

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

6/94

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT: GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DE L'ELIMINATION DU
P - NITROPHENOL PAR VOIES
CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE

Proposé par:
Melle HADDOUD

Etudié par:
BALOUL Hakim
KESSALI Djamel

Dirigé par:
Melle HADDOUD
Mr NAMA.E

PROMOTION: SEPTEMBRE 1994

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

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE D' L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état
en génie de l'environnement

SUJET

ETUDE DE L'ELIMINATION DU P-NITROPHENOL

PAR VOIES CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE

Présenté par: M^r BALOUL Hakim
M^r KESSALI Djamel

JURY:

Président : M^{me} TILIOUINE
Promoteurs : M^{elle} HADDOUD
M^r NAMANE
Examineurs : M^r LOUNICI
M^{me} MAAMERI

DEDICACES

*A mon père et ma mère
A ma grand mère
A mes frères et soeurs, ainsi qu'à toutes ma famille
A tous mes amis(es).*

KESSALI Djamel

*A mes chers parents
A mes frères
A mes cousins et cousines
A toutes ma promotion
A tous mes amis(es).*

BALOUL Hakim

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Nous tenons à remercier vivement :

- M^{lle} F. HADDOUD pour nous avoir dirigés et soutenus tout le long de l'élaboration de cette étude.

- Mr Y. MEGDOUD ainsi que tout le personnel du laboratoire de la chimie des eaux de l'ANRH, pour leur accueil chaleureux et leur disponibilité permanente.

- M^{lle} H.MOKRANE pour ses conseils très utiles.

- Mr N. ATTOU pour avoir veillé soigneusement à l'impression de cette thèse.

Nous remercions enfin, tous ceux qui de loin ou de près, ont contribué à l'élaboration de ce travail.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

SOMMAIRE

I) INTRODUCTION

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES SUBSTANCES PHENOLES

1-1) INTRODUCTION.....

1-2) LES EFFETS TOXIQUES DES SUBSTANCES PHENOLES.....

1-2-1) Effets sur l'Homme

1-2-1-1) intoxication aigue.....

1-2-1-2) intoxication chronique.....

1-2-2) Effets sur les poissons.....

1-2-3) Effets sur les organismes inférieurs.....

1-3) ORIGINES DES REJETS D'EAU CONTENANT DES SUBSTANCES PHENOLES.....

1-4) NORMES DE REJET DES SUBSTANCES PHENOLES.....

1-5) CONCLUSION.....

CHAPITRE II : PROCEDES DE TRAITEMENT DES REJETS PHENOLES

II-1) INTRODUCTION.....

II-2) LES PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES.....

II-2-1) Traitement par l'ozone.....

II-2-2) Traitement par les radiations U.V.....

II-2-3) Traitement par l'ozone + U.V.....

II-2-4) Traitement par adsorption sur charbon actif.....

II-2-5) Traitement par ozone-charbon actif.....

II-2-6) Traitement par le peroxyde d'hydrogène.....

II-2-6-1) Introduction.....

II-2-6-2) Les catalyseurs.....

II-2-6-2-1) Les catalyseurs chimiques.....

II-2-6-2-2) Les catalyseurs biologiques.....

II-3) TRAITEMENT BIOLOGIQUE.....

II-3-1) Différents aspects concernant les bactéries.....

II-3-1-1) Les besoins nutritifs.....

II-3-1-1-1) Les besoins élémentaires.....

II-3-1-1-2) Les besoins énergétiques.....	
II-3-1-1-3) Les besoins spécifiques.....	
II-3-1-2) Assimilation des aliments.....	
II-3-1-3) Le métabolisme.....	
II-3-1-3-1) Anabolisme.....	
II-3-1-3-2) Catal lisme.....	
II-3-1-4) Les conditions physico-chimique de croissance.....	
II-3-1-4-1) La température.....	
II-3-1-4-2) pH.....	
II-3-1-4-3) Pression partielle d'oxygène.....	
II-3-1-5) Les phases de croissance microbienne.....	
II-3-1-6) Modèles mathématiques de croissance microbienne.....	
* Modèle de Monod.....	
* Modèle de Haldane.....	
II-3-2) Traitement biologique des produits phénolés.....	
II-4) CONCLUSION.....	
 CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ELIMINATION DU P-NP PAR VOIE CHIMIQUE	
III-1) INTRODUCTION.....	
III-2) MATERIEL ET METHODES.....	
III-2-1) Dispositif expérimental.....	
III-2-2) Prélèvements et analyses.....	
III-3) ETUDE DE L'INFLUENCE DU pH.....	
III-4) ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR.....	
III-5) ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU P-NP.....	
III-6) ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU H ₂ O ₂	
III-7) EFFICACITE D'OXYDATION DU P-NP EN PRESENCE DES IONS Fe ³⁺	
III-8) CONCLUSION.....	

**CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ELIMINATION
DU P-NP PAR VOIE BIOLOGIQUE**

IV-1) INTRODUCTION.....

IV-2) MATERIEL ET METHODES.....

IV-2-1) Description du dispositif expérimental.....

IV-2-2) Ensemencement.....

IV-2-3) Composition du milieu.....

IV-2-4) Mode opératoire et analyses.....

IV-3) RESULTATS ET INTERPRETATIONS.....

IV-4) CONCLUSION.....

V) CONCLUSION GENERALE

ANNEXE

I) INTRODUCTION

1) INTRODUCTION

Ces dernières années, une certaine prise de conscience s'est éveillée chez les autorités de plusieurs états, du fait que l'environnement est de plus en plus menacé par une pollution toujours grandissante qui devient un véritable danger pour le maintien de la vie sur terre.

Les progrès technologiques et industriels, l'augmentation du trafic et la forte expansion des villes en sont les causes principales.

Le développement industriel contribue certes à l'amélioration du niveau de vie, mais il engendre aussi des retombées négatives qui impulsent une forte pression sur l'environnement et conduisent à sa dégradation de plus en plus croissante. Le problème de la pollution des eaux est devenu un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel et pourrait constituer à long terme un réel danger pour l'avenir de l'humanité, si des mesures adéquates, tant sur le plan technique que législatif, ne sont pas prises.

En effet, les rejets intenses dans les cours d'eau de différentes substances toxiques et surtout non biodégradables, réduisent graduellement la faune et la flore aquatique. Chaque année, on assiste à la disparition totale de plusieurs espèces animales et végétales. Ce qui conduit à un véritable déséquilibre du milieu naturel.

Dans notre travail, on s'intéressera à une substance qui contribue à sa manière à cette altération du milieu : Le P - nitrophénol.

Ce produit substitué du phénol présente une toxicité vis à vis de certains poissons et organismes inférieurs. Il peut aussi à fortes doses présenter une toxicité vis à vis de l'homme.

Il est donc nécessaire de traiter les rejets d'eaux usées susceptibles de contenir le P - nitrophénol afin d'éviter toute pollution du milieu.

Nous allons donc considérer 2 méthodes distinctes d'élimination du P - nitrophénol :

La première consiste à un traitement chimique par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur : L'ion ferreux Fe^{2+} .

La seconde est un traitement biologique par des boues prélevées de la station d'épuration des eaux usées de la ville de STAOUELI.

I-1) INTRODUCTION

Le terme de phénols englobe un ensemble de composés hydroxylés du benzène. Leur rejet dans le milieu naturel est généralement une source de pollution. Leur toxicité se manifeste en général vis à vis de l'homme et des organismes vivants aquatiques.

I-2) LES EFFETS TOXIQUES DES SUBSTANCES PHENOLEES

I-2-1) Effets sur l'homme

On distingue deux types d'intoxications :

I-2-1-1) Intoxication aiguë

C'est une action par ingestion. Elle est peu fréquente et surtout accidentelle. La mort peut survenir dans un laps de temps généralement assez court par syncope respiratoire [19].

Sur la peau, l'applications de solutions aqueuses de phénols pour cautériser la peau, peut si le contact est prolongé, occasionner des lésions locales dont la plus grave est la gangrène phénique. Cette gangrène est d'abord insidieuse, elle évolue sans douleur, ensuite la plaie devient noirâtre et douloureuse [24].

I-2-1-2) Intoxication chronique

L'absorption de produits phénolés par petites doses de façon répétée est susceptible de provoquer des troubles digestifs, l'irritation des voies respiratoires et des troubles nerveux (vertiges, céphalées). Ces symptômes sont connus sous le nom de parasme phénique. Ils peuvent s'accompagner de troubles cutanés (érythèmes, eczémas). [19].

I-2-2) Effets sur les poissons

En petites quantités (0,1 à 0,2 mg/l), le phénol déprécie la saveur des poissons et les rend inconsommables (goût de phénol). En doses toxiques, il provoque chez les poissons des états d'excitation de courte durée, suivis de perte d'équilibre : 10 mg/l de chlorophénol ont une action toxique en une heure, 1,4 mg/l en 48 heures (limite de mortalité moyenne).

Une dose de 0,37 mg/l est tolérée sans aucune lésion [23].

Pour une période de contact de 6 h, on obtient vis à vis du vairon, les limites de mortalité suivantes pour divers composés nitro.

TABLEAU 1-1 : limites de mortalité vis à vis du vairon [23].

composés nitro	limite de mortalité, mg / l		
	eau distillée	eau dure	température (°c)
<i>o</i> -nitrophénol	14 - 18	125 - 130	22
<i>m</i> -nitrophénol	9 - 10	20 - 22	22
<i>p</i> -nitrophénol	4 - 6	30 - 33	22

1-2-3) Effets sur les organismes inférieurs

Les organismes inférieurs qui participent activement à l'épuration biologique des eaux résiduaires peuvent tolérer des concentrations de phénol de 40 à 50 mg/l, sans que leur activité vitale en soit compromise.

A partir de concentrations plus élevées, il se produit une transformation de la micro-faune. La limite maximum pouvant être admise pour l'épuration biologique des eaux résiduaires est d'environ 75 mg/l. Certaines espèces de bactéries sont toutefois encore capables de dégrader les phénols en concentrations de 2000 mg/l [23].

Les bactéries nitrifiantes, par contre se caractérisent par une sensibilité particulière. Pour diminuer de 75 % le pouvoir nitrifiant d'une boue activée non acclimatée, il suffit de 5,6 mg/l de phénol, 12,8 mg/l d'*o*-crésol, 11,4 mg/l de *m*-crésol, 16,5 mg/l de *p*-crésol et plus de 50 mg/l de dichlorophénol.

Le tableau suivant donne la limite de toxicité de divers composés phénoliques vis à vis de certains organismes inférieurs.

TABLEAU 1-2 : Limite de toxicité vis à vis certains organismes inférieurs. [23]

composés phénoliques	limite de toxicité , mg / l		
	bactéries (Esh - coli)	algues (scenedesnus)	petits crustacés (Daphnia)
<i>p</i> - aminophénol	8 - 10	6	0,6
<i>p</i> - butylphénol	plus de 100	10	8
<i>m</i> - crésol	600	40	28
<i>o</i> - crésol	60	40	16
<i>p</i> - crésol	plus de 1000	6	12
hydroquinone	50	4	0,6
phénol	plus de 1000	40	16

I-3) ORIGINES DES REJETS D'EAU CONTENANT DES SUBSTANCES PHENOLEES

Les phénols susceptibles de se rencontrer dans les eaux sont généralement d'origine industrielle. Cependant, il faut se souvenir que la quantité de dérivés hydroxylés rejetés journallement par l'organisme humain (transformation du tryptophane en indoxyle et processus de détoxication) est évaluée à 200 à 300 mg .[26]

Les industries pouvant être à l'origine de rejets de substances phénolées sont les usines chimiques, les cockeries, l'industrie papetière, les raffineries, les usines pétrochimiquesetc.

Les revêtements bitumineux des canalisations peuvent conduire à l'émission de produits phénoliques. Ces substances peuvent ainsi apparaître par dégradation des pesticides, fongicides et herbicides.

Les tableaux suivants donnent la composition de certaines eaux résiduaires contenant des substances phénolées.

TABLEAU 1-3 : Composition des eaux résiduaires de cockeries. [8]

pH	_____	10,1
phénol	_____	4 g/l
o-crésol	_____	1,6 g/l
p-crésol	_____	1,4 g/l
COT	_____	8 g/l

TABLEAU 1-4 : Composition des eaux résiduaires d'une usine pétrochimique[24]

phénol	_____	60 mg/l
o-crésol	_____	15 mg/l
p-crésol	_____	18 mg/l
DCO	_____	790 mg/l
COT	_____	230 mg/l

TABLEAU 1-5 : Composition des eaux résiduaires de raffineries de pétrole [24]

pH	_____	8,8
MES	_____	46 mg/l
DCO	_____	625 mg/l
Phénols	_____	22 mg/l
Hydrocarbures	_____	30 mg/l
Détergents	_____	13,7 mg/l

Tableau 1- 6 : Composition des eaux résiduaires de la fabrique de benzol [24]

PH	8,4
Hydrogène sulfuré	224 mg/l
Phénols volatiles	52 mg/l
Acide Cyanhydrique	784 mg/l
Azote organique	852 mg/l
Pyridine	379 mg/l

I-4) NORMES DE REJET DES SUBSTANCES PHENOLES

La réglementation Française prévoit que les phénols ne doivent pas être détectables organoleptiquement après ajout de 2 mg/l de chlore.

La directive des communautés Européennes indique comme teneur des phénols dans l'eau destinée à la consommation humaine, une concentration maximale admissible de 0,5 mg/l et ceci à l'exclusion des phénols naturelles qui ne réagissent pas au chlore.

Les normes Américaines donnent à leur part comme concentration limite des composés phénolés dans l'eau 1 µg/l. [26]

I-5) CONCLUSION

La présence des composés phénolés dans l'eau a le plus souvent pour origine les pollutions industrielles. D'une façon générale, ils ne se retrouvent qu'en quantités très faibles et de ce fait, leur toxicité est limitée, s'ils ne sont pas absorbés pendant de longues périodes.

Cependant pour éviter les effets toxiques des substances phénolées sur l'homme et sur l'environnement, il convient de procéder à un traitement approprié de ces produits avant leur rejet dans le milieu naturel.

CHAPITRE II

PROCEDES DE TRAITEMENT DES REJETS PHENOLES

II-1) INTRODUCTION

Les procédés de traitement des rejets d'eaux phénoliques se répartissent en deux grandes catégories :

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

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

En effet, pour les petites exploitations ou le volume n'atteint que quelques m³ 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 solution.

Parmi les méthodes de récupération, on peut citer :

- * L'extraction liquide-liquide.
- * L'absorption sur charbon actif, gel de silice ou autre absorbants
- * L'évaporation des phénols insufflation de vapeur dans les eaux phénoliques portées à ébullition. [24]

Les procédés de traitement des eaux résiduaires phénoliques peuvent aussi être en 2 grandes classes :

- * Les procédés physico-chimiques
- * Les procédés biologiques

II-2) LES PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES

II-2-1) Traitement par l'ozone

Dans le cas où les eaux susceptibles de contenir des phénols sont utilisées pour produire de l'eau potable, la toxicité des phénols et la formation de goûts et d'odeurs désagréables après traitement par le chlore remettent en cause ce type de traitement.

L'ozonation semble être une alternative à ce problème.

Plusieurs auteurs ont montré que l'ozone peut induire la polymérisation des composés phénoliques.

J.P Duguet et Coll ont montré l'efficacité de coupler l'ozonation avec la filtration [8] : La formation de grosses molécules insolubles dans l'eau et susceptibles d'être filtrées, donne à ce genre de traitement une grande efficacité surtout quant la teneur en produit phénoliques est importante.

Coskun Yurteri et Mirat D [32] ont montré que les produits d'ozonation de différentes substances phénolées sont plus biodégradables que les produits d'origine. Le même résultat a été obtenu par E.Gilbert [12].

Le pH joue un rôle important dans la fixation des doses d'ozones à utiliser : elle double quant le pH passe de 12 à 7 [22].

Le principal inconvénient du traitement par l'ozone s'avère être sa décomposition rapide en oxygène. Il est donc indispensable de le produire juste avant son utilisation, chose qui est très coûteuse [8].

II-2-2) Traitement par les radiations U.V.

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

Des études menées par certains auteurs ont montré que les rayons U.V. donnent dans l'eau, en présence d'oxygène, des réactions radicalaires en chaînes produisant des radicaux tels que OH° et O_2H° (hydroxyde et hydroperoxyde) [24].

A.P Davis et C.P Huang [6] ont trouvé que le taux d'oxydation dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration en phénols, l'intensité des radiations et la température.

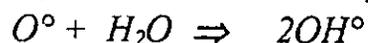
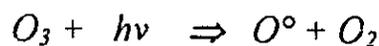
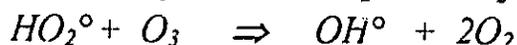
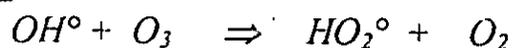
Yi Tin Wang [30] a pour sa part montré que les produits d'ozonation de plusieurs composés phénoliques s'apprêtent bien à la dégradation en anaérobiose.

11-2-3) Traitement par l'ozone + UV

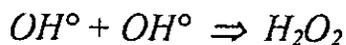
Il a été observé après des travaux effectués par plusieurs auteurs que l'association ozone + UV est plus performante pour l'élimination des composés phénoliques que l'ozone seul [15],[14].

Jusqu'à présent, le mécanisme réactionnel n'est pas parfaitement connu pour ce type d'oxydation. Cependant plusieurs recherches s'accordent à dire que la réaction en chaîne s'enclenche par les photons UV, qui décomposent l'ozone en une molécule d'oxygène et un radical d'oxygène. Ce dernier réagirait ensuite avec une molécule d'eau pour produire deux radicaux hydroxyls.

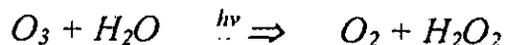
On peut donc schématiser ainsi la réaction photolytique [22] :

Initiation:Propagation :

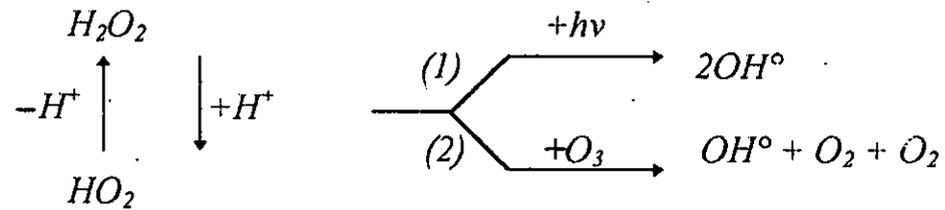
En phase aqueuse, les radicaux hydroxyls peuvent se combiner pour donner le peroxyde d'hydrogène



Par ailleurs, la production directe de H_2O_2 est également invoquée:



Le peroxyde d'hydrogène peut ainsi être photoïysé ou décomposé par l'ozone selon le schéma suivant :



Mirat D, Gurol et Robert Vatisstas [15] ont montré que le taux d'élimination des phénols par l'ozone augmente avec le pH de la solution en absence ou en présence de radiations U V.

II-2-4) Traitement par adsorption sur charbon actif

Le charbon actif en poudre permet une réduction de la teneur en phénols plus ou moins importante suivant la nature, la dose, la type de charbon actif et la concentration du milieu.

Quand on veut éliminer totalement les phénols, l'adsorption par filtration sur charbon actif en grain devient nécessaire.

En général, les phénols sont aisément adsorbées par les différents charbons en grains.

Néanmoins, ce type de procédés 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 phénols. De plus la régénération de l'adsorbant occasionne des dépenses excessives [24].

D'autre part K.A. Groff et Coll ont obtenue des résultats encourageants pour l'adsorption des phénols sur des résines synthétiques [13].

II-2-5) Combinaison ozone - charbon actif

La combinaison ozone - charbon actif est envisageable en cas de risque de pointe importante de la teneur en phénols. Dans ce cas, l'emploi de l'ozone seul peut devenir insuffisant.

