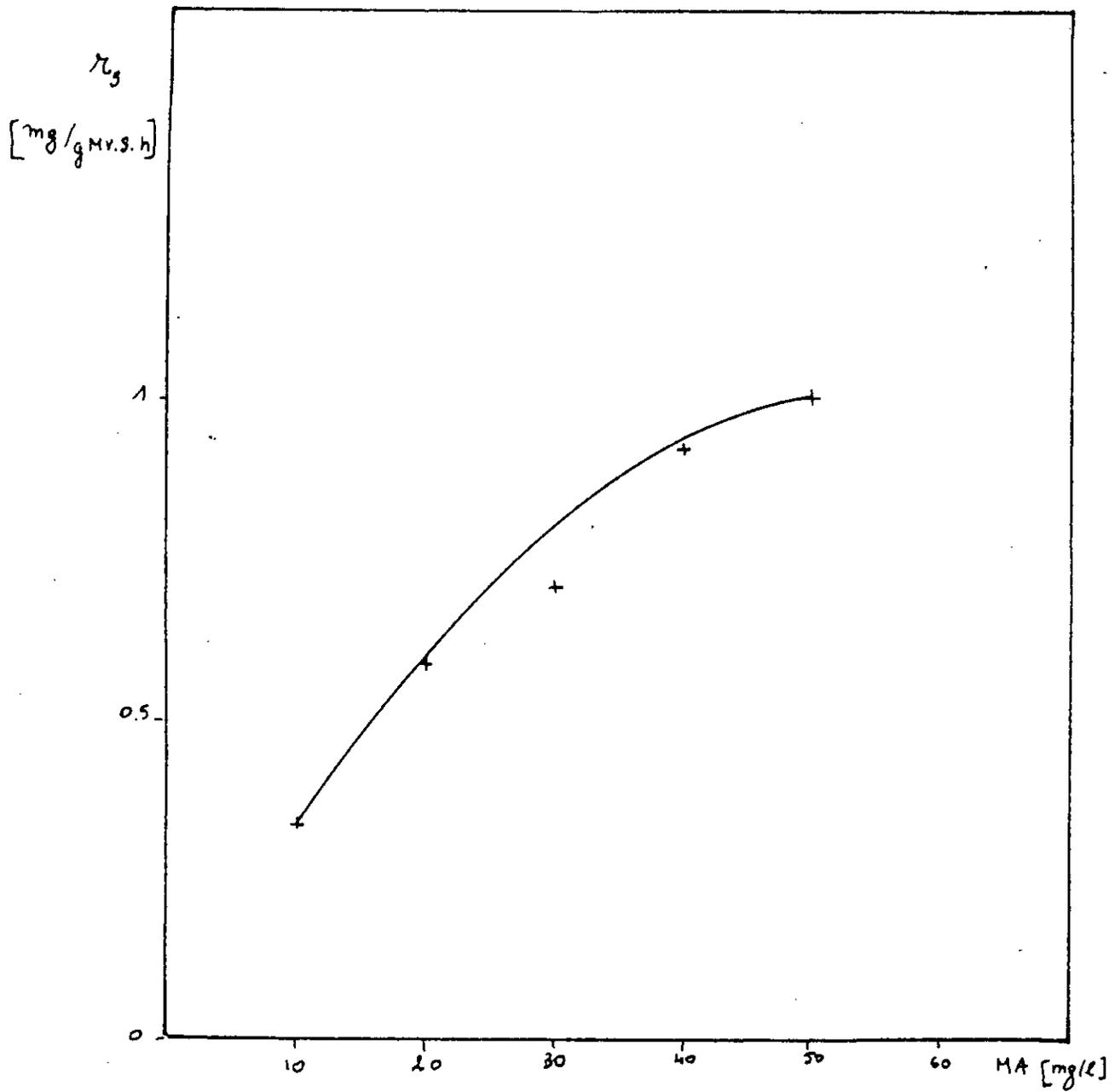


Fig IV.4 : Influence de la MA sur sa vitesse de dégradation dans les essais en batch.