La combinaison ozone - charbon actif en grains n'est à retenir qu'en cas de présence pendant de périodes relativement prolongées de quantités importantes de phénols [7].

II-2-6) Traitement par le peroxyde d'hydrogène

II-2-6-1) Introduction

L'oxydation chimique est généralement réservée aux effluents contenant des composés qui sont toxiques, réfractaires ou inhibiteurs vis à vis des micro-organismes. Au cas contraire l'oxydation biologique serait la mieux adaptée et économiquement plus intéressante que l'oxydation chimique.

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant chimique qui a été utilisé pour traiter à la fois les eaux usées industrielles et urbaines.

Il a été utilisé pour oxyder les cyanures dans les rejets provenant des tanneries et des puits de gaz naturel.

Le peroxyde d'hydrogène a aussi été appliqué aux systèmes de traitement des rejets municipaux pour éliminer les composés organiques réfractaires.

Il est aussi efficace pour le contrôle de l'odeur et la corrosion des canalisations de collecte d'égouts et des systèmes de traitement [10].

Plusieurs études menées sur différents composés phénoliques ont montré l'efficacité de l'élimination de ces produits par le peroxyde d'hydrogène.

Ces études s'accordent par contre à considérer ce type d'oxydation comme un prétraitement suivi d'un traitement biologique [4].

II-2-6-2) Les catalyseurs.

L'oxydation par le H_2O_2 est une réaction catalytique. Différents catalyseurs ont été utilisés à cet effet. Ils se divisent en 2 classes importantes :

- Les catalyseurs chimiques
- Les catalyseurs biologiques.

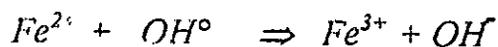
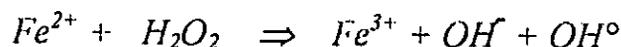
Nous nous contenterons d'énumérer les plus fréquemment cités par les différents auteurs.

II-2-6-1) Les catalyseurs chimiquesa) Les sels ferreux

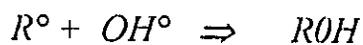
Ce sont les catalyseurs les plus utilisés. Le H_2O_2 en combinaison avec un sel ferreux est communément appelé le réactif de Fenton.

Ce dernier qui a été décrit pour la première fois en 1894, joue le rôle d'un agent oxydant à travers la formation de radicaux hydroxyls libres [10].

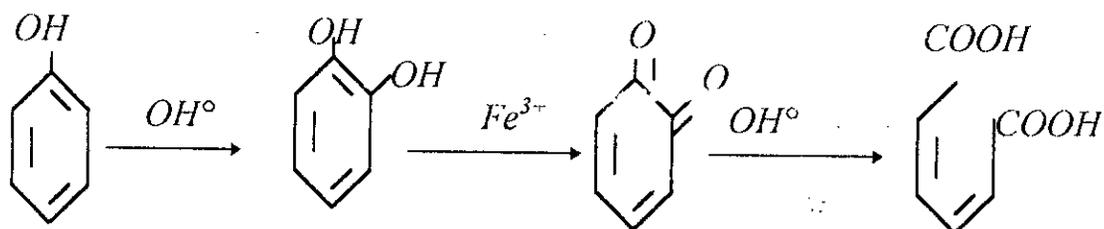
A pH acide, 2 types de mécanismes sont à considérer selon que le composé organique propage ou non les radicaux [24].

* Oxydation en chaîne* Oxydation sans chaîne

Dans le cas où le radical R° ne peut entraîner la décomposition du peroxyde d'hydrogène :



Hugh R. Eisenhauer [10] a montré que le processus d'oxydation du phénol obéit à la réaction :



Selon le même auteur, plusieurs phénols substitués furent oxydés par le réactif de Fenton de la même manière que pour les phénols. En général, plus le degré de substitution était grand, plus le taux de réaction était faible, particulièrement quand la substitution est dans la position ortho et para.

Quand la totalité des positions étaient bloquées (penta-chlorophénol), il n'y a pas de réaction.

Les phénols substitués par le groupement méthyle étaient plus résistantes à l'oxydation que le phénol. Cependant, la plupart des halophénols étaient rapidement oxydés, le taux de réaction diminue dans l'ordre : $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Cela peut être attribué à l'électronégativité des groupement halogénés.

Les phénols substitués en position méta (exp : carbinyl, nitro) étaient rapidement oxydés par le réactif de Fenton.

Le taux d'oxydation des phénols augmente avec la concentration de H_2O_2 et Fe^{2+} . Alors que le pH optimum varie entre 3 et 4 [10],[3].

Le tableau 2-1, illustre l'influence de la concentration du H_2O_2 et Fe^{2+} sur le taux d'oxydation du phénol.

TABLEAU 2-1 : Réaction du phénol avec le réactif de Fenton *

$Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2$ (moles par mole de phénol)	H_2O_2 (moles par mole de phénol)	Concentration du phénol (mg/l)		
		2 min	5 min	10 min
0,1	9	33,6	27,8	8,5
0,25	9	21,2	11,6	0
0,5	9	3,0	0	0
1	9	0	0	0
1	3	2,0	0	0
1	2	13,2	8,8	8,0
1	1	16,0	14,2	13,6
1	0,5	22,4	19,0	16,0

*Des solutions contenant 50 mg/l de phénol sont mises en réaction avec le réactif de Fenton à pH 3 et 10° c.

b) Les ions ferriques et cuivriques supportés sur Alumine

N. Al.Hayek et Coll [2] ont montré que l'utilisation des catalyseurs supportés constitue une approche intéressante. En effet, l'oxydation des polluants aqueux en phase homogène pose le problème fondamental de leur élimination après utilisation.

A cet effet, l'utilisation de catalyseurs (Fe et Fe-cu) supportés sur alumine offre des résultats remarquables.

Les auteurs cités précédemment n'ont pas pu préciser le mécanisme de l'oxydation des composés sur le catalyseur. Ils ont néanmoins pu comparer l'activité de différents catalyseurs selon les conditions de leur préparation (sans traitement thermique, par oxydation sous courant d'air à 450 °c ou par réduction thermique à 500 et 700 °c sous courant d'hydrogène).

Les résultats obtenus au cours de cette étude permettent de dégager les principales observations suivantes .

- * La décomposition du H_2O_2 est toujours plus importantes sur le catalyseur réduit que sur le catalyseur oxydé.
- * L'apparition de fer en solution est plus importante avec le catalyseur réduit qu'avec le catalyseur oxydé.
- * La présence de cuivre conduit à une stabilisation du fer sur le support pendant l'utilisation du catalyseur, tandis que le cuivre passe facilement en solution.

c) Le tamis de silicate de titane

La découverte du titane substitué (TS-1) et (TS-2) a permis des progrès remarquables dans l'oxydation catalytique. Ces matériaux catalysent l'oxydation de différents types de substrats organiques par le H_2O_2 .

Par exemple, TS-1 est utilisé commercialement pour l'oxydation du phénol en hydroquinone et catéchol [20].

D.R.C Huybrechts et co. [18] ont montré que l'activation du H_2O_2 se fait par l'intermédiaire du groupement titanyle par formation de complexes peroxo-titaniques.

II-2-6-2-2) LES CATALYSEURS BIOLOGIQUES

a) La ligninase

Phanerochaete chrysosporium, un champignon responsable de la pourriture du bois produit des enzymes dégradant la lignine, qui ont été impliqués dans la biodégradation de plusieurs polluants. Une de ces enzymes, la ligninase est capable de catalyser l'oxydation de plusieurs polluants phénoliques par le peroxyde d'hydrogène.

Michael D. Aitken et Coll ont étudié l'oxydation par le H_2O_2 en présence de ligninase de 5 composés phénolés : le P - chlorophénol, l'o- crésol, le P-introphénol et le pentachlorophénol.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU 2-2 : Oxydation en batch de phénols en présence de ligninase [1]

Composé	Taux d'élimination (%)	
	pH 3,0	pH 4,75
Phénol	14	29
P - chlorophénol	50	31
O - crésol	44 - 62	37 - 69
P - nitrophénol	0	indéterminé
Pentachlorophénol	> 99	> 99

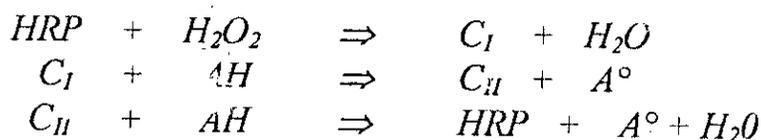
Cette étude a montré que des taux d'élimination des phénols assez élevés sont obtenus en utilisant des concentrations élevées en enzymes, un pH voisin de 4 et une addition contrôlée du peroxyde d'hydrogène. En effet et pour cette dernière condition, le p-introphénol qui n'était pas du tout oxydé à pH 3 en réacteur discontinue était éliminé à 43 % à pH 3 et à 62 à pH 4,75 en semi-continu.

Cela étant du au fait que l'inactivation de l'enzyme était minimisée en minimisant l'accumulation du peroxyde dans le mélange réactionnel.

b) La Horseradish peroxydase (HRP)

Klibanov et Coll [5] ont récemment développé une nouvelle méthode pour l'élimination des phénols en impliquant une enzyme; la Horseradish peroxydase (HRP) et le H_2O_2

Le mécanisme réactionnel est le suivant [1] :



C = composé

AH = substrat oxydable

A° = radical libre du substrat

L'utilisation de la HRP n'est cependant pas très intéressante en raison du coût très élevé de ce type de traitement.

c) L'hémoglobine du sang

Contrairement à la HRP, l'hémoglobine du sang qui possède aussi une activité peroxydase comme la HRP est une protéine abondante et à coût presque négligeable.

Ce constituant majeur du sang semble réagir, comme la HRP, sur le même type de substrats mais le mécanisme réactionnel serait différent [5].

Remarque :

Des études menées récemment ont montré l'efficacité d'oxydation des phénols par le t-butyl hydroperoxyde (t-BuOOH).

Pour cela différents catalyseurs ont été utilisés :

** Masao Shimizu et Coll [29] ont utilisé des hétéropolyacides.*

** Saleem Hasan et Coll [16] ont utilisé pour leur part des complexes porphyrine - métalliques.*

** Alors que Keiko Kushioka et Coll [21] ont utilisé des complexes cuivre - éthylènediamine.*

II-3) TRAITEMENT BIOLOGIQUE

Le traitement des eaux usées, par voie biologique est largement utilisée, tant pour son aspect économique très avantageux, que pour la simplicité de sa mise en oeuvre et son efficacité.

II-3-1) Différent aspects concernant les bactéries

II-3-1-1) Les besoins nutritifs [11]

Ces besoins comprennent :

II-3-1-1-1) Les besoins élémentaires

Ils correspondent aux divers éléments constitutifs des bactéries, tels que C, H, O et N nécessaires en quantités importantes; S et P en quantité moindre. Entrent également dans cette catégorie : Fe, Ca, Mg et K, ainsi que d'autres métaux à l'état de traces : Co, Cu, Zn, Mn, Mo (oligo-éléments).

II-3-1-1-2) Les besoins énergétiques

Ils couvrent des dépenses d'énergie, dans la synthèse des molécules contenant des liaisons riches en énergie telles que : ATP, glucose, o-phosphate, acétyl-COA ...etc.

Les gammes de substrat utilisées comme source d'énergie sont spécifiques à chaque espèce.

II-3-1-1-3) Les besoins spécifiques

Certaines bactéries ont besoin, en plus des éléments cités précédemment, d'un ou plusieurs composés organiques, de structure chimique définie, qu'elles sont incapables de synthétiser. L'apport de ces composés appelés << facteurs de croissance >> dans le milieu de culture, est indispensable à la croissance des bactéries auxotrophes, appelées ainsi pour les opposer aux bactéries prototrophes, qui sont capables de synthétiser tous leurs constituants sans apport de facteurs de croissance. Ces derniers peuvent être des acides aminés, des bases puriques ou pyrimidiques, des vitaminesetc.

II-3-1-2) Assimilation des aliments

A l'intérieur des bactéries, les aliments peuvent être assimilés directement s'ils sont sous forme simple (glucose, acides aminés). Par contre, ils doivent être attaqués par des exo-enzymes avant être utilisés, s'ils sont sous forme complexe (polymères, polyoses, protéines).

Un petit nombre de molécules traversent les membranes cytoplasmiques par diffusion libre ; ce sont les gaz (O_2 , CO_2), les acides gras, certains nutriments liposolubles. La majorité des substances pénètrent grâce à des perméas à sucres, à acides aminés, à ions (K , PO_4 , SO_4). Ces transports actifs requièrent de l'énergie.

Une fois arrivés dans les bactéries, les substrats sont métabolisés.

II-3-1-3) Le métabolisme

Il se divise en deux composantes, traduisant les deux utilisations possibles des aliments ou substrats [9] :

II-3-1-3-1) Anabolisme : assimilation ou production

C'est l'accumulation ou la mise en réserve d'énergie et la synthèse des composantes cellulaires (besoins plastiques, multiplication). Il conduit à un développement des cellules ou des colonies, c'est à dire à un accroissement de la biomasse.

II-3-1-3-2) Catabolisme : dissimulation ou respiration

C'est la combustion immédiate ou différée des substrats, pour libérer leur énergie libre . Cette énergie est libérée peu à peu, de transferts d' H_2 ou d'électrons et correspond notamment à la récupération de l'énergie libre (ΔG), des composants du substrats, grâce à une série d'oxydo - réductions complexes.

Finalement, on aboutit à :

C..... CO_2
 H..... H_2O
 N..... NH_4^+

En fait, le métabolisme ne va pas toujours jusqu'à la formation exclusive de H_2O , CO_2 , mais s'arrête parfois en chemin, au niveau de produits intermédiaires (métabolites). Certains sont solubles et biostables et constituent une DCO (non une DB_5) résiduelle. Ce qu'on appelle << Humus >> en épuration biologique, ne peut être qu'un tel métabolisme.

II-3-1-4) Les conditions physico - chimiques de croissance

II-3-1-4-1) Température

Selon leur comportement à l'égard de la température, on distingue classiquement les micro-organismes mésophiles (optimum entre 20 et 40°C), thermophiles (optimum >40°C) et psychrophiles (optimum < 20°C). Les températures élevées sont incompatibles avec la multiplication et même la survie des bactéries [11].

II-3-1-4-2) PH

La plupart des bactéries se développent préférentiellement dans les milieux neutres ou légèrement alcalins. Néanmoins, certaines se développent bien à PH acide, on les appelle les acidophiles. Celles ayant un optimum à PH basique sont appelées basophiles.

II-3-1-4-3) Pression partielle d'oxygène

Selon leur comportement à l'égard de l'oxygène, on distingue parmi les micro-organismes, plusieurs classes :

a) Aérobie stricts

Ils ne peuvent vivre qu'en présence d'air. Ils tolèrent des pressions partielles d'oxygène élevées.

Ils sont incapables d'effectuer des fermentations.

L'oxygène moléculaire est obligatoirement l'accepteur final d'hydrogène.

b) Micro-aérophiles

Ils se développent mieux ou exclusivement lorsque la pression d'oxygène est inférieure à celle de l'air.

II-3-1-5) Les phases de croissance microbienne

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

En effet, en milieu non renouvelé, la croissance des bactéries est limitée et suit différentes phases : (figure 2-1)

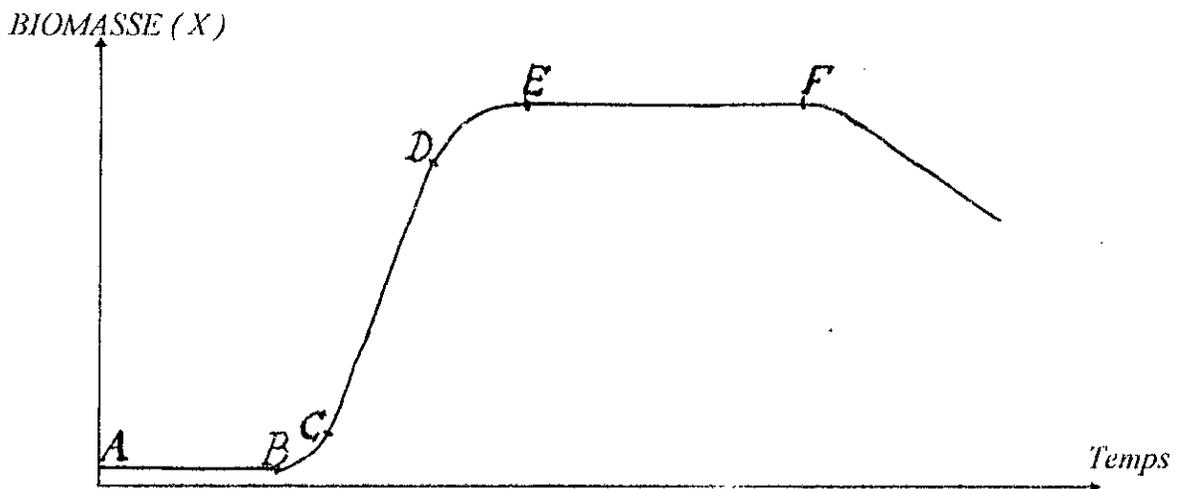


FIGURE 2-1 : courbe de croissance microbienne

1) Période < A B > : Phase d'adaptation ou de latence

C'est une période d'adaptation des micro-organismes inoculés à leurs nouvelles conditions de vie. La durée de cette adaptation dépend :

- des micro-organismes.
- du nombre de germes inoculés.
- de l'état physiologique de ces germes; les spores reprennent beaucoup plus lentement que les formes végétatives.
- de la température du milieu de culture.
- des différences de composition et de concentration entre l'ancien et le nouveau milieu de culture.

2) Période <CD> dite phase de croissance exponentielles

On interprète cette observation, à partir du mécanisme de croissance des micro-organismes, qui se fait par division d'une cellule mère en 2 cellules filles.

Le temps séparant 2 divisions cellulaires est sensiblement constant et constitue la durée d'une génération.

La durée d'une génération varie entre 15 à 25 mn, pour la plupart des bactéries.

3) Période <DE> : phase de ralentissement

Le passage en phase de ralentissement peut avoir plusieurs causes :

- Raréfaction puis épuisement du substrat principal.
- Accumulation dans le milieu de culture de métabolites créant des conditions de milieu défavorables telles que : baisse de PH par production d'acides organiques ou production de produits toxiques.
- Epuisement d'un produit essentiel du métabolisme (O_2 , vitamine, oligo-élément).

4) Période <EF> dite de stabilisation

La phase de ralentissement se termine toujours, par une inactivation totale de la culture, dont le nombre d'individus n'augmente plus.

Toutefois, l'activité enzymatique subsiste.

L'excrétion éventuelle de produits peut également se poursuivre et on peut noter un enrichissement important du milieu de culture. C'est en particulier le cas de la plupart des fermentations conduites pour produire des antibiotiques.

Cette phase est plus au moins perceptible. Elle peut disparaître complètement au profit de la phase de déclin.

5) Phase de déclin

La stabilisation de la culture conduit rapidement au décès des micro-organismes. Elle s'accompagne fréquemment d'une lyse des cellules, libérant des produits divers, dont un certain nombre ont des propriétés tensio-actives générant des mousses souvent gênantes en fin de fermentation.

II-3-1-6) Modèles mathématiques de croissance microbienne

Les expressions conventionnelles, les plus généralement utilisées, pour décrire la croissance microbienne et la dégradation biologique du substrat, sont les suivantes [5] :

$$\frac{dx}{dt} = \mu x \quad (2-2)$$

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dx}{dt} \quad (2-2)$$

avec x : concentration en biomasse exprimée en MVS

s : concentration en substrat

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

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

$$y = \frac{x - x_0}{s - s_0} \quad (2-3)$$

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

* Modèle de Monod

Le modèle de Monod est historiquement le plus ancien. Il est aussi le plus connu et sans doute, le plus utilisé.

Monod a donc proposé un modèle empirique, dont la forme est analogue à la loi de Michaelis - Menten relative aux réactions enzymatiques.