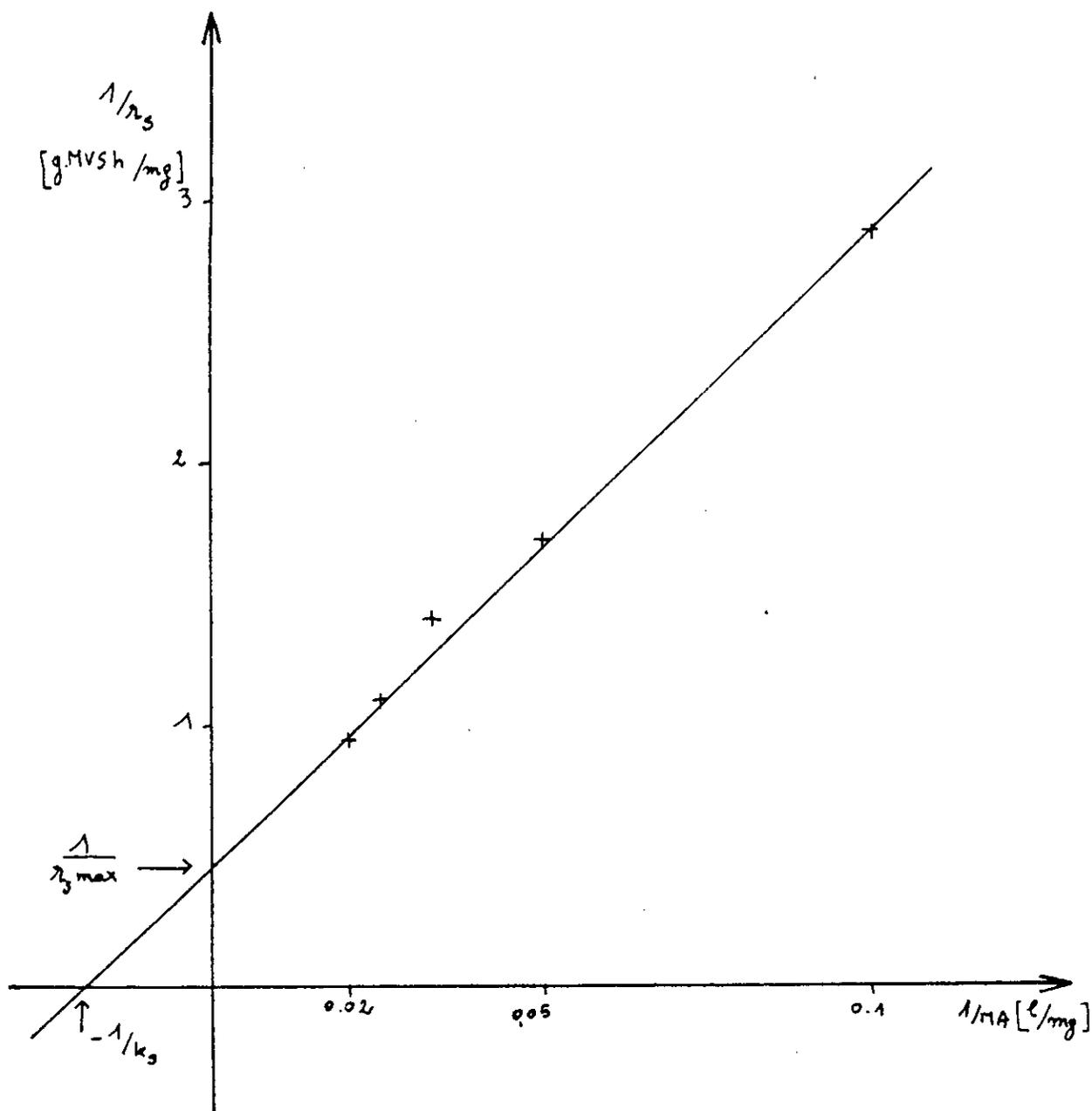


Fig IV.5 : Représentation de Lineweaver-Burk pour la dégradation de la MA dans les essais en batch.

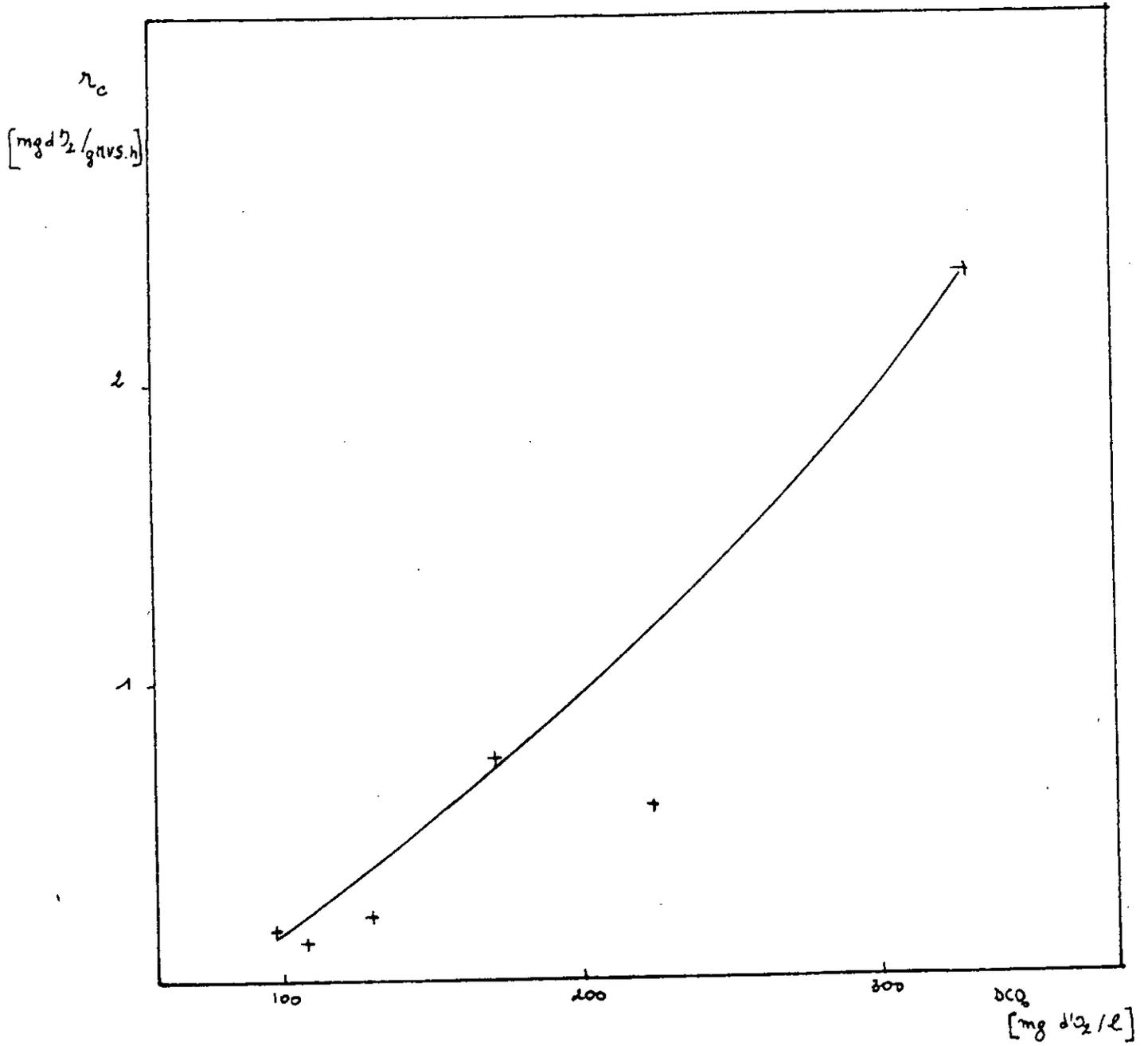


Fig IV.6 : Evolution des vitesses initiales d'élimination de la DCO dans les essais en batch.

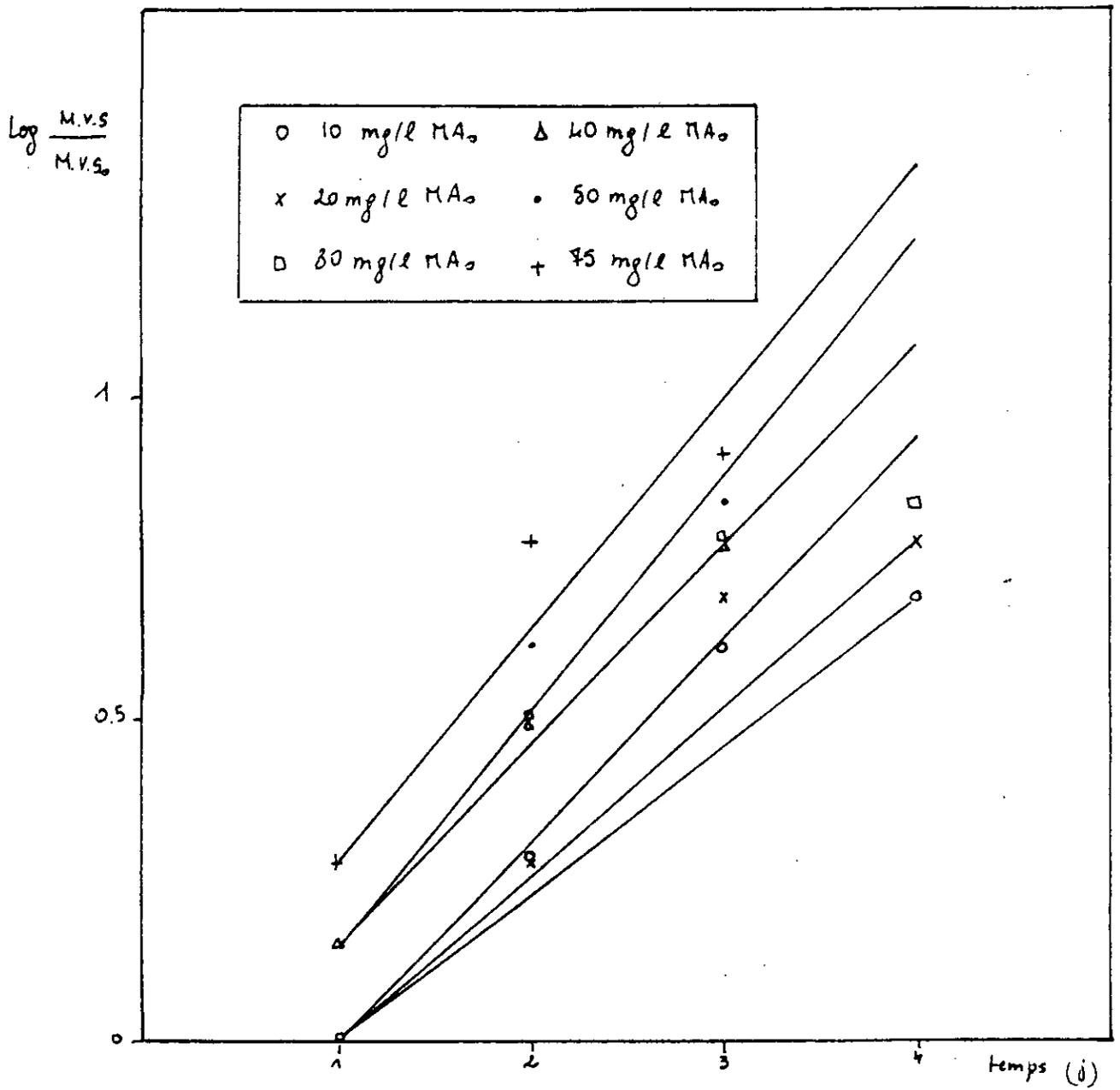


Fig IV.7 : Représentation de $\log \frac{MVS}{MVS_0}$ en fonction du temps.

IV-3 Culture en continu

IV-3-1 Evolution de la matière active

La représentation graphique de l'évolution de la matière active dans les effluents en fonction du temps fig IV.8, montre une nette diminution de la matière active.

Une biodégradation totale est obtenue au bout de 2 jours pour des concentrations en D.D.B.S ≤ 70 mg/l, à 100 mg/l la biodégradation totale n'est obtenue qu'au bout du 4^{ème} jour, ceci peut s'expliquer par l'effet inhibiteur des grandes quantités de substrat en présence.

Nous concluons comme dans le cas des essais en batch, que la biodégradabilité est plus importante pour des faibles concentrations.