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

avec μ_{max} : taux de croissance microbienne maximale
 K_s : constante de demi - saturation

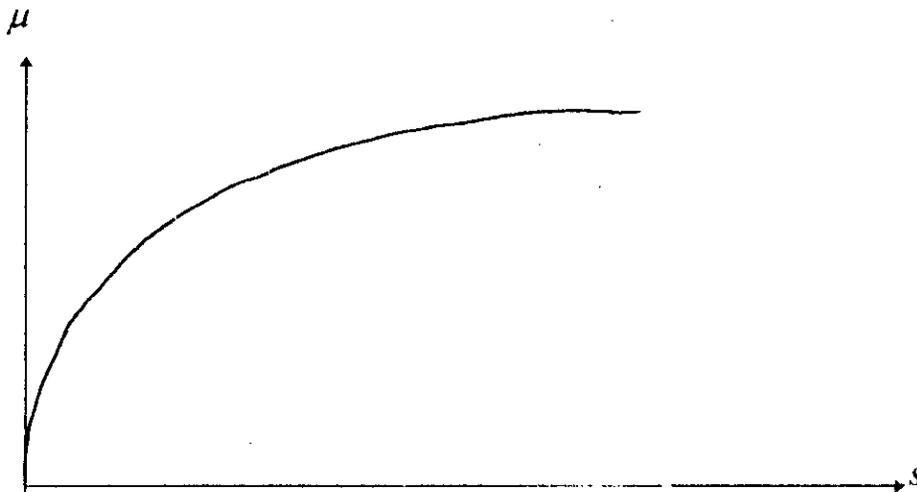


Figure 2 - 2: Evolution de μ en fonction de s

*-Modèle de Haldane

Haldane et Briggs [24] 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 :

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{S + K_s + S^2 / K_i} \quad (2-5)$$

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 aux substrats toxiques.

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

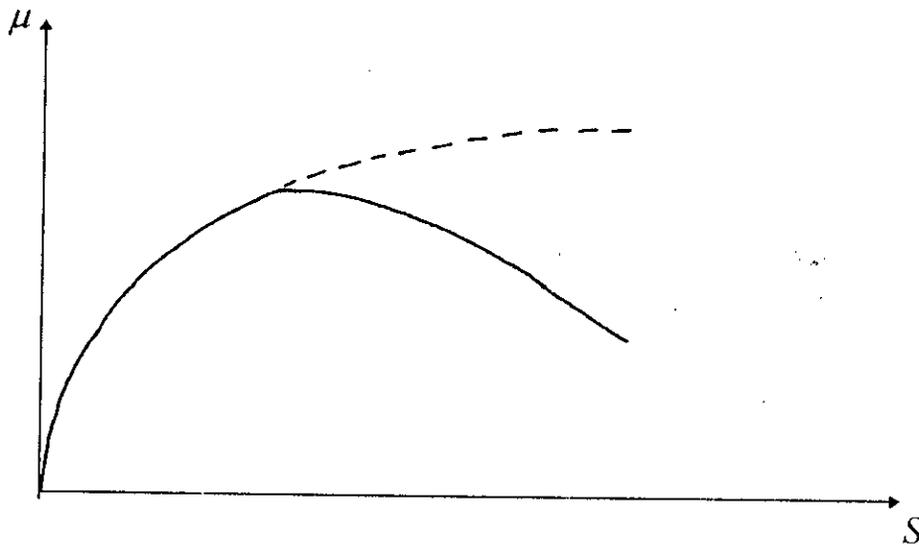


Figure 2 - 3 : Evolution de μ en fonction de S

Détermination des constantes

La représentation de l'inverse de la vitesse d'élimination du substrat, en fonction de l'inverse de la concentration, permet la détermination de μ_{\max} et K_s , à partir respectivement de l'ordonnée et de l'abscisse à l'origine de la droite (Monod) ou de l'asymptote obtenue (Haldane). Figure 2 - 4 et 2 - 5

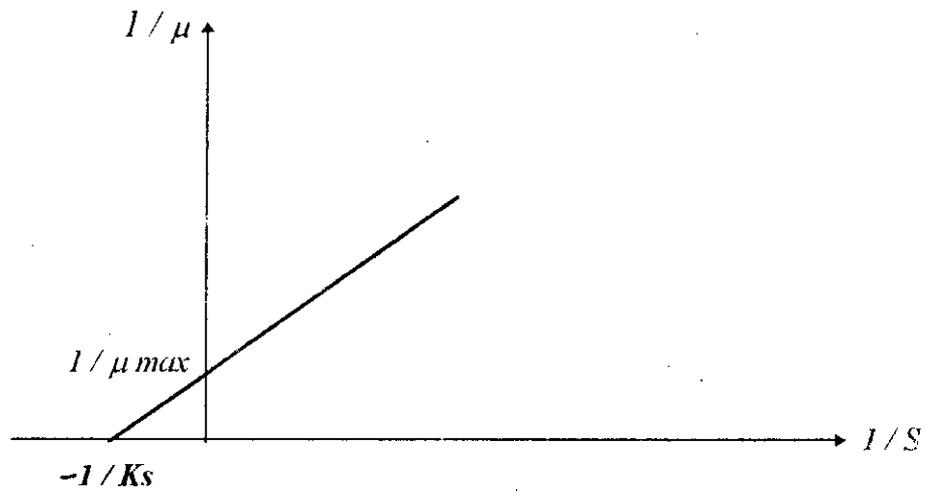


Figure 2 - 4 : $1/\mu$ en fonction de $1/s$ (Monod) :

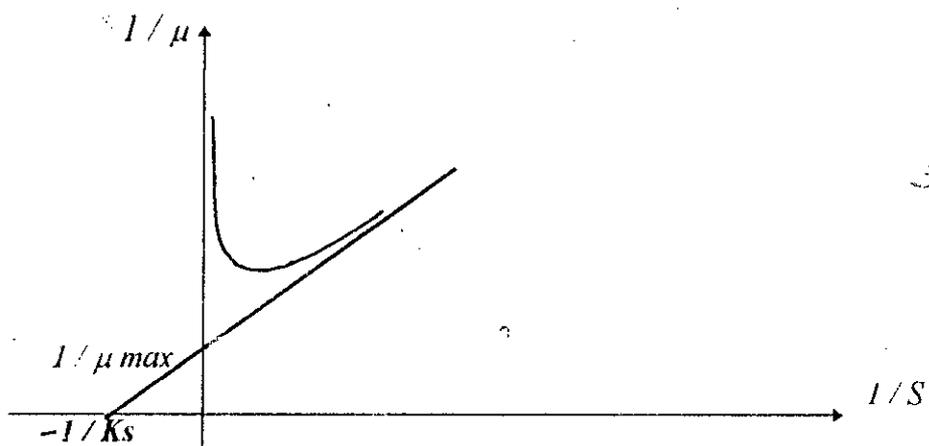


Figure 2 - 5 : $1/\mu$ en fonction de $1/s$ (Haldane)

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

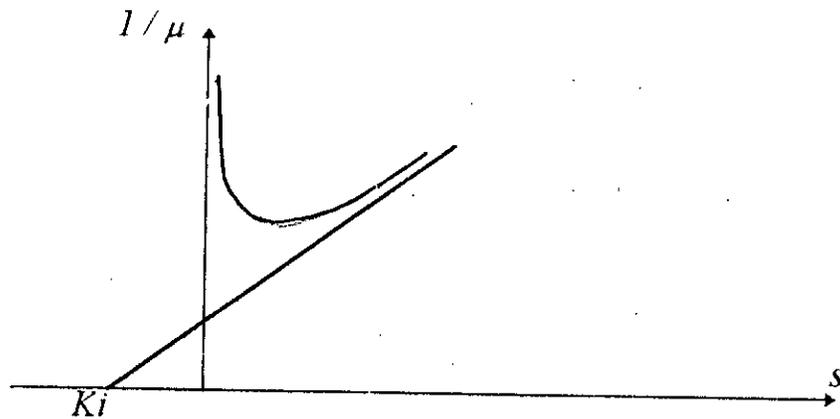


Figure 2 - 6 : $1/\mu$ en fonction de s (Haldane)

II-3-2) Traitement biologique des produits phénolés

L'élimination des produits phénolés par voie biologique, peut se faire en anaérobie, par une faune bactérienne anaérobie. Cette méthode présente l'avantage, de produire peu de biomasse et beaucoup de gaz énergétique [24].

Elle peut se faire en aérobie; le procédé par boue activée est alors le plus fréquemment utilisé en raison de son efficacité et de la simplicité de sa mise en oeuvre.

II-3-2-1) Traitement des rejets phénolés par boues activées

Le procédé à boues activées est un système fonctionnant en continu, dans lequel des micro-organismes sont mis en contact avec les eaux usées contenant des matières organiques. L'oxygène est injecté dans le mélange, permettant de fournir aux bactéries cet élément vital à leur besoins respiratoires.

En fait, on peut considérer le système à boues activées, comme une extension artificielle des phénomènes d'épuration naturels dans un cours d'eau ou une rivière.

Les phénomènes entrainés en jeu sont en effet identiques à ceux présent dans les systèmes à boues activées, seule varie la concentration en micro-organisme dans le milieu et à fortiori, la vitesse de dégradation des substrats [7].

La plupart des recherches concernant le traitement biologique des phénols ont été effectuées par le système à boues activées.

Ces multiples recherches se sont intéressées aux différents aspects concernant les boues activées, comme la détermination des constantes cinétiques, l'acclimatation des boues aux produits phénolés.

Ainsi, afin d'étudier l'acclimatation des boues aux substrats phénolés, W.Arback et Mark Kennedy [3], ont étudié l'influence d'une présence en transition du parachlorophénol. L'alimentation contient en plus du P-chlorophénol qui est présent en transition, un autre substrat biodégradable qui est le lactose.

Ils ont obtenu alors les résultats suivants :

- plus l'interruption de l'alimentation du réacteur en P-chlorophénol est longue, plus le taux de sa dégradation est faible.
- par contre en interrompant l'alimentation en P-chlorophénol, ils ont noté une augmentation de la DCO.

Ces auteurs ont essayé alors d'expliquer ces résultats par les phénomènes suivants :

- * L'interruption de l'alimentation en P-chlorophénol, entraîne une diminution de la quantité de micro-organismes spécifiques à sa dégradation.
- * De l'autre côté, l'augmentation de la DCO après la disparition du P-chlorophénol du réacteur, serait due au fait que les micro-organismes dégradant ce substrat, produisent des facteurs de croissance ou des métabolites finaux, qui empêcheraient les autres micro-organismes de dégrader convenablement la DCO.

D'autres études se sont intéressées à la biodégradation des phénols, comme c'est le cas de Michael J. Hobson et Nancy F. Millis [17], qui ont trouvé les paramètres cinétiques de la croissance microbienne variant selon les espèces bactériennes.

Sur le tableau 2-3 sont mentionnés les principaux résultats :

Culture bacterinne	$\mu \text{ max } (h^{-1})$	$K_s (mg/l)$	$K_i (mg/l)$	$Y (g/g)$
<i>Candida tropicalis</i>	0,22	110	1200	0,50
<i>Espèces Nocardia</i>	0,29	< 1	730	0,88
<i>Pseudomonas putida</i>	0,567	2,38	106	---
<i>Trichosporen cutaneum</i>	0,464	1,66	380	0,85

TABLEAU 2-3 : Paramètres cinétiques de la biodégradation du phénol

Dans d'autres travaux traitant de la dégradation du phénol par des boues activées, A.F Rozich et A.F Gaudy ont obtenu les valeurs suivantes [28].

Constantes cinétiques	Mode d'expression	
	phénol	DCO
$K_d (h^{-1})$	0,02	0,02
$Y (mg/mg)$	1,02	0,42
$\mu \text{ max } (h^{-1})$	0,181	0,181
$K_s (mg/l)$	62	148
$K_i (mg/l)$	175	417

Tableau 2-4 : Autres constantes biocinétiques de biodégradation du phénol

Une autre étude de Menahem Rebhum et Noah Galil [25], s'est intéressée au caractère d'inhibition des composés inhibiteurs, se trouvant dans les eaux rejetées par les raffineries de pétrole.

En effet, les eaux de raffineries incluent beaucoup de processus de cracking, spécialement le cracking catalytique et des processus auxiliaires, qui génèrent des eaux usées, contenant des concentrations importantes en composés phénolés.

Le traitement biologique des eaux de raffineries a été largement expérimenté. Les résultats obtenus par les auteurs cités précédemment sont présentés par le tableau 2-5 [25] :

	influent		effluent	
	période de recherche		période de recherche	
	1982-1984	1984-1985	1982-1984	1984-1985
PH	8,8	8,14	8,0	7,85
Solide en suspension (TOTAL)	46	98	52	47
Solide en suspension (volatil)	25	65	34	26
DCO totale	625	627	400	230
DCO soluble	561	443	330	165
DBO totale	180	268	30	19
DBO soluble	156	143	15	7
Phénols	22	9	0,8	0,2
Hydrocarbures	30	40	4,5	4,8
Ammoniaque	4,7	21	0,5	13
Détergents	13,7	12,3	11,2	10,9

Tableau 2-5 : Caractéristiques des eaux de rejets de raffinerie avant et après traitement par boues activées

II-4) CONCLUSION

Les produits phénolés, dont le P-nitrophénol peuvent se retrouver dans différentes eaux résiduaires.

Plusieurs procédés physico-chimiques et biologiques, permettent l'élimination de ces produits.

Le choix d'une méthode au dépend d'une autre, dépend de la teneur de ces eaux en produits phénolés et du coût du traitement envisagé.

Il est donc impératif, avant d'opter pour une méthode parmi tant d'autres, d'effectuer une étude économique adéquate.

CHAPITRE III

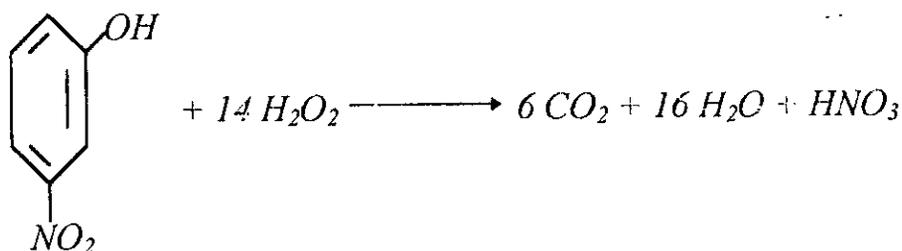
*ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ELIMINATION
DU P-NITROPHENOL PAR VOIE CHIMIQUE*

III - 1) INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on a étudié l'oxydation du P-nitrophénol par le réactif de Fenton (couple peroxyde d'hydrogène - ions ferreux).

Pour que la réaction d'oxydation soit totale, le rapport stoechiométrique des concentrations initiales en P- nitrophénol et en peroxyde d'hydrogène, doit être égal à 1 / 14.

La réaction d'oxydation du P-NP par le H_2O_2 peut s'écrire :



Si l'oxydation est plus poussée, on a formation de NO et N_2 .

Nous avons réalisé cette étude en réacteur discontinu. A température ambiante, nous avons étudié l'influence des paramètres suivants :

- Concentration du catalyseur (FeSO_4).
- PH
- Teneur en P-NP
- Concentration du H_2O_2

Nous avons également testé l'efficacité d'un autre catalyseur, l'ion ferrique Fe^{3+} introduit sous forme FeCl_3 .

III-2) MATERIEL ET METHODES

III-2-1) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental se limite à un erlenmeyer d'un litre en verre et un agitateur magnétique, assurant l'agitation du mélange réactionnel (Schéma 3 -1).

Toutes les manipulations sont effectuées à température ambiante.

III-2-2) Prélèvements et analyses

Pour suivre l'évolution dans le temps de la réaction d'oxydation, nous procédons au prélèvement et à l'analyse d'échantillons, à des intervalles de temps bien définis.

Les analyses portent sur les paramètres suivants :

- La concentration du peroxyde d'hydrogène par la méthode iodométrique.
- La DCO : demande chimique en oxygène par la méthode au bichromate de potassium.
- Le contrôle du PH, avec sa correction à l'aide de l'acide sulfurique ou la soude.

Les méthodes de dosage sont décrites en annexe.

III-3) ETUDE DE L'INFLUENCE DU PH

Les différents auteurs [4, 10, 31] s'accordent à dire, que le PH optimum pour l'oxydation des phénols par le H_2O_2 , en présence des ions comme catalyseurs, se situe entre 3 et 4. Pour vérifier cela, nous menons cette étude et cela dans les conditions opératoires suivantes :

$$\begin{aligned} & - [P-NP] = 100 \text{ mg/l} \\ & - [Fe^{3+}] = 100 \text{ mg/l} \\ & \frac{[P-NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15} \end{aligned}$$

Les figures 3-1, 3-2 et 3-3 donnent l'évolution du H_2O_2 et de la DCO, en fonction du temps, pour des valeurs du PH de 2, 3 et 5.

La figure 3-4 donne l'évolution du rendement d'élimination de la DCO en fonction du temps.

Les valeurs des rendements d'élimination de la DCO en fonction du PH, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

PH	2			3			5		
Temps (min)	15	45	120	15	45	120	15	45	120
R (%)	74,35	79,49	79,49	78,61	82,61	82,61	5	10	12,5

Nous remarquons directement à partir de ce tableau, que le rendement d'élimination de la DCO pour un PH de 5, est très faible par rapport aux PH 2 et 3. Ceci est dû à 2 raisons essentielles :

D'une part, au fait qu'à PH tendant vers des valeurs basiques, les ions ferreux, au lieu de réagir avec le peroxyde d'hydrogène, s'oxydent en ions ferriques et précipitent sous forme d'hydroxydes ferriques.

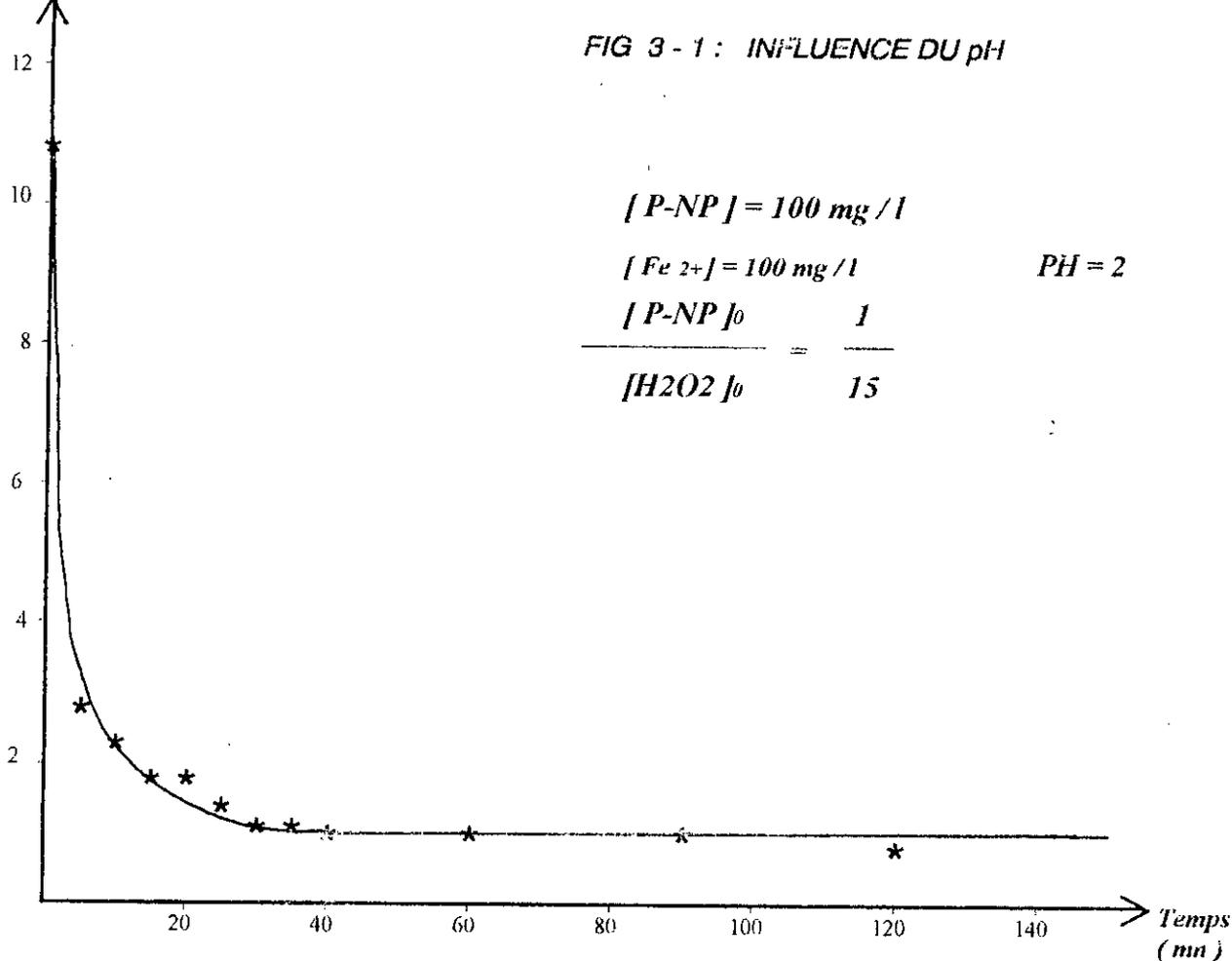
D'autre part, au fait qu'à ces valeurs de PH, il y'a prépondérance des ions bicarbonates (HCO_3^-), qui captent les radicaux OH° , se formant à partir de la réaction du H_2O_2 avec Fe^{2+} .

Les radicaux OH° sont donc captés, au fur et à mesure de leur formation et n'ont pas le temps de réagir avec le P-NP.

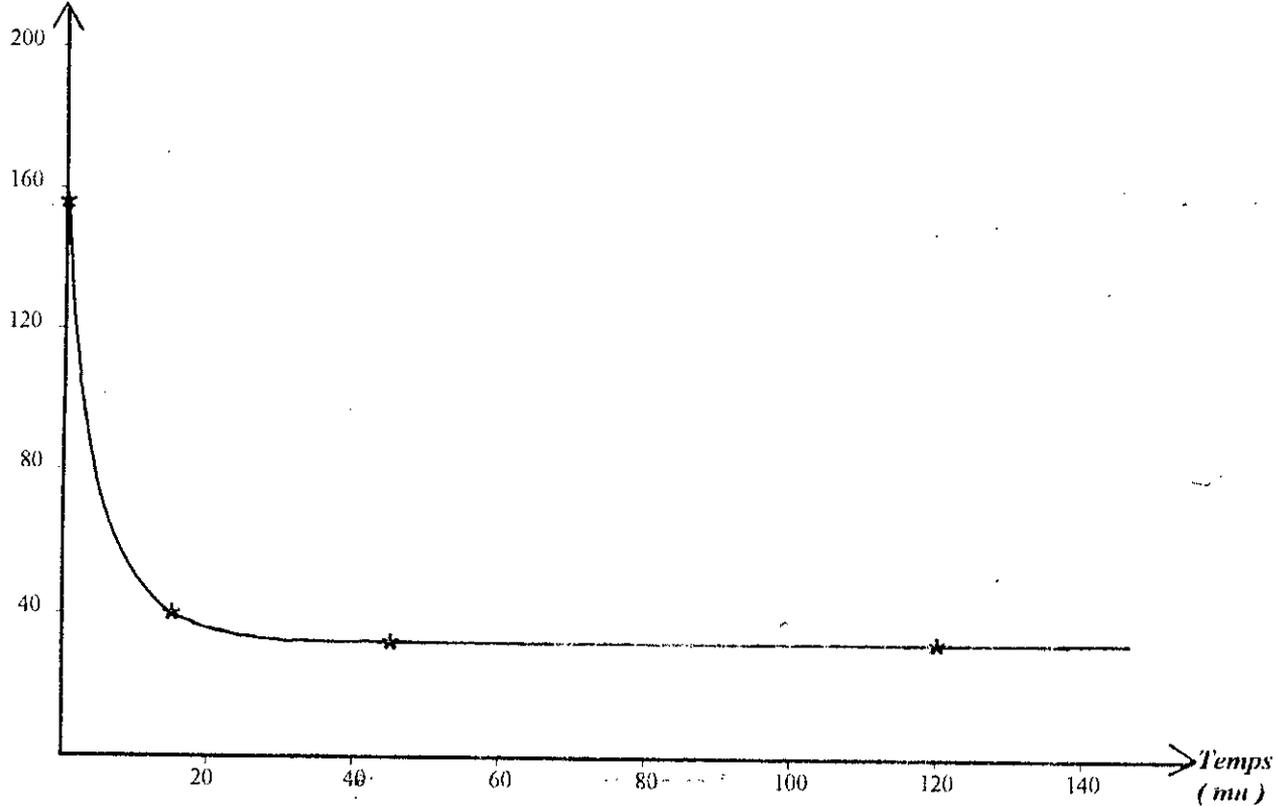
On remarque que les rendements d'élimination de la DCO à PH2, sont légèrement inférieurs à ceux obtenus à PH3 .

On peut donc conclure, que le réactif de Fenton permet d'obtenir des rendements d'élimination de la DCO, assez importants (autour de 80 %). Le PH optimum se situe aux environs de 3.

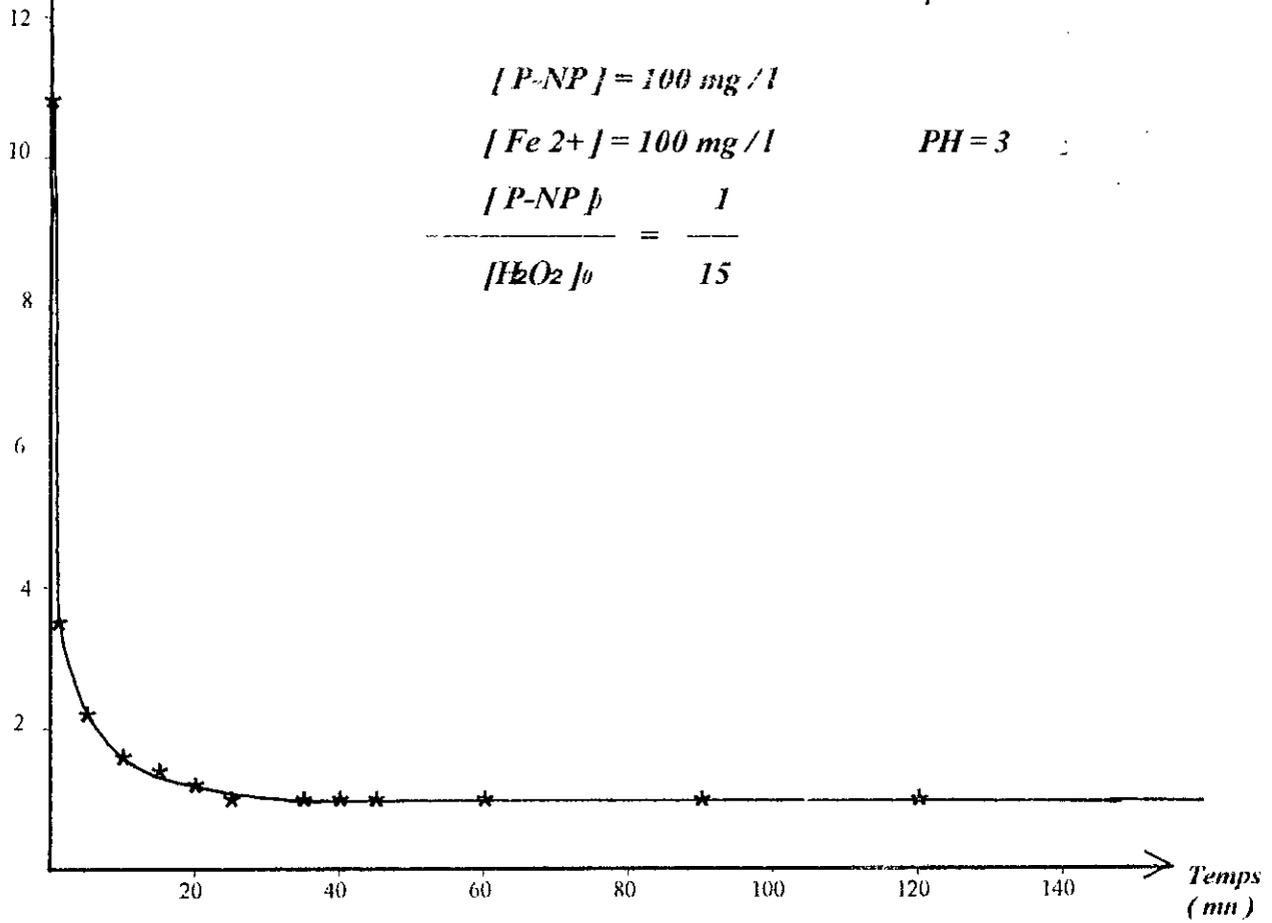
$[H_2O_2]$ (mmoles/l)



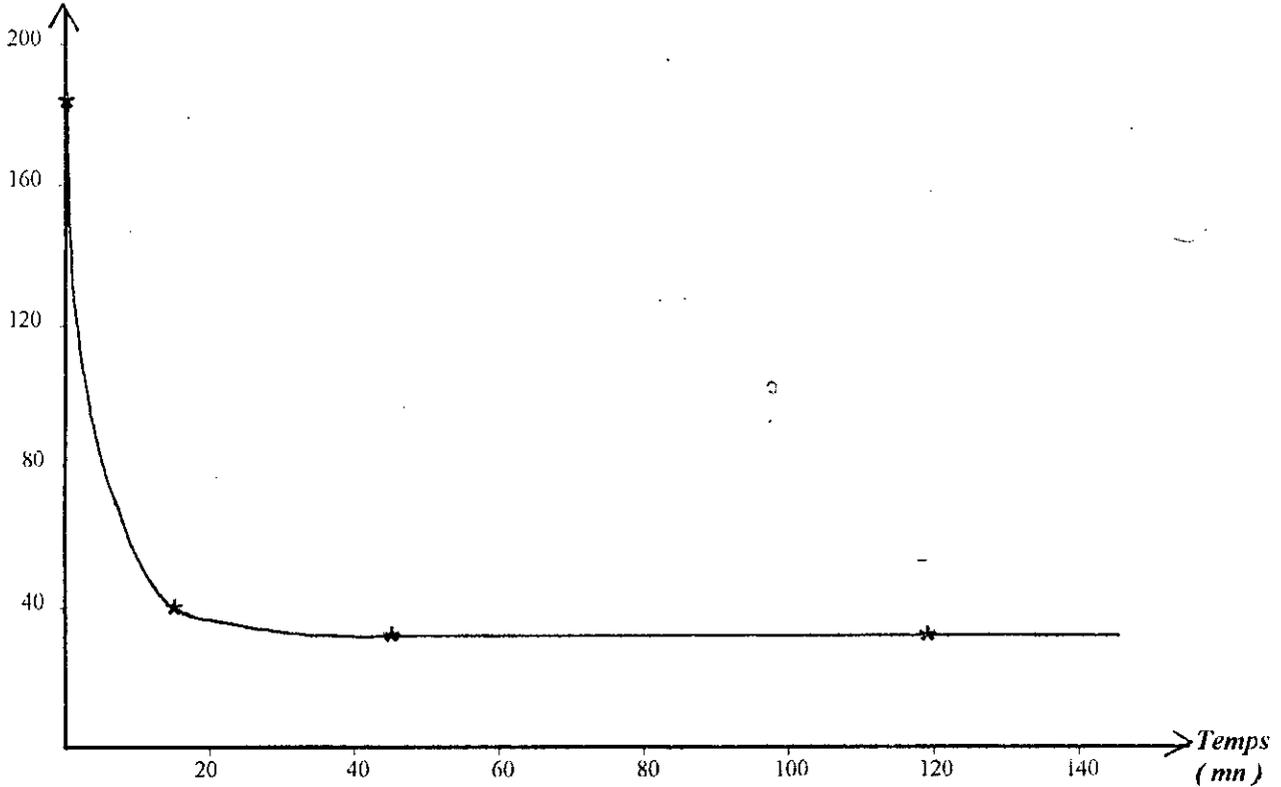
DCO (mg d' O₂/l)



$[H_2O_2]$ (mmoles/l)



DCO (mg d' O₂/l)



$[H_2O_2]$ (mmoles/l)

FIG 3-3: INFLUENCE DU pH

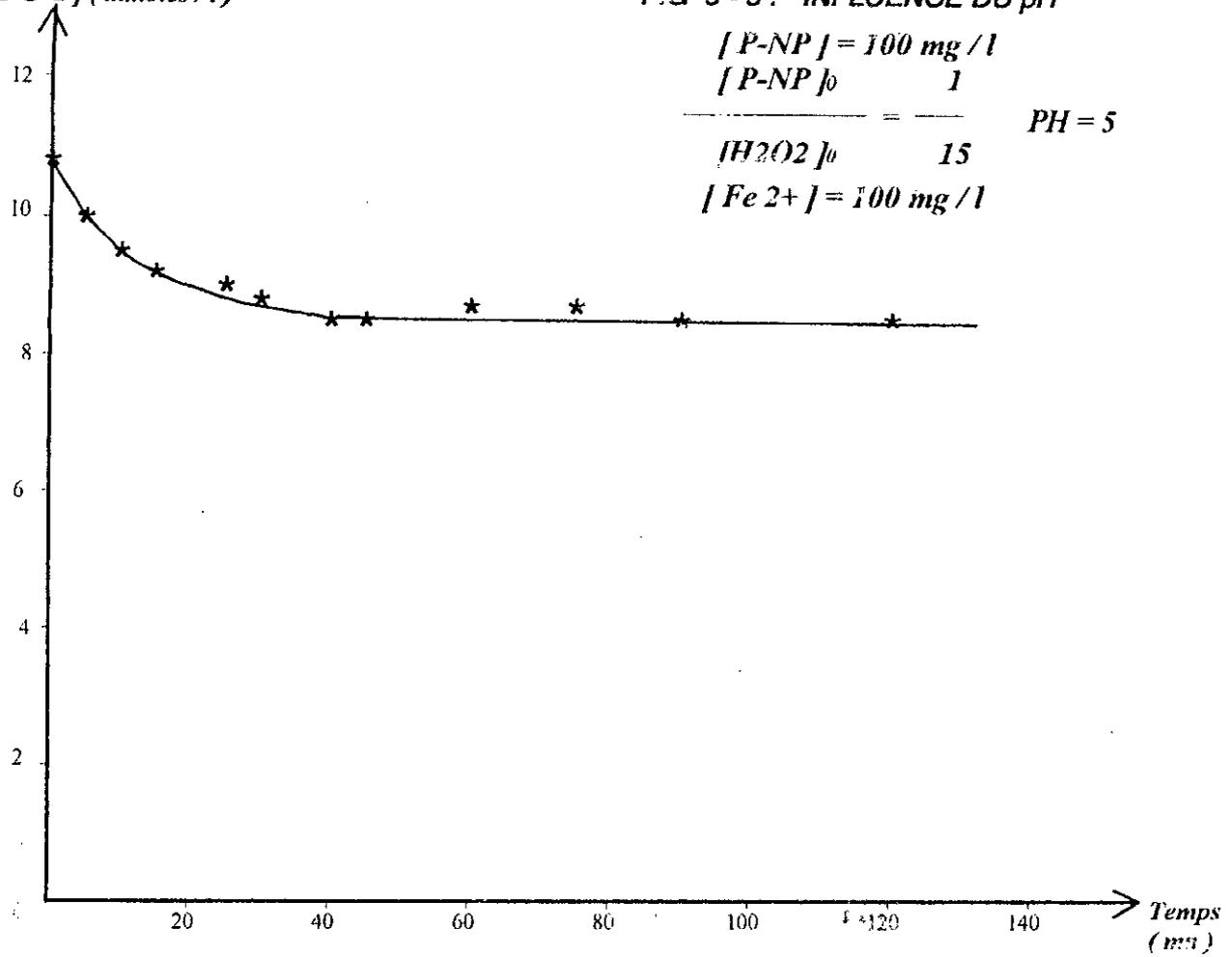
$[P-NP] = 100 \text{ mg/l}$

$[P-NP]_0 = 1$

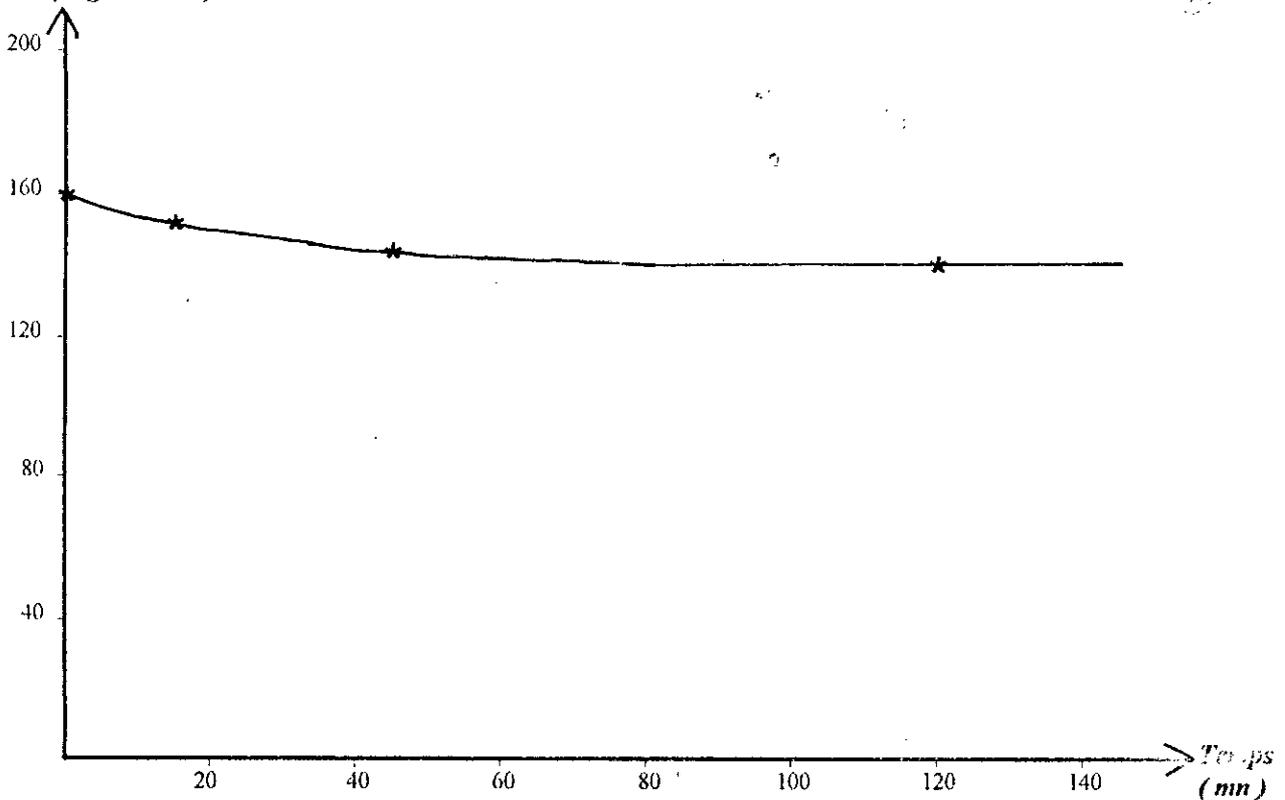
PH = 5

$[H_2O_2]_0 = 15$

$[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/l}$



DCO (mg d' O₂/l)