Remarque : Dans le cas de la manipulation avec une concentration injectée de 70 mg/l, nous notons une dégradation très rapide et totale. Ceci peut s'expliquer par le fait que les boues activées ont été enrichies par un apport de boues fraîches, qui est à l'origine de la forte teneur en M.V.S initiales.

IV-3-2 Evolution de la D.C.O

Pour toutes les manipulations, nous observons la présence d'une D.C.O résiduelle, comme dans le cas des essais en batch.

Celle-ci est due à la présence des sous produits de la biodégradation.

L'évolution de la D.C.O n'est pas reproductible pour tous les essais, pour causes de problèmes de manipulations, notamment des conditions opératoires.

Une régression de la D.C.O est observée pendant les 2 premiers jours, comme dans le cas de la matière active, traduisant l'effet de biodégradabilité du D.D.B.S.

Les valeurs importantes enregistrées en fin de manipulation peuvent être expliquées par la formation des sous produits de biodégradation du D.D.B.S.

Effectivement à forte concentration le D.D.B.S n'est pas totalement minéralisé, mais c'est les sous produits (voir chapitre II-3-4) qui sont formés et qui peuvent être pris en compte lors du dosage de la D.C.O.

IV-3-3 Evolution de la biomasse

La fig IV.10 donne l'évolution des M.V.S en fonction du temps dans le cas où la concentration initiale en D.D.B.S est de 25 mg/l.

La courbe obtenue ne répond pas aux résultats avancés en bibliographie [6], et ne s'accorde pas avec les résultats obtenus dans les essais en batch.

En effet, l'évolution des M.V.S au cours du temps devrait suivre l'allure des courbes obtenues précédemment .

Ceci peut s'expliquer par les débordements de boues du bioréacteur causés par l'obstruction du tuyau de recirculation des boues.

IV-3-4 Evolution des paramètres physico-chimiques

Pour les différentes concentrations de D.D.B.S et lors de la biodégradation, les paramètres physico-chimiques suivis telsque pH, température, O₂ dissous, TA et TAC n'ont subi aucune influence et sont pratiquement constants au cours des essais.

Toutefois, les valeurs enregistrées restent dans un domaine favorable à la biodégradation. En effet, la température, qui en général dépasse les 25°C, optimise l'activité microbienne, comme il a été déjà montré dans les recherches menées par certains auteurs telsque S. Terzic DHRSAK et Mahel [27].

L'oxygène dissous n'est limitatif qu'à partir d'une valeur inférieure à 2mg d'O₂/l.

Le pH reste dans une plage de 5,5 à 7,5 qui favorise la croissance microbienne.

Une autre série de paramètres a été suivie dans le cas de l'essai avec une concentration initiale en D.D.B.S de 25 mg/l.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.14.

L'augmentation de la teneur en sulfates traduit la biodégradation des Alkylbenzènes sulfonates. Ces ions sulfates proviennent de la dégradation du groupement sulfonate.

La teneur en phosphate ne varie pratiquement pas au cours de la biodégradation.

Néanmoins, une diminution de leurs teneurs par rapport à l'eau d'entrée suppose leur assimilation par les microorganismes pour les besoins de leur croissance.

L'évolution des substances azotées montre qu'après quelques jours de biodégradation, la teneur en azote ammoniacal augmente légèrement ce qui a déjà été constaté dans la littérature [22].

En fin de réaction, la teneur en azote nitreux et nitrique ne varie que légèrement contrairement à la teneur en azote ammoniacal qui augmente, ceci étant dû à la dégradation de l'azote protéique, hypothèse déjà avancée dans la littérature [22] et qui décèle le début de la phase de déclin dans la courbe de croissance microbienne.

IV-3-5 Conclusion

L'étude de la biodégradabilité du D.D.B.S en système continu montre que la biodégradation est importante.

Cette élimination atteint les 90% pour de faibles concentrations en D.D.B.S (≤ 70 mg/l), à des concentrations plus élevées le temps de biodégradation peut être plus important.

La biodégradabilité du D.D.B.S n'a aucune influence sur les paramètres physico-chimiques de l'eau telsque : Ph, températures, O₂ dissous, TA et TAC.

Par contre d'autres paramètres telsque les teneurs en sulfates et nitrates augmentent dans les effluents et cela dans des proportions dépassant les normes de rejet.

**Détermination des paramètres physico-chimique à
différentes concentrations
Essais en continu**

Tableau IV.10

MA_E = 25 mg/l

Temps (h)	pH	T (°c)	O ₂ (mg/l)	MVS (g/l)	MA (mg /l)	R _b (%)	R _c (%)
0	7.28	26.0	8.60	3	-	-	-
24	7.49	26.5	8.50	-	3	88.00	30.31
48	7.58	26.0	8.30	2.9	1.9	92.40	35.42
72	7.92	27.0	8.90	2.8	2.4	90.40	54.52
144	7.86	25.0	9.00	2.4	2.8	88.80	89.47
168	7.64	24.4	10.70	2.0	9.1	63.60	64.70
192	7.53	25.5	8.40	1.8	4.55	81.80	86.84
216	7.86	24.8	7.00	1.8	4.09	83.64	70.46
240	7.74	24.4	6.50	2.4	2.61	89.56	27.26

PH_E = 7.57.

**Détermination des paramètres physico-chimiques à
différentes concentrations
Essais en continu**

Tableau IV.11

MA_E = 50 mg/l

Temps (h)	pH _s	pH _R	T (°C)	O ₂ (mg/l)	MA (mg/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R _b (%)	R _c (%)	MVS (g/l)
6	7.16	6.65	25.6	4.1	4.73	51.85	90.53	74.65	3
24	7.09	6.44	23.8	3.5	6.29	85.18	87.42	58.35	-
72	6.19	6.23	28.1	4.7	12.73	82.57	74.54	59.63	-
96	6.52	6.21	28.1	4.9	7.45	55.05	85.10	73.08	-
120	6.73	6.19	28.3	4.7	4.55	137.61	90.90	32.72	-
168	7.58	7.19	29.3	5.6	4.12	155.92	91.75	23.75	2.5

PH_E = 7.86 DCO_E = 204.54 mg d'O₂/l MVS₀ = 3g/l.