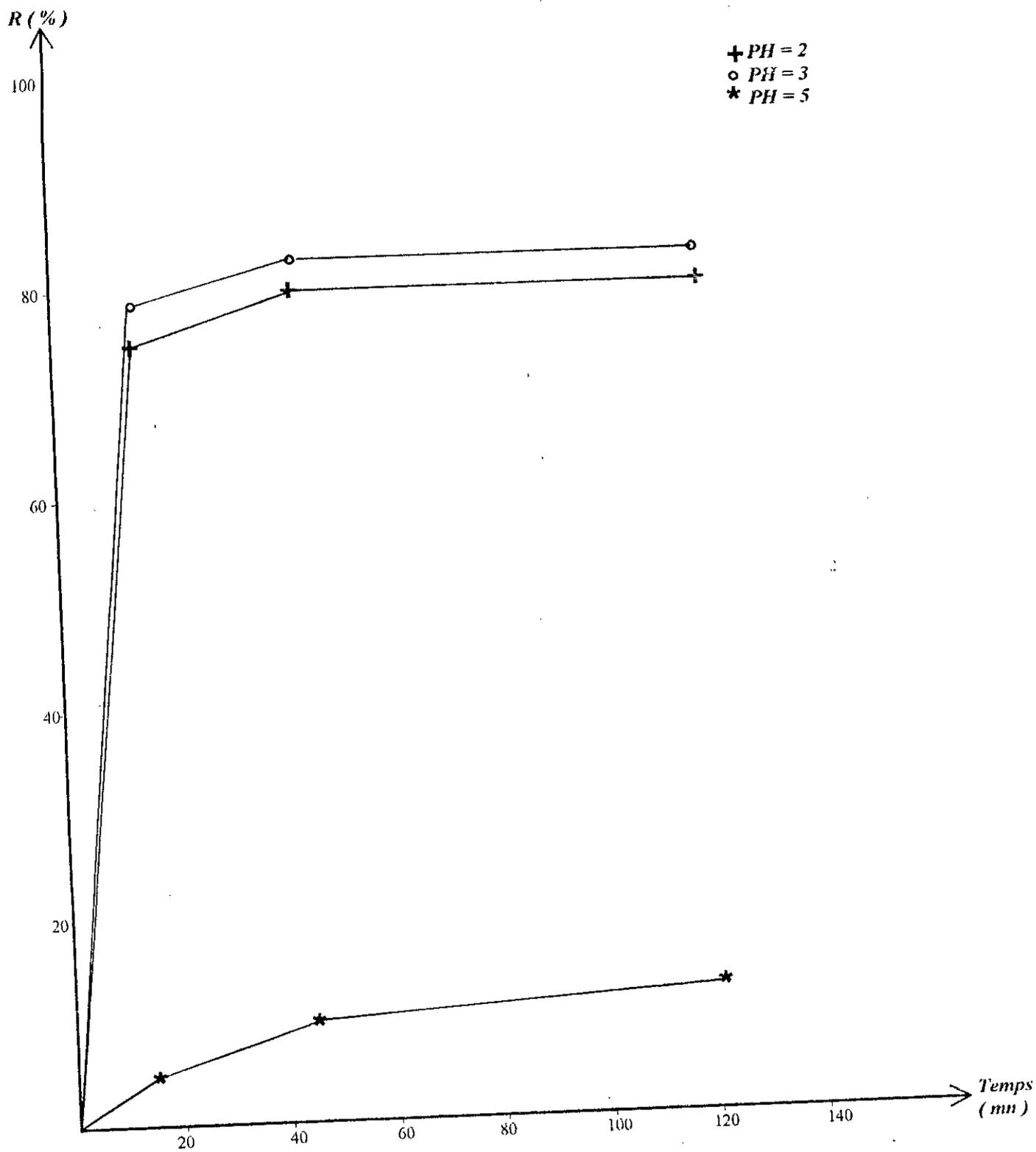


FIG 3 - 4 : Influence du PH

III-4) ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR

Nous avons étudié l'influence de la concentration du catalyseur, dans les conditions opératoires suivantes :

$$- [P-NP] = 100 \text{ mg/l}$$

$$\frac{[P-NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$$

$$- PH = 3$$

Pour les concentrations en catalyseurs, variant de 25 à 100 mg/l, les figures 3-5, 3-6, 3-7 et 3-8 montrent l'évolution de la DCC et de la concentration en H_2O_2 en fonction du temps. La figure 3-9 donne l'évolution du rendement d'élimination de la DCO.

Ainsi pour ce dernier, nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps	R (%)			
	[Fe ²⁺] 25 mg/l	[Fe ²⁺] 50 mg/l	[Fe ²⁺] 75 mg/l	[Fe ²⁺] 100 mg/l
15	47,3	71,43	73,81	78,26
45	73,68	76,19	76,19	82,61
120	76,31	78,57	80,95	82,61

On remarque à partir de ce tableau, que l'augmentation de la concentration en catalyseur, permet d'augmenter la vitesse de la réaction d'oxydation. En effet, le rendement de dépollution obtenu avec 100 mg/l de catalyseur, après seulement 15 minutes de contact, est nettement supérieur à ceux obtenus, avec des concentrations plus faibles en catalyseur.

Cependant, ces rendement obtenus avec les différentes concentration en catalyseur après 2 heures de contact se rapprochent considérablement. Il est donc préférable, dans un but économique d'utiliser moins de catalyseur (entre 50 et 75 mg/l).

$[H_2O_2]$ (mmoles/l)

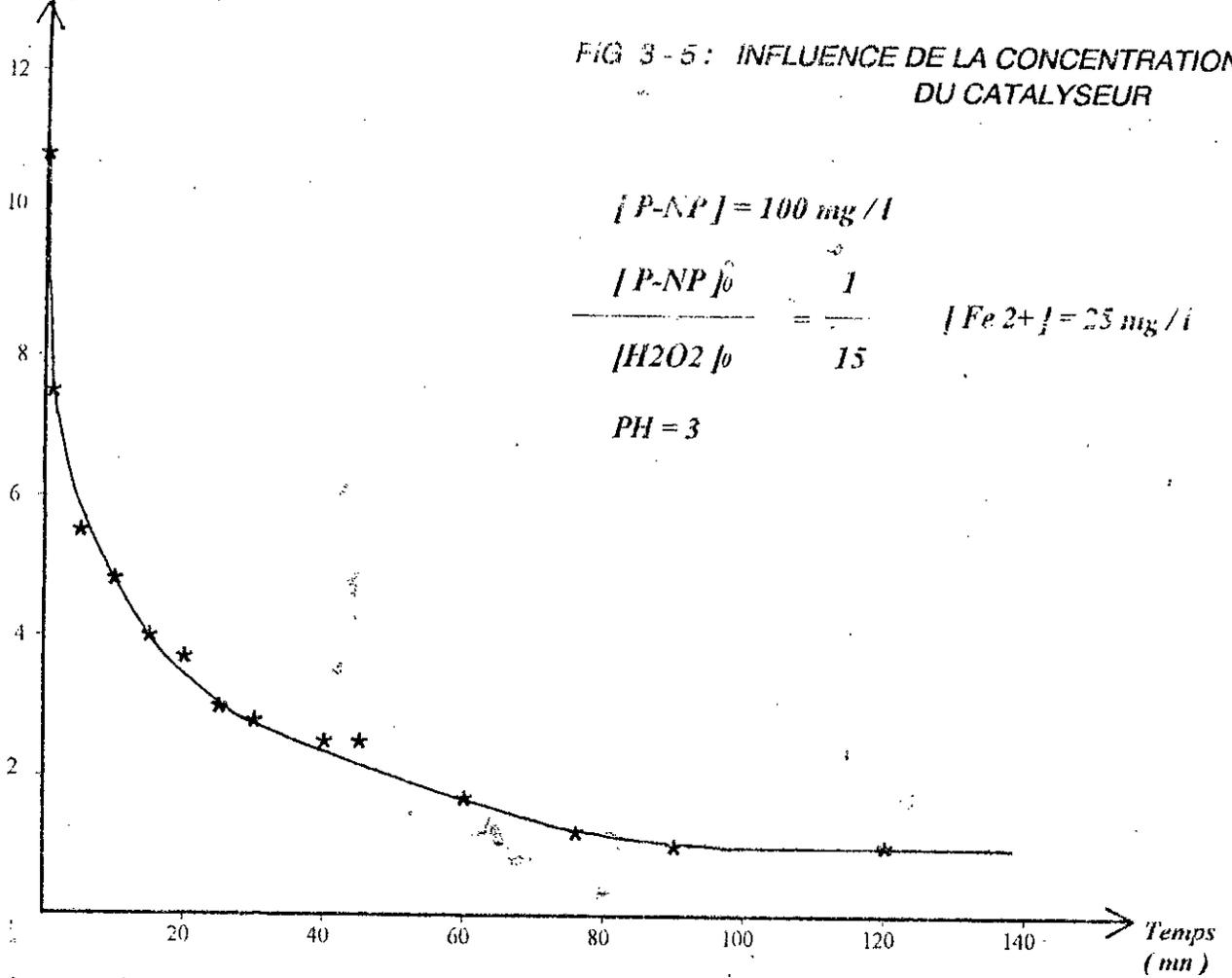


FIG 3 - 5 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR

$[P-NP] = 100 \text{ mg/l}$

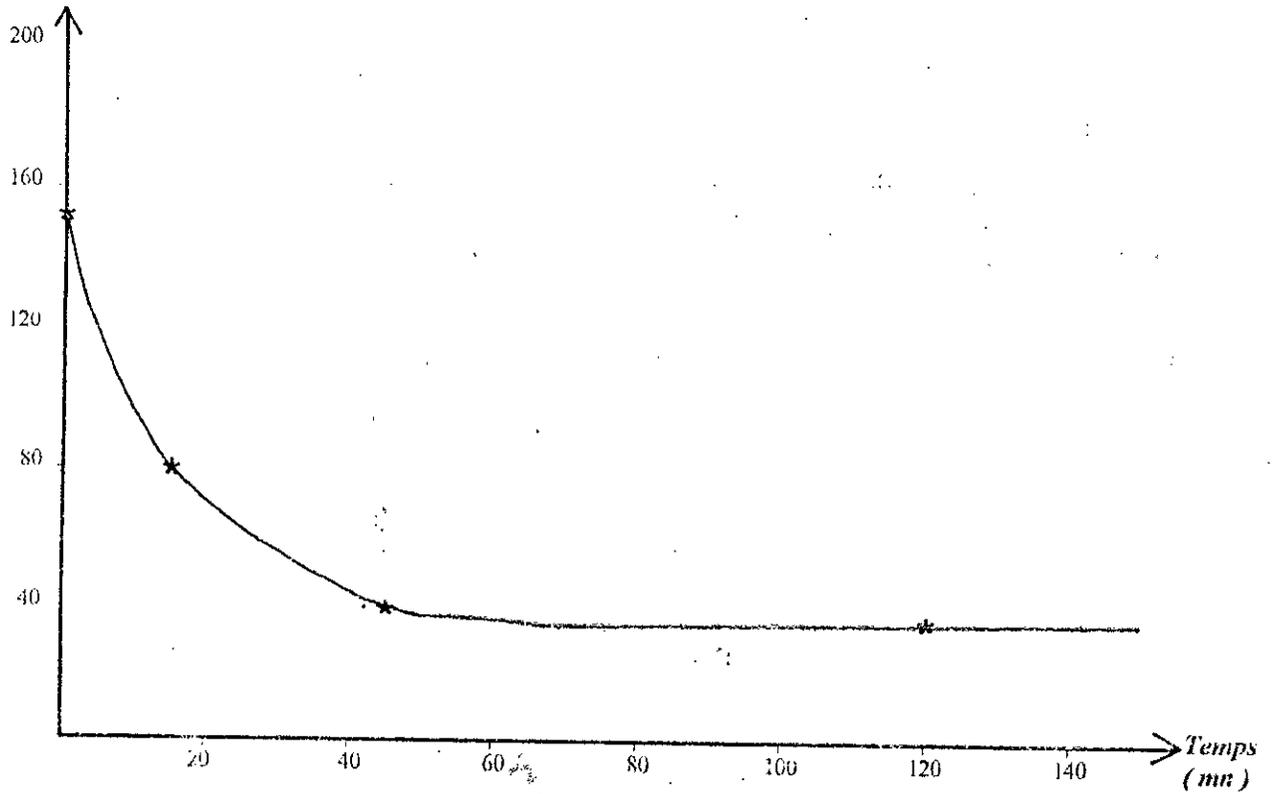
$\frac{[P-NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$

$[Fe^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$

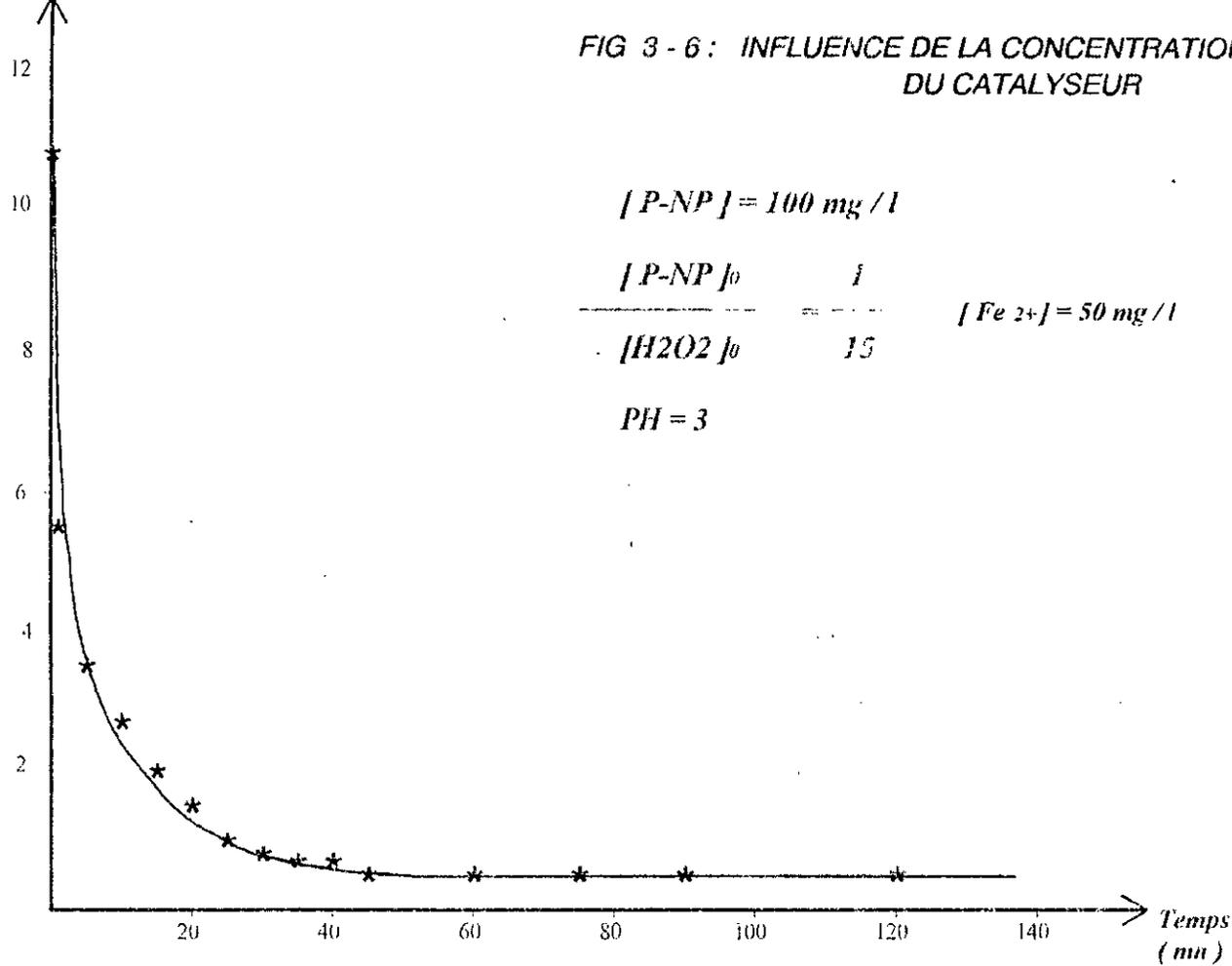
$[H_2O_2]_0 = 15$

$PH = 3$

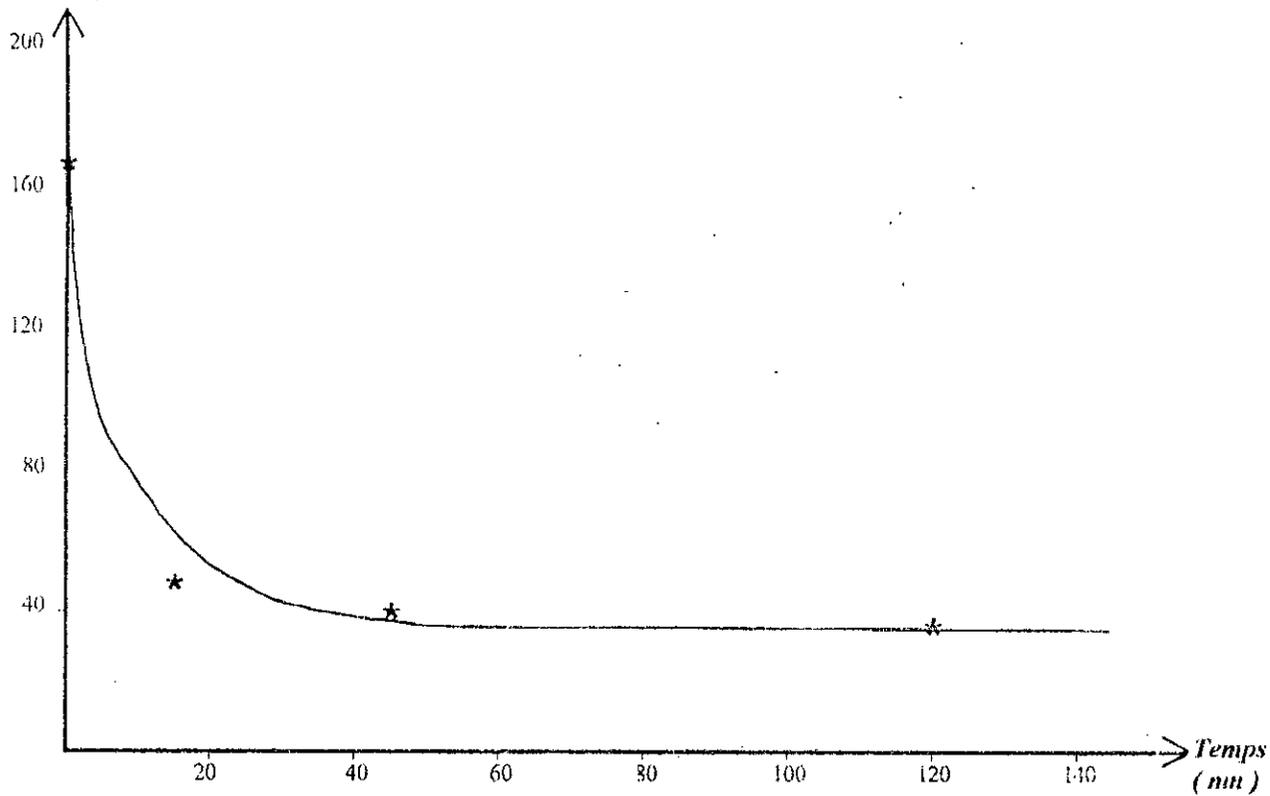
DCO (mg d' O_2 / l)



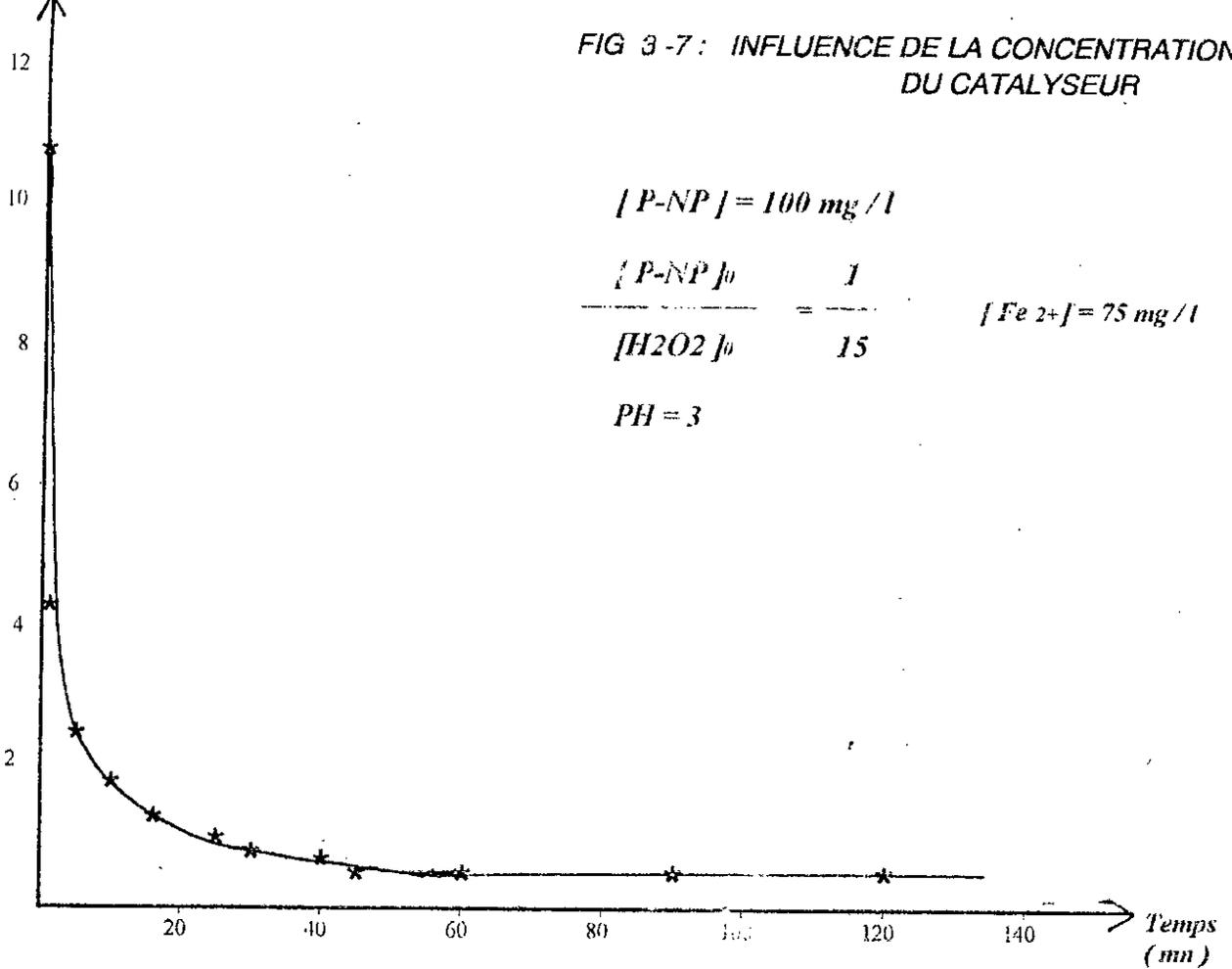
$[H_2O_2] \text{ (mmoles/l)}$



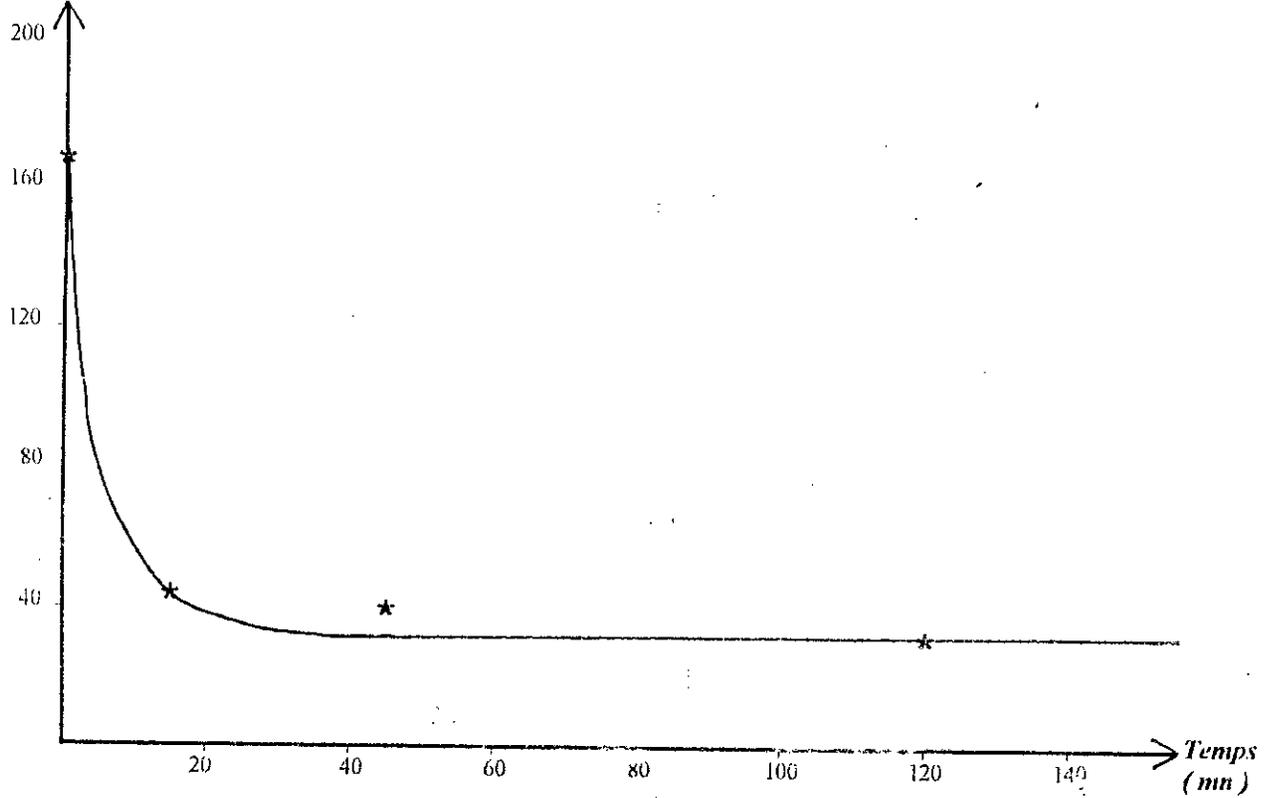
$DCO \text{ (mg d' } O_2 \text{ / l)}$



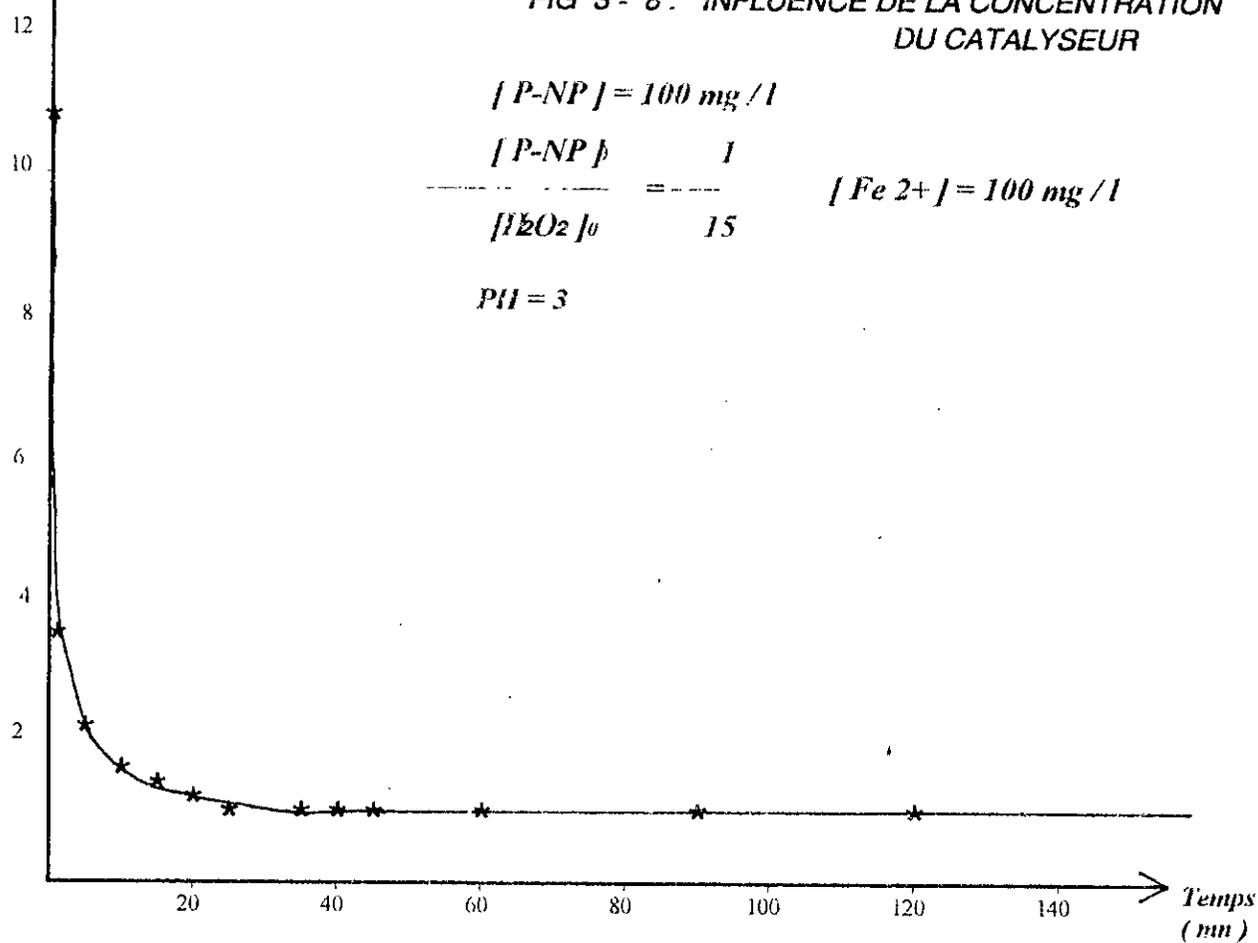
$[H_2O_2]$ (mmoles/l)



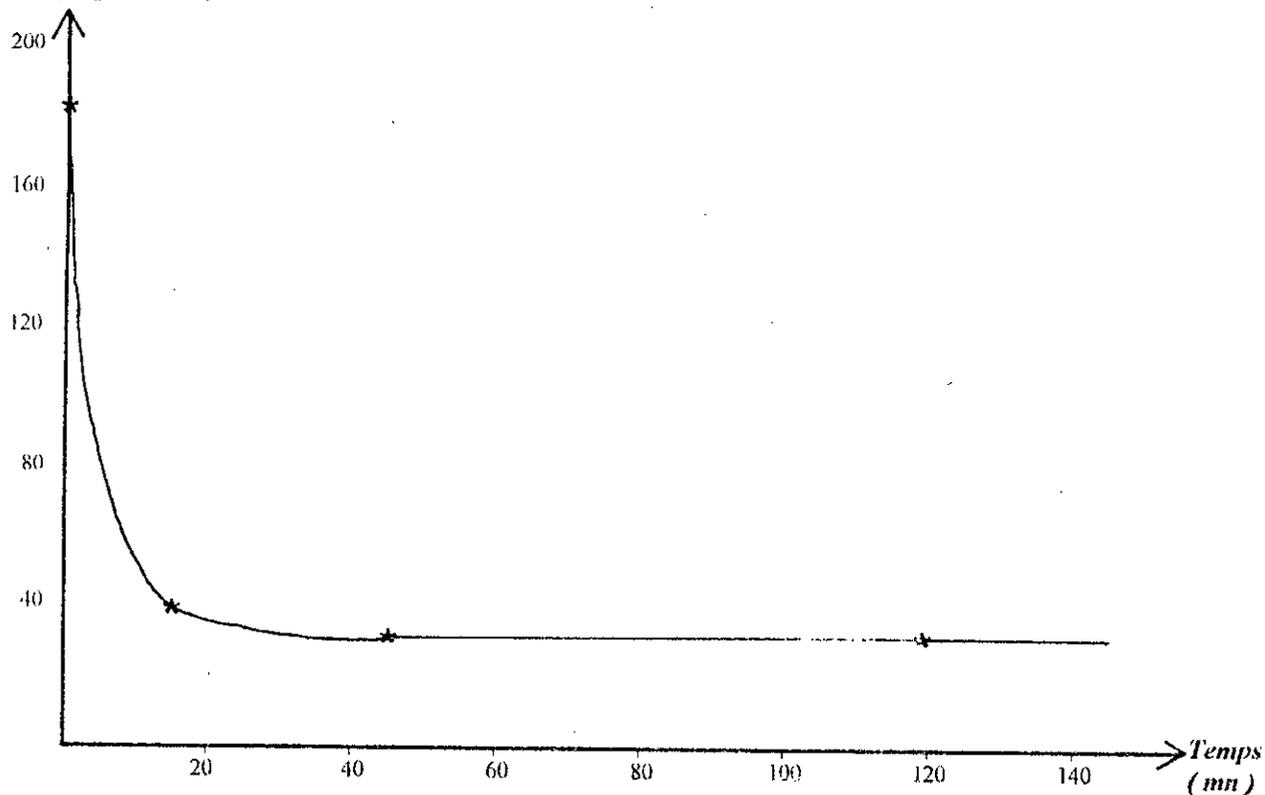
DCO (mg d' O₂/l)



$[H_2O_2]$ (mmoles/l)



DCO (mg d' O_2 /l)



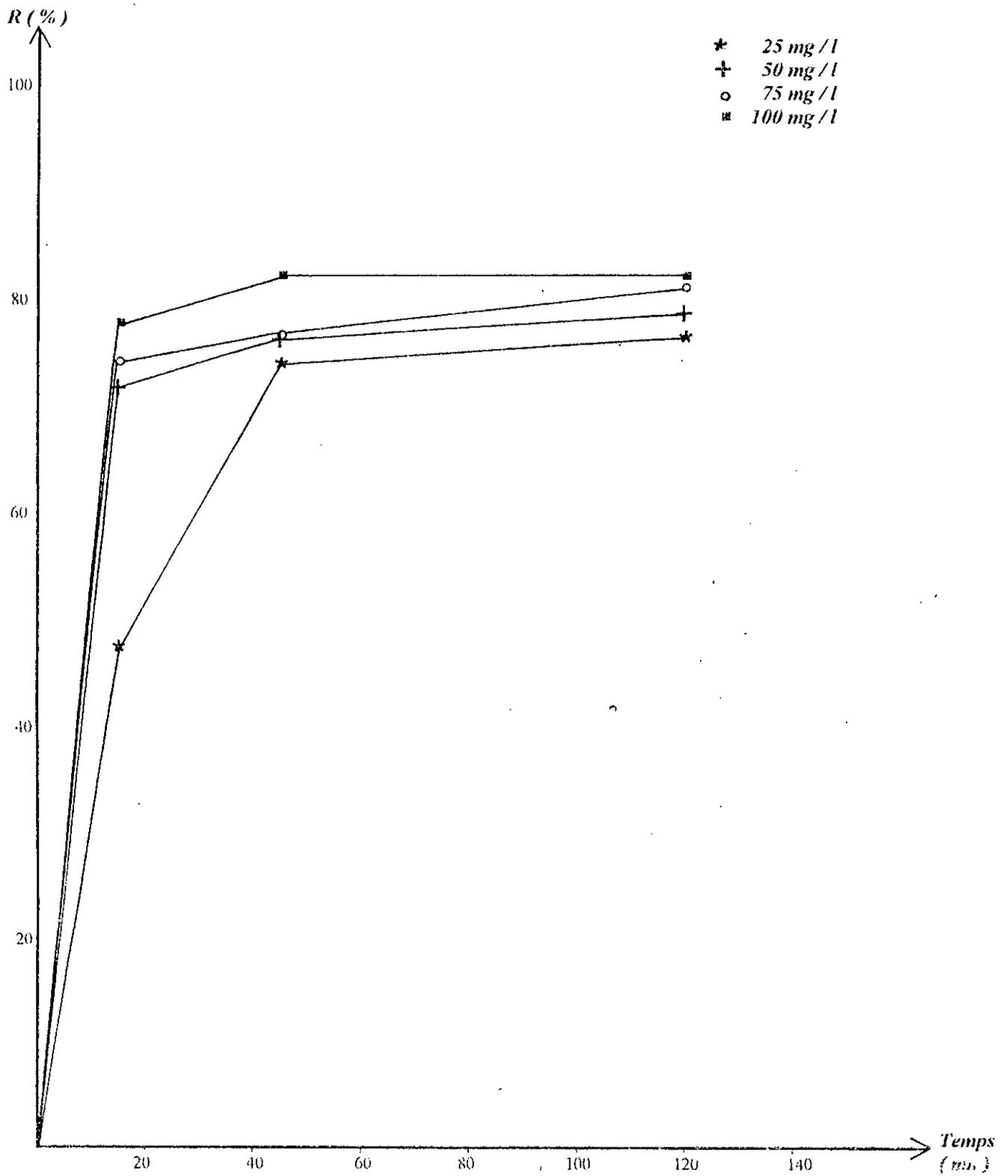


FIG 3 - 9 : Influence de la concentration du catalyseur

III-5) ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU P-NITROPHENOL

Afin de voir si l'oxydation du P-NP par le peroxyde d'hydrogène peut être appliquée à des concentrations élevées en P-NP, nous effectuons cette expérience aux conditions opératoires suivantes :

$$- [Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/l}$$

$$\frac{[P-NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$$

$$PH = 3$$

Les figures 3-10, 3-11 et 3-12 donnent l'évolution du peroxyde d'hydrogène et de la DCO en fonction du temps pour des concentrations en P-NP de 100, 300 et 500 mg/l.

La figure 3-13 donne l'évolution en fonction du temps, du rendement d'élimination de la DCO.