**Détermination des paramètres physico-chimiques à
différentes concentrations
Essais en continu**

Tableau IV.12

$MA_E = 70 \text{ mg/l}$

Temps (h)	pH _s	pH _R	T (°c)	O ₂ (mg/l)	MA (mg/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R _b (%)	R _c (%)
24	7.02	6.45	27.50	5.50	5.00	71.43	92.86	69.23
48	6.59	6.05	29.80	4.80	1.16	55.18	98.38	76.23
72	6.33	5.89	29.50	5.40	0.06	68.29	99.90	70.58
96	6.14	5.90	29.10	5.60	0	92.92	100	59.97

$PH_E = 5.48$ $DCO_E = 232.14 \text{ mg d'O}_2/\text{l}$ $MVS_0 = 4\text{g/l}$.

Tableau IV.13

$MA_E = 100 \text{ mg/l}$

Temps (h)	pH _s	pH _R	T (°c)	O ₂ (mg/l)	MA (mg/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R _b (%)	R _c (%)
24	6.22	3.67	29.30	7.50	73.66	176.24	26.34	24.94
48	6.19	5.66	30.10	7.20	58.23	131.18	41.77	44.13
72	5.98	5.72	28.20	7.00	30.18	92.51	69.82	60.55
96	6.24	5.61	27.70	5.50	10.35	—	89.65	—

$PH_E = 4.50$ $DCO_E = 234.79 \text{ mg d'O}_2/\text{l}$ $MVS_0 = 3\text{g/l}$.

**Détermination des paramètres physico-chimiques à
différentes concentrations
Essais en continu**

Tableau IV.14

MA_E = 25 mg/l

Concentration à l'entrée	temps (j)	2	3	6	7	8	9	10
0	TA (meq/l)	0.32	0.20	0.38	0.24	0.20	0.40	0.28
5.36	TAC (meq/l)	3.90	4.47	4.82	4.90	5.10	4.90	4.90
191.90	SO ₄ ³⁻ (mg/l)	229.30	210.60	354.13	322.75	291.38	309.31	331.72
0.83	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	0.35	0.29	0.30	0.29	0.32	0.19	0.29
0.064	NO ₂ ⁻ (mg/l)	0.040	0.057	0.029	0.026	0.028	0.037	0.028
37.02	NO ₃ ⁻ (mg/l)	95.50	88.60	86.96	55.26	67.32	56.38	58.91
0.018	NH ₄ ⁺ (mg/l)	0.046	0.021	0.020	0.019	0.026	0.018	0.044

PH_E = 7.57

MVS₀ = 3g/l.