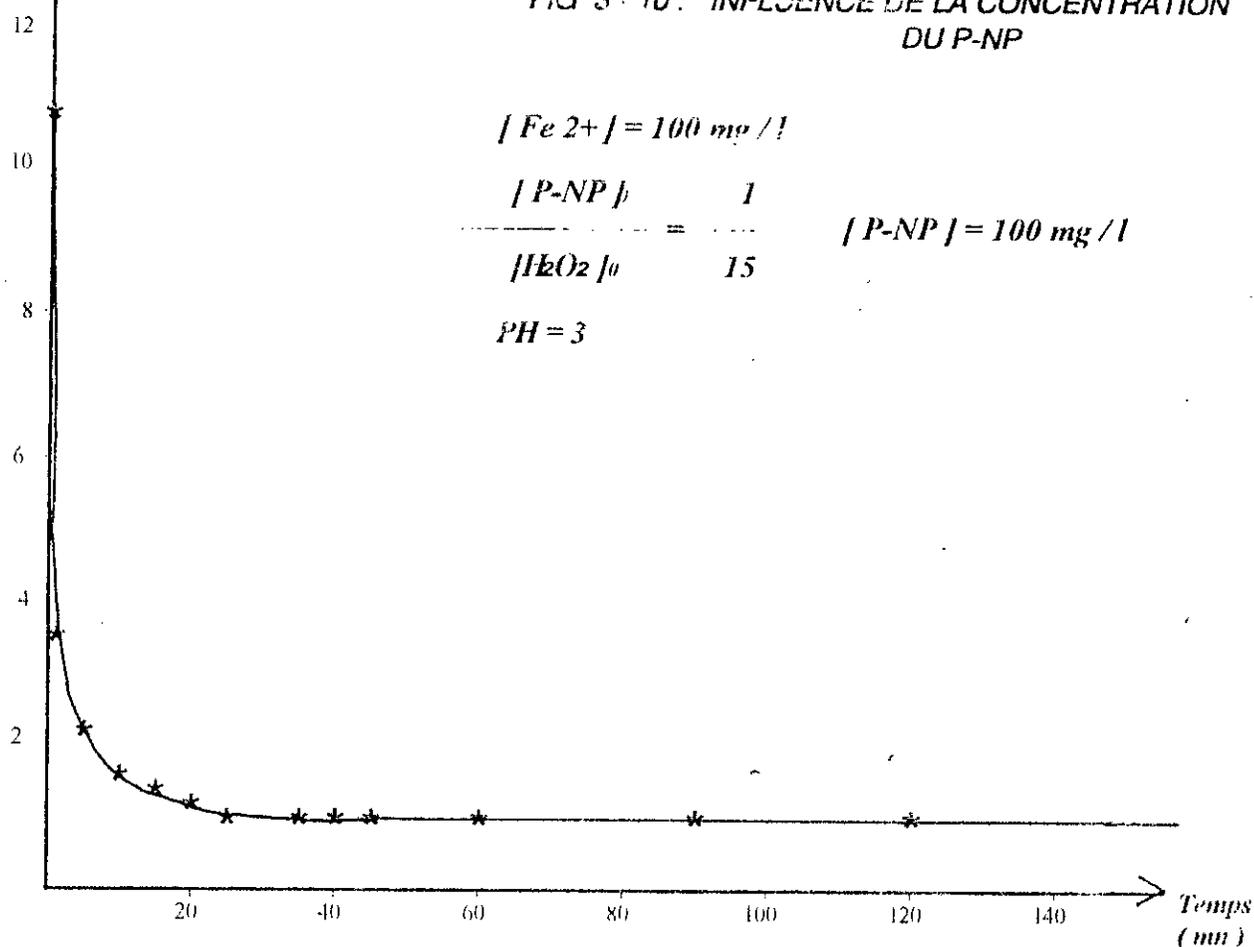
Les rendements d'élimination de la DCO sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

[P-NP] (mg/l)	100			300			500		
Temps (mn)	15	45	120	15	45	120	15	45	120
R (%)	78,26	82,61	82,61	71,67	81,67	88,33	72,72	75,00	84,88

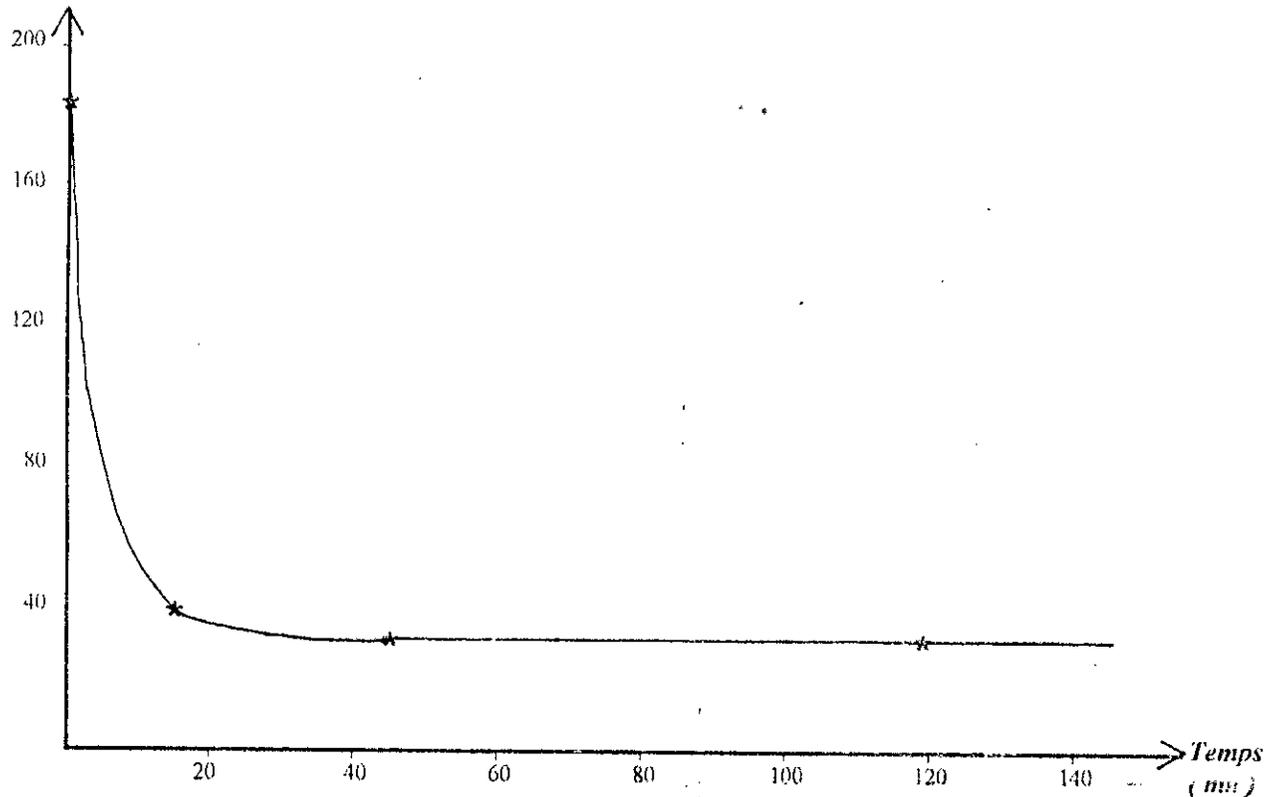
Nous déduisons à partir de ce tableau que cette méthode d'oxydation est applicable aux concentrations élevées en P-NP.

En effet, avec une concentration en P-NP de 500 mg/l, on obtient un rendement d'élimination de la DCO de 84,88 %, après 2 heures de contact.

$[H_2O_2]$ (mmoles/l)

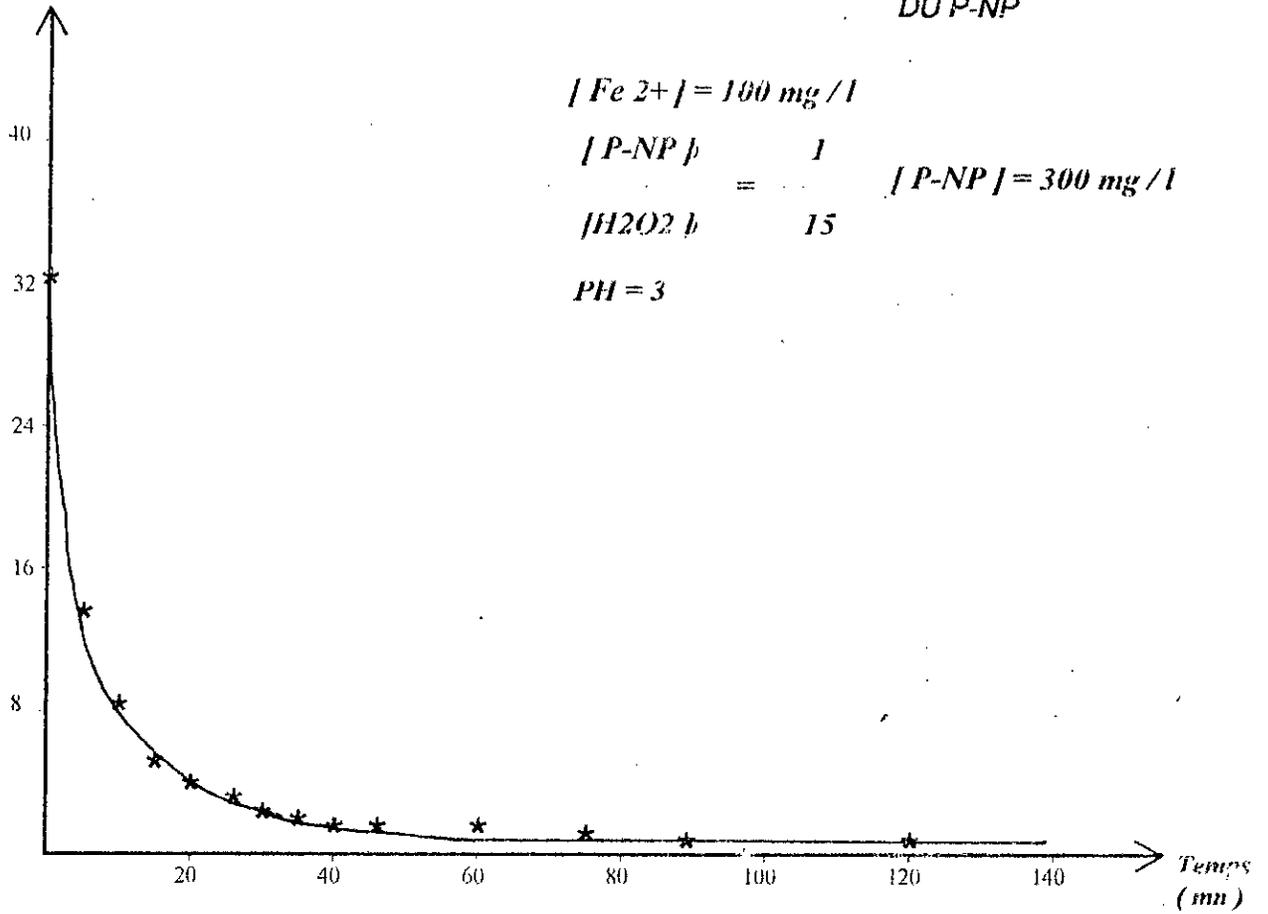


DCO (mg d' O_2 /l)

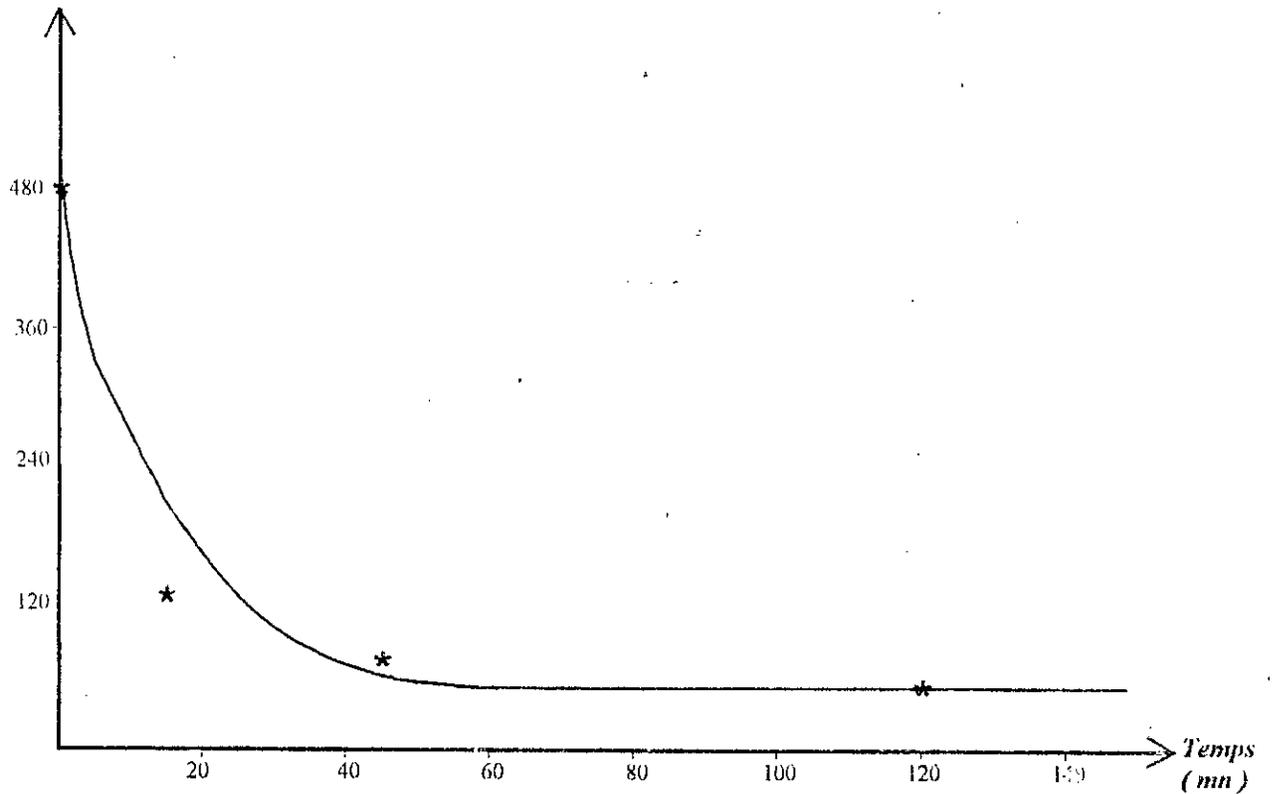


$[H_2O_2]$ (mmoles/l)

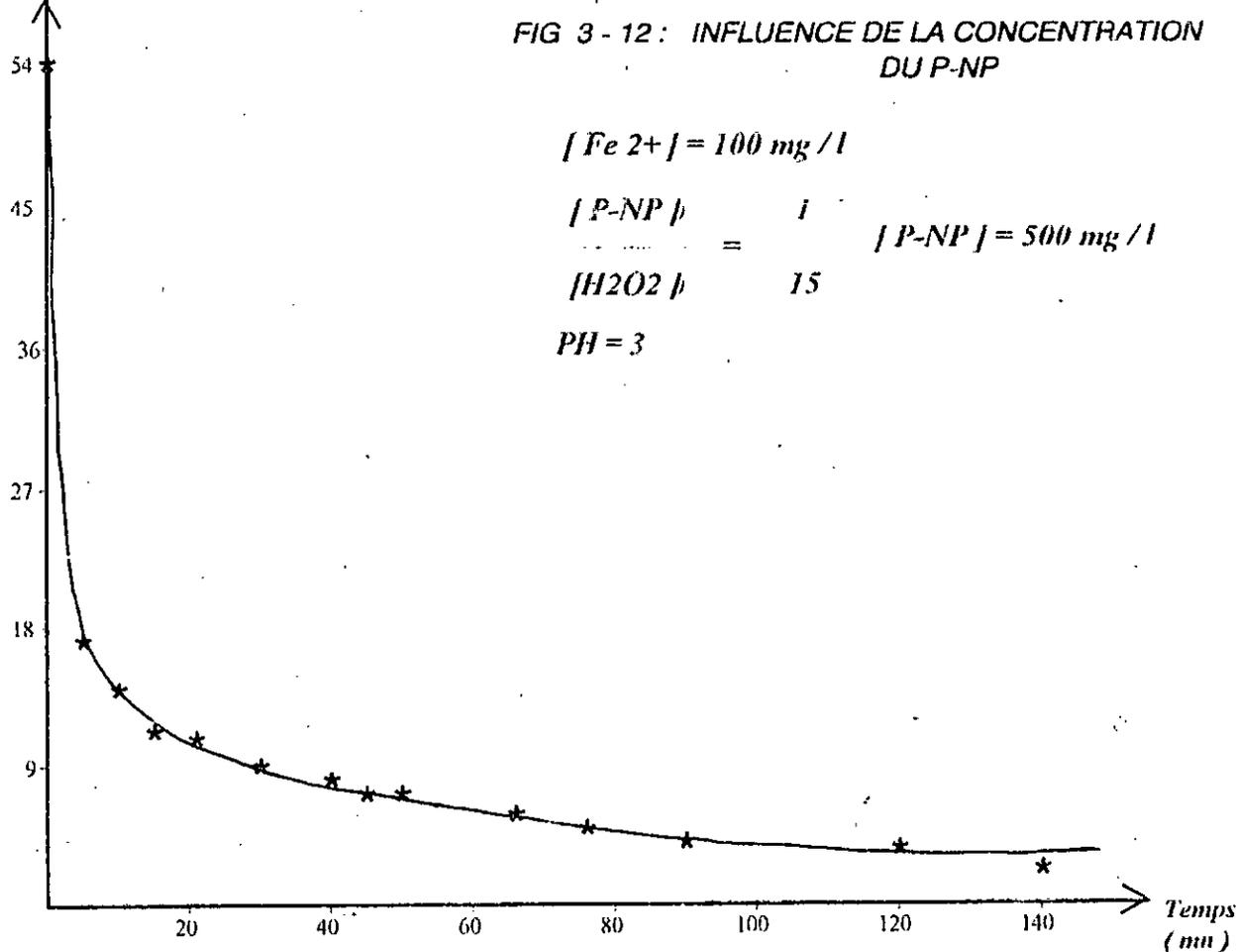
FIG 3-11: INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU P-NP



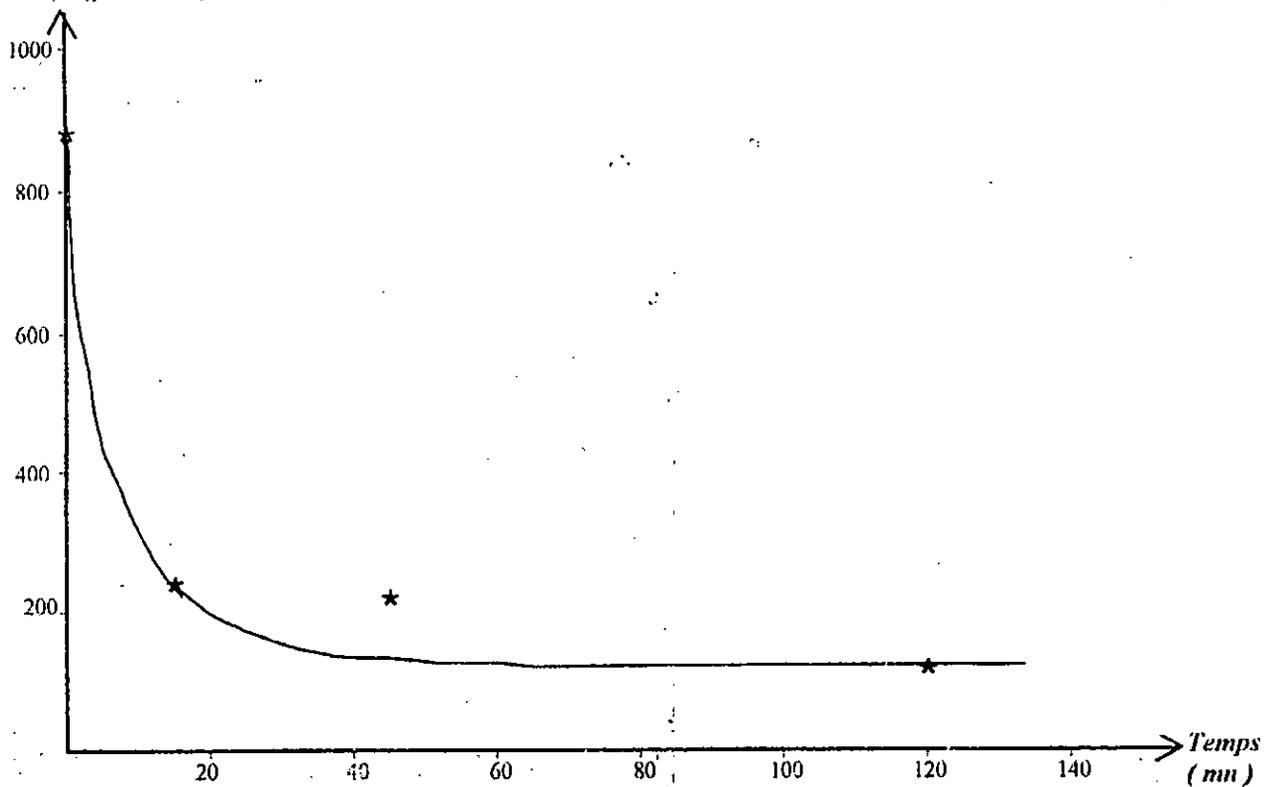
DCO (mg d' O_2 / l)



$[H_2O_2]$ (mmoles/l)



DCO (mg d' O₂/l)



III-6) ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU H_2O_2

Comme mentionné précédemment, pour que l'oxydation du P-NP par le H_2O_2 soit totale, il faut que le rapport stoechiométrique des concentrations initiales en P-NP et en H_2O_2 soit de 1/14.