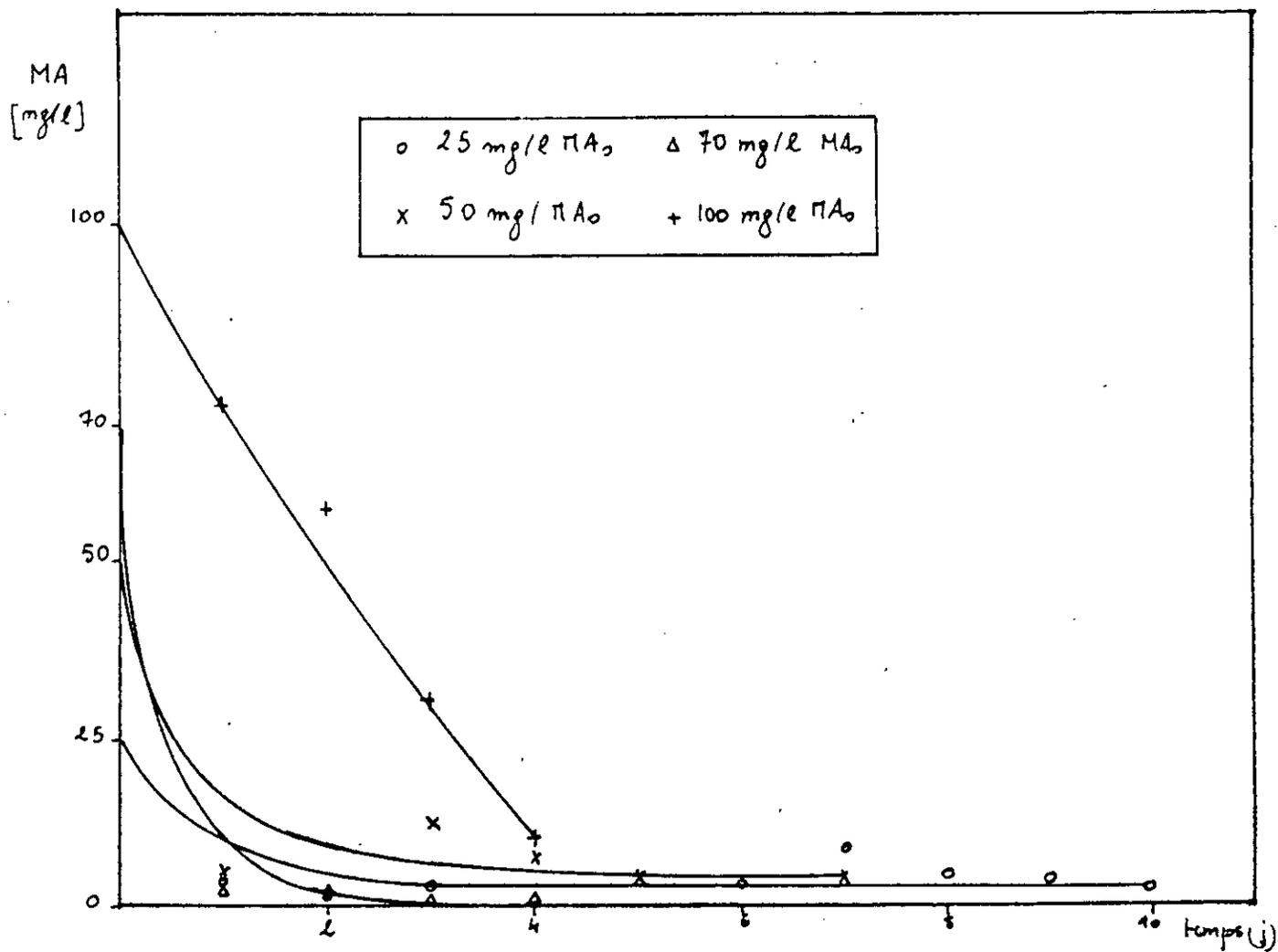


Fig IV.8 : Evolution de la matière active en fonction du temps dans les essais en continu.

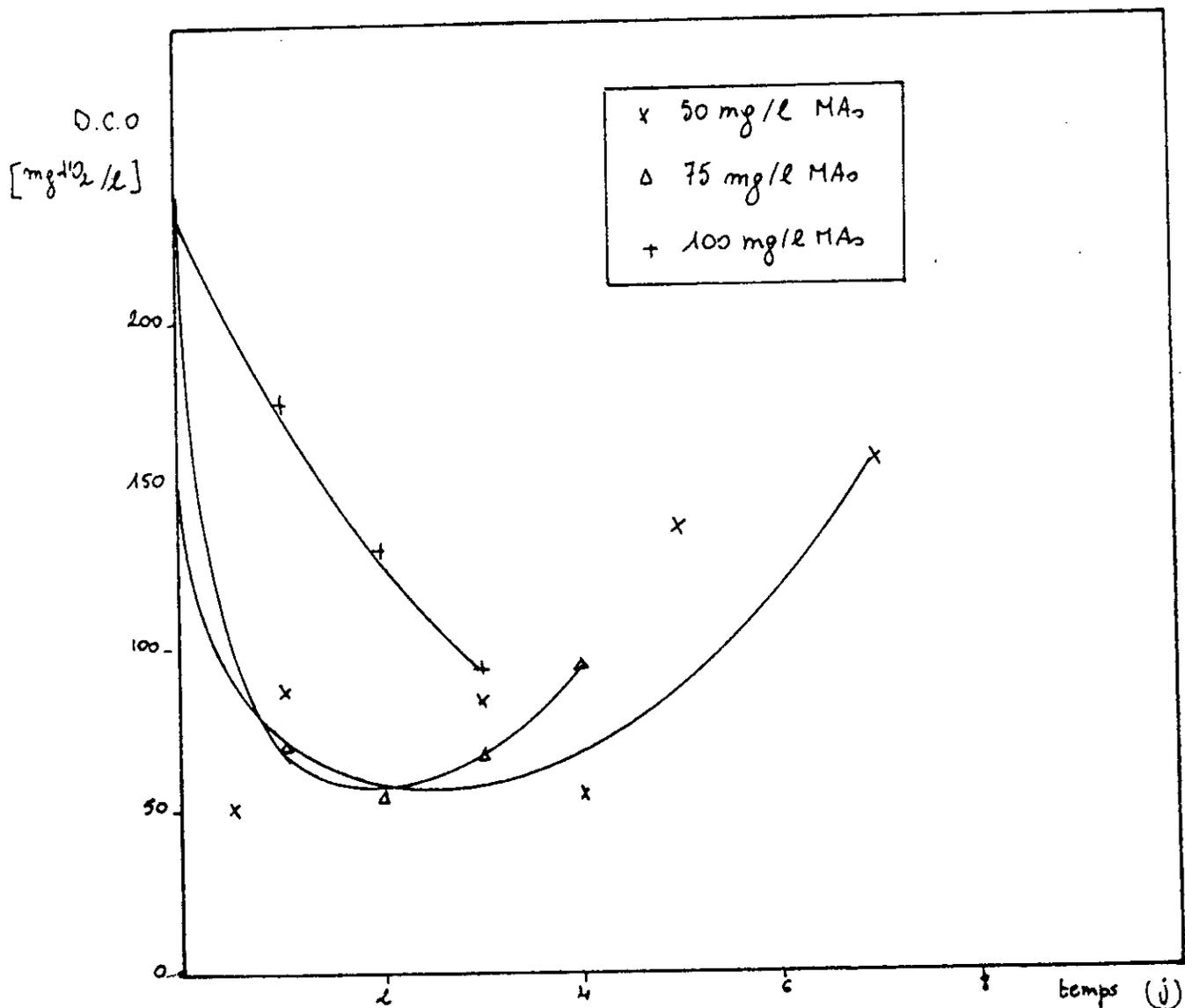


Fig IV.9 : Evolution de la DCO en fonction du temps dans les essais en continu.

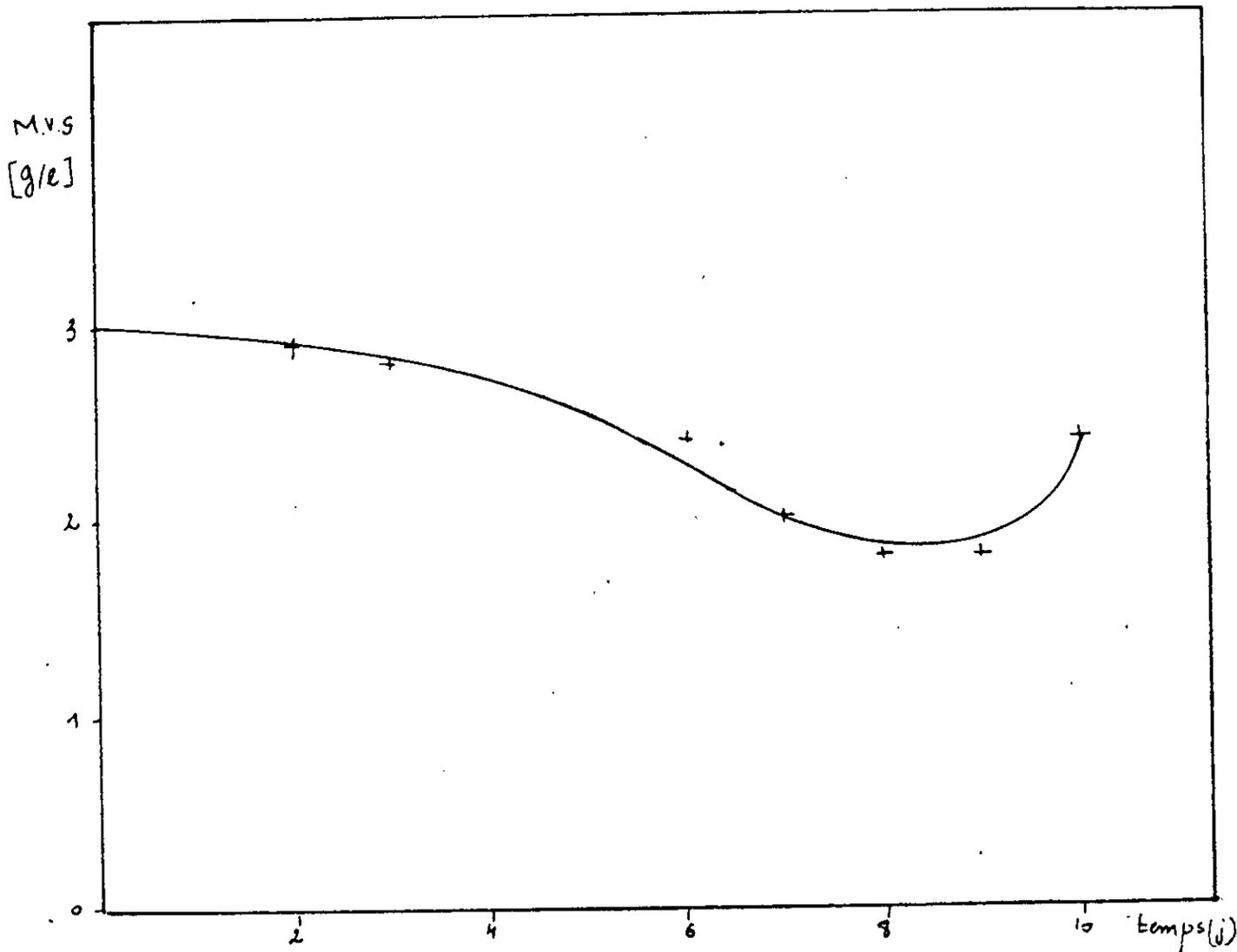


Fig IV.10 : Evolution des M.V.S en fonction du temps dans les essais en continu. $MA_E = 25 \text{ mg/l}$.

CHAPITRE V

CONCLUSION GENERALE

*"L'eau est le passé de l'homme, les
eaux sont l'avenir de l'humanité".*

Eckenfelder.

Le temps imparti pour cette étude ne nous a pas permis d'exploiter tous les paramètres et variables intervenant lors du phénomène de biodégradation.

Néanmoins nous concluons que la biodégradabilité du D.D.B.S est fonction de la concentration; ceci a d'ailleurs été confirmé par un grand nombre de travaux.

Des concentrations élevés de D.D.B.S exigent des temps de biodégradation plus importants. Il se poserait donc des problèmes d'accumulation dans le milieu de rejet provoquant une toxicité très grave de la faune et de la flore.

Ceci peut expliquer les différents incidents survenus au niveau du barrage Lakehal, Oued El Maleh et Oued Grouz, lorsqu'il se produit des rejets de fortes concentrations en D.D.B.S.

Ces incidents ont provoqué une destruction pratiquement totale de la faune et de la flore des milieux.

Nous avons également observé que la qualité physico-chimique de l'eau ne subit aucune influence au cours des phénomènes de biodégradation lorsque le D.D.B.S est le seul polluant (confirmé par d'autres travaux), seul les sulfates augmentent en raison de la désulfonation de la chaîne linéaire.

Cependant, il aurait été intéressant d'étudier l'interaction du D.D.B.S avec d'autres polluants telsque les hydrocarbures.

Faute de moyens et de temps , nous n'avons pas pu suivre l'évolution du D.D.B.S au cours de la dégradation de la matière active, c'est à dire sa transformation en sous produits de dégradation jusqu'à la minéralisation ultime en CO₂.

Un chromatographe couplé au spectro de masse est indispensable dans ce cas.

Le dosage au bleu de méthylène de la matière active n'est pas suffisant.

La D.C.O résiduelle dans les différents essais nous a permis de conclure que le D.D.B.S s'est transformé en sous produits qui a été pris en compte lors du dosage puis minéralisé en CO₂.

Ces sous produits peuvent avoir un impact toxique plus grave et plus important que le produit mère initial.

Concentration limites pour les déversements des eaux usées
(Normes suisses).

Paramètres	Expression des résultats	Qualités des eaux rejetées dans les eaux de surface.
T °	°C	≤ 30
pH	unité pH	6,5 ≤ pH ≤ 8,5
Conductivité	ms/cm	≤ 1
Turbidité	N.T.U	≤ 5
O ₂ dissous	mg/l	6
DBO ₅	mg d'O ₂ /l	40
DCO	mg d'O ₂ /l	120
M.E.S	mg/l	100
NH ₄ ⁺	mg/l	30
Agent de surf anionique	mg/l	2
Agent de surf non ionique	mg/l	aucune valeur proposée
PO ₄ ³⁻	mg/l	2
SiO ₂	mg/l	≤ 50
SO ₄ ²⁻	mg/l	≤ 50
Cl ⁻	mg/l	≤ 50
NO ₃ ⁻	mg/l	50
NO ₂ ⁻	mg/l	10

Bibliographie

- [1] : S. Cherid (1990).
Rapport de mission au complexe de détergents de Aïn Temouchent.
Centre de recherche pour la valorisation des hydrocarbures et de leurs
dérivés.
- [2] : G. Jakobi A. Löhr.
Detergents and textile washing principles and practice.
V.C.H. R.F.A.
- [3] : N. Pesson (1980).
Pollution des eaux continentales, incidences sur les biocénoses aquatiques.
Gauthiers. Villards. Paris.
- [4] : J.R. Vaillant (1973).
Protection de la qualité des eaux et maîtrise de la pollution, contrôle de
déversement d'eau polluée.
Eyroles. Paris.
- [5] : A. Shwartz et J. Perry (1956).
Chimie et technologie des agents tensio actifs.
Dunod. Paris.
- [6] : A. Gaïd (1984).
Épuration biologique des eaux usées urbaines.
O.P.U. Alger.
- [7] : R. Colson (1976).
Les surfactifs en cosmétologie.
Eyroles. Paris.
- [8] : W.A Sweeney and R.G. Anderson (1989).
Biodegradability of Alkylbenzene sulfonate.
J.A.O.C.S vol 66 n°12. Dec 1989. pp 1844.1849.
- [9] : S. Terzic D. Hrsk et M. Ahel (1992).
Primary biodegradation of linear Alkylbenzene sulfonates in estuarine waters.
Wat. Res. Vol 26 n°5. pp 585-591.
- [10] : R.J. Shimp (1989).
Biodegradation of linear Alkylbenzene sulfonate (L.A.S) in estuarine
environments.
Tenside - surf - det 26 (1989). 6 pp 390-393.
- [11] : R.D. Swisher (1987).
"Surfactant biodegradation".
Surfactant sciences series. Vol 18.

- [12] : F. Ramade (1979).
"Ecotoxicologie".
Masson. Paris.
- [13] : H. Meink, R. Hohlshuter (1977).
Les eaux résiduaires industrielles.
Masson. Paris.
- [14] : M. Aubert J. Aubert (1987).
Etude comparative de la toxicité de deux détergents vis à vis des chaînes
biologiques marines.
Rev. Inter. Oceangr.
- [15] : F. Edeline (1979).
L'épuration biologique des eaux résiduaires.
Tec et Doc. Paris.
- [16] : J.P. Larpent (1986).
"Element de microbiologie".
Ed. Herman. Paris.
- [17] : W.W. Eckenfelder (1982).
"Gestion des eaux usées".
Tec et Doc. Paris.
- [18] : G. Martin (1980).
Point sur l'épuration des effluents eau/air. Vol 1.
Eyroles. Paris.
- [19] : A.J. Willets (1973).
Microbial aspects of the biodegradation of synthetic detergents. a review.
Int. Biodetn. Bull. 3.10 (ISSN0020-6164).
- [20] : P.H. Duchene; E. Cotteux (1993).
Les éléments les plus significatifs de la microfaune des boues activées.
T.S.M n°9 Sep 1993. pp 471-477.
- [21] : R. Scriban (1988).
"Biotechnologie".
Tec et Doc. Paris.
- [22] : H. Roques (1980).
Fondement théorique du traitement biologique des eaux. 2^{ème} éd.
Tec et Doc. Paris.
- [23] : D.W. Roberts (1990).
A structure - activity relation ship - for linear Alkylbenzene sukfonate (L.A.S).
Initial biodegradation kinetics.
Comun- Torn- Com Esp- Deterg 1990. Vol 21. pp 183-190.

- [24] : Mark R. Smith (1990).
The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria.
Biodagradation 1990. Vol 1 n°2-3. pp 191-206.
- [25] : AFNOR (1982).
Receuil de normes françaises des agents de surface : détergents, savons.
- [26] : J. Rodier (1984).
"Analyse de l'eau".
Dunod. Paris.
- [27] : S. Terzic. D. Hrsak et M. Ahel (1992).
Enrichment and isolation of linear Alkylbenzene sulfonate (L.A.S) degrading
bacteria from estuarine and coastal waters.
Marine- Pollution- Bulletin. Vol 24, n°4. pp 199-204.
- [28] : J. Michael Dolan, III and Albert C. Henricks.
The lethality of an intact and degraded L.A.S mixture to bluegil sunfish and a
snail.
I. WAtEr Pollution. Vol 48 n°11, Nov 1976. pp 2570-2577.