Dans cette étude, on se propose de voir le rendement de dépollution, si on travaille à un rapport stoechiométrique inférieur au rapport molaire.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- [P-NP] = 100 mg / l
- [Fe^{2+}] = 100 mg / l
- PH = 3

Les figures 3-14, 3-15 et 3-16 donnent l'évolution de la DCO et du peroxyde de l'hydrogène, en fonction du temps pour des rapports

$$\frac{[P-NP]_0}{[H_2O_2]_0} \text{ de } \frac{1}{13}, \frac{1}{15} \text{ et } \frac{1}{30}$$

La figure 3-17 donne l'évolution des rendements d'élimination de la DCO

Les rendements d'élimination de la DCO en fonction des rapports stoechiométriques sont rassemblés sur le tableau suivant :

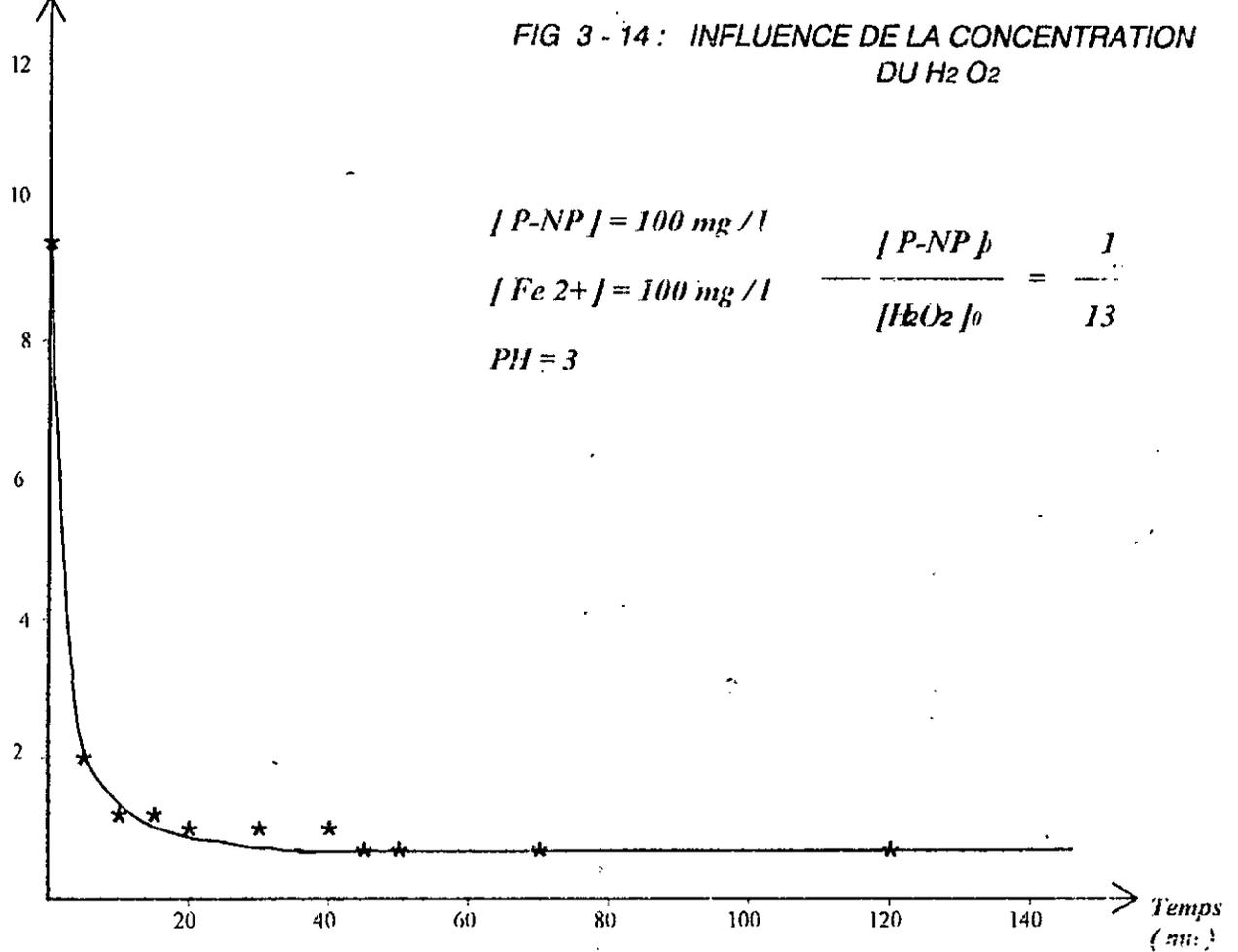
[P-NP] [H_2O_2]	1 / 13			1 / 15			1 / 30		
Temps (mn)	15	45	120	15	45	120	15	45	120
R (%)	71,43	71,43	80,95	78,26	82,61	82,61	68,75	87,50	87,50

On remarque dans ce tableau que le rendement d'élimination de la DCO augmente avec la concentration du H_2O_2 .

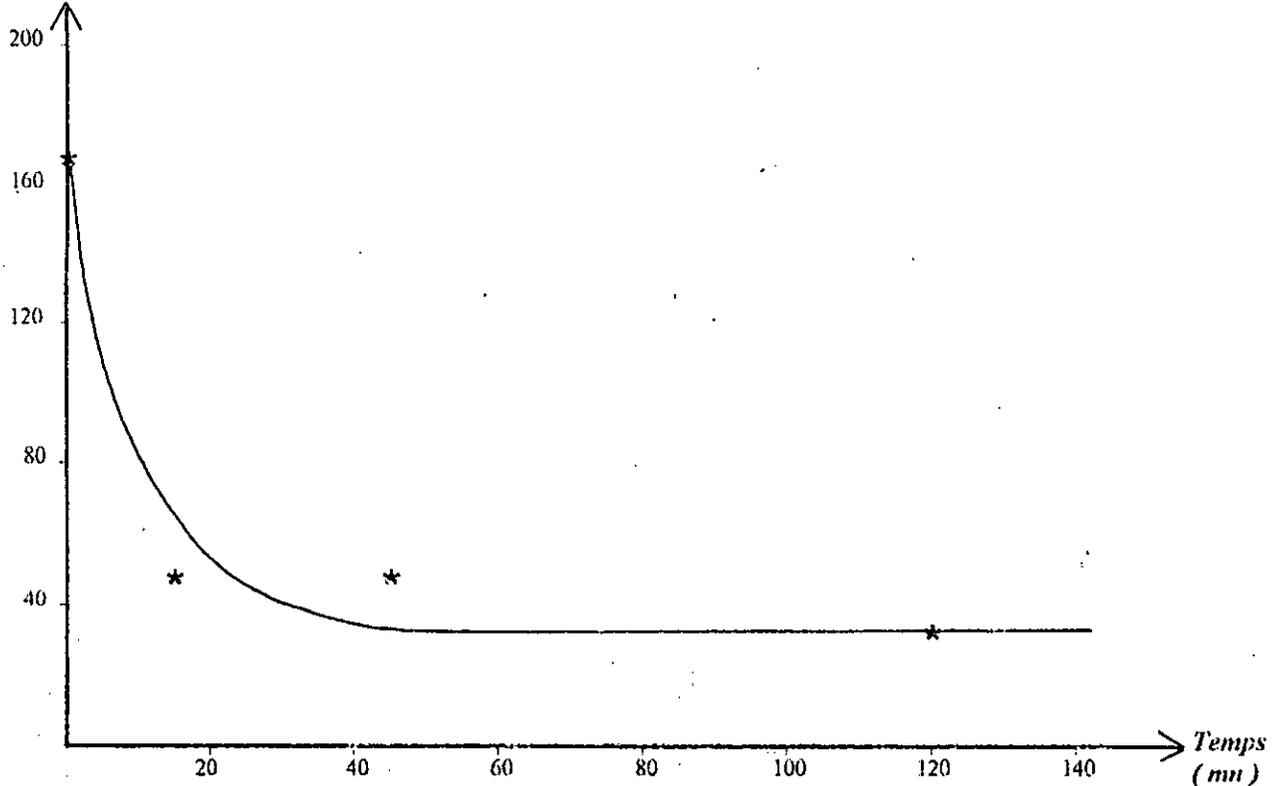
en effet étant donné que ce dernier se décompose rapidement, la quantité introduite dans le mélange réactionnel ne réagit pas complètement sur le P-NP.

Pour remédier à cela, il faut utiliser plus de peroxyde d'hydrogène. Mais dans un but économique et étant donné qu'en travaillant à un rapport stoechiométrique égal au rapport molaire, on obtient un rendement de dépollution important (environ 83 %), il est préférable de se contenter de travailler dans ces conditions.

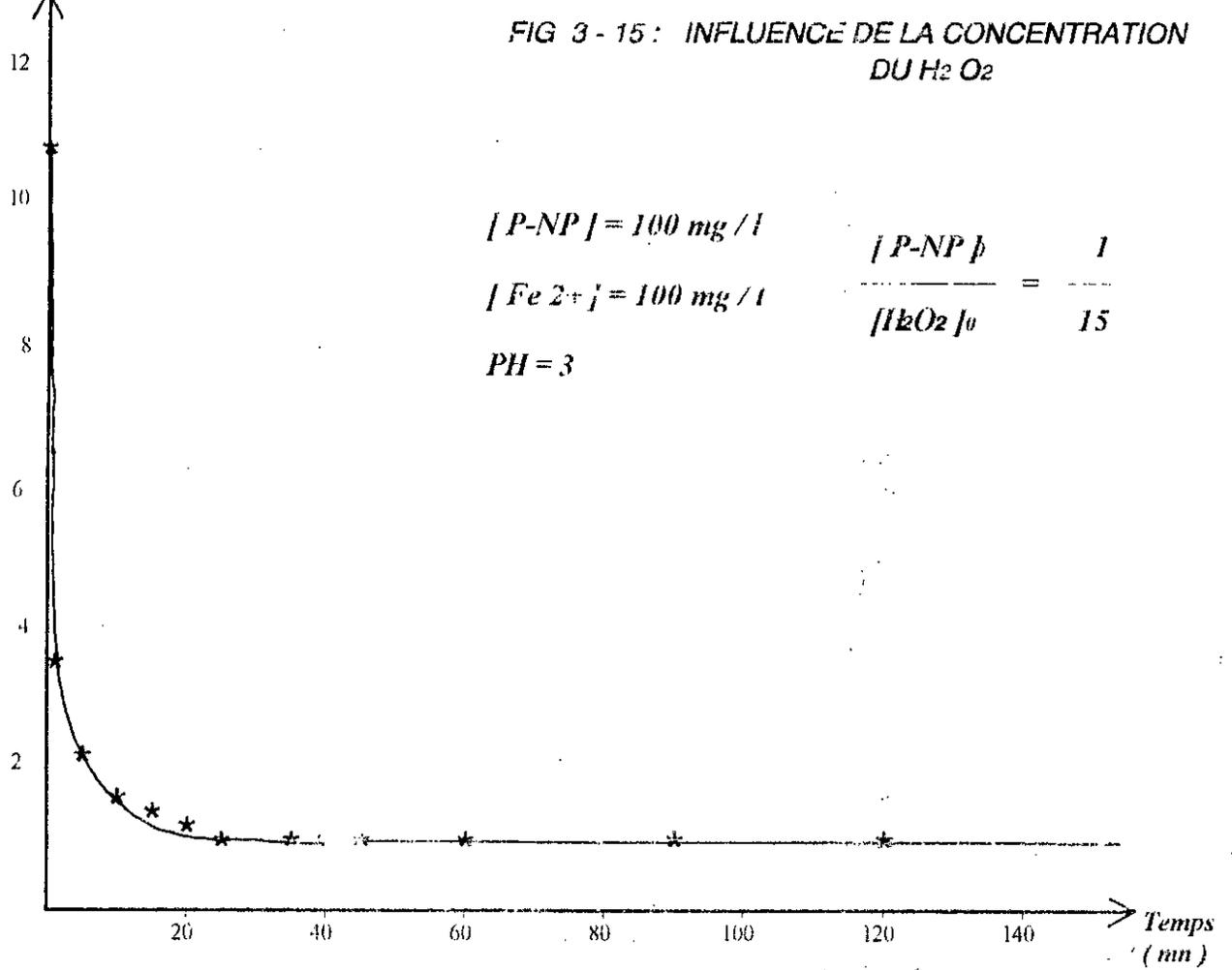
$[H_2O_2]$ (mmoles/l)



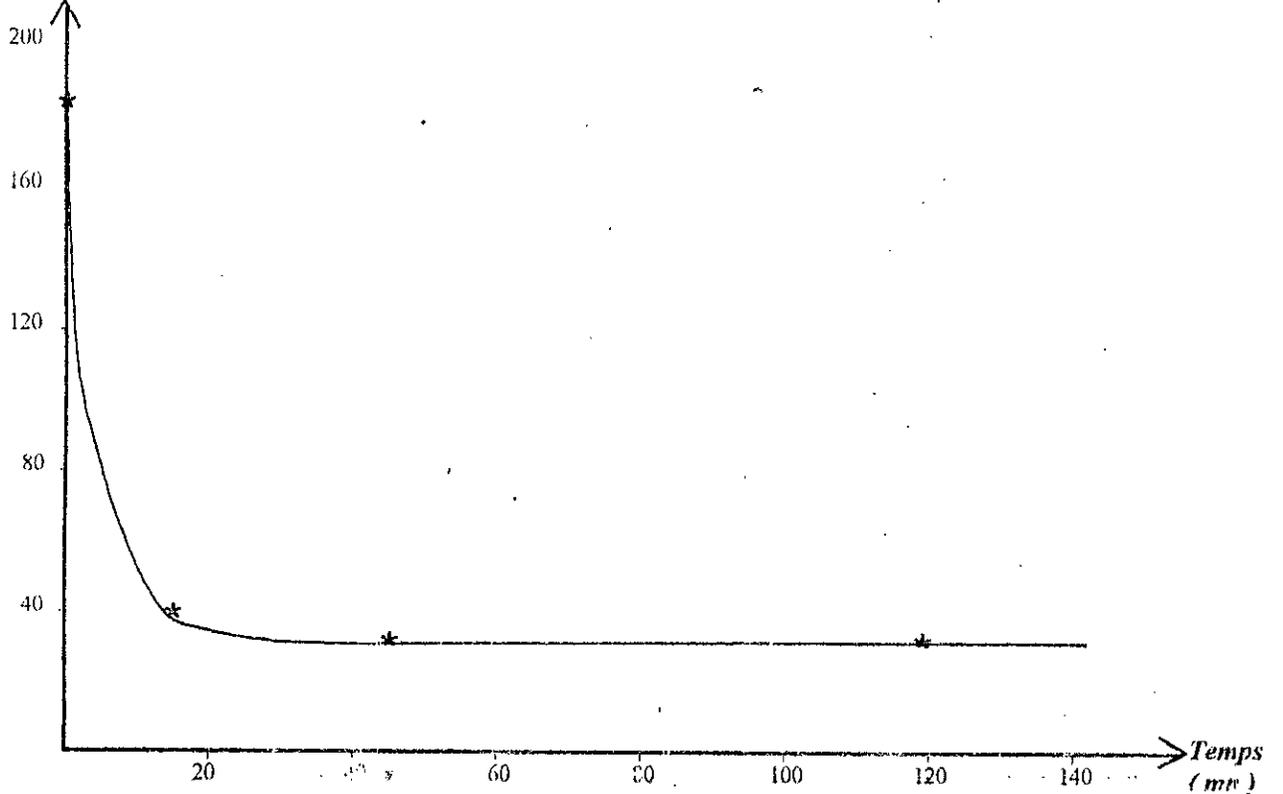
DCO (mg d' O_2 / l)



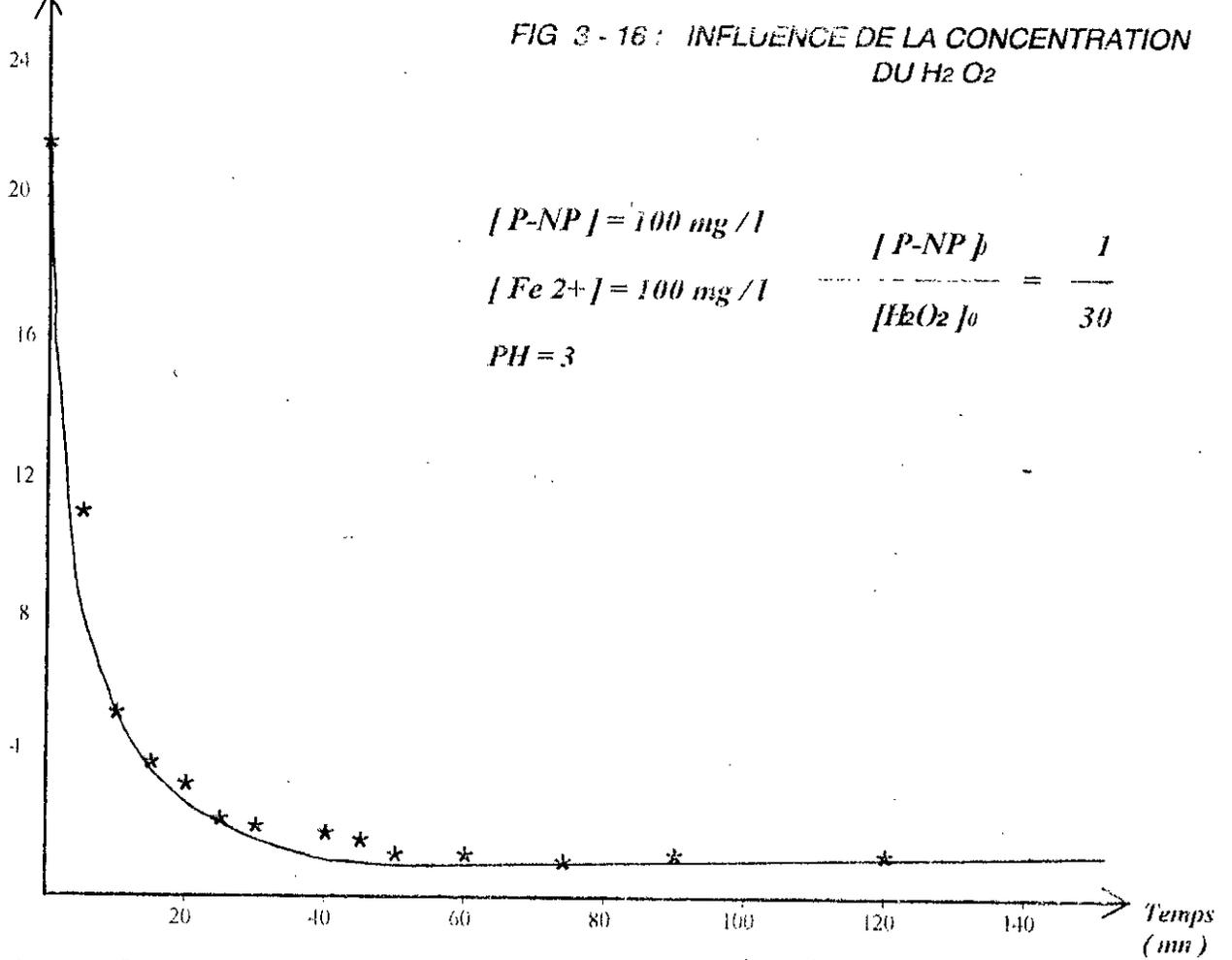
$[H_2O_2]$ (mmoles/l)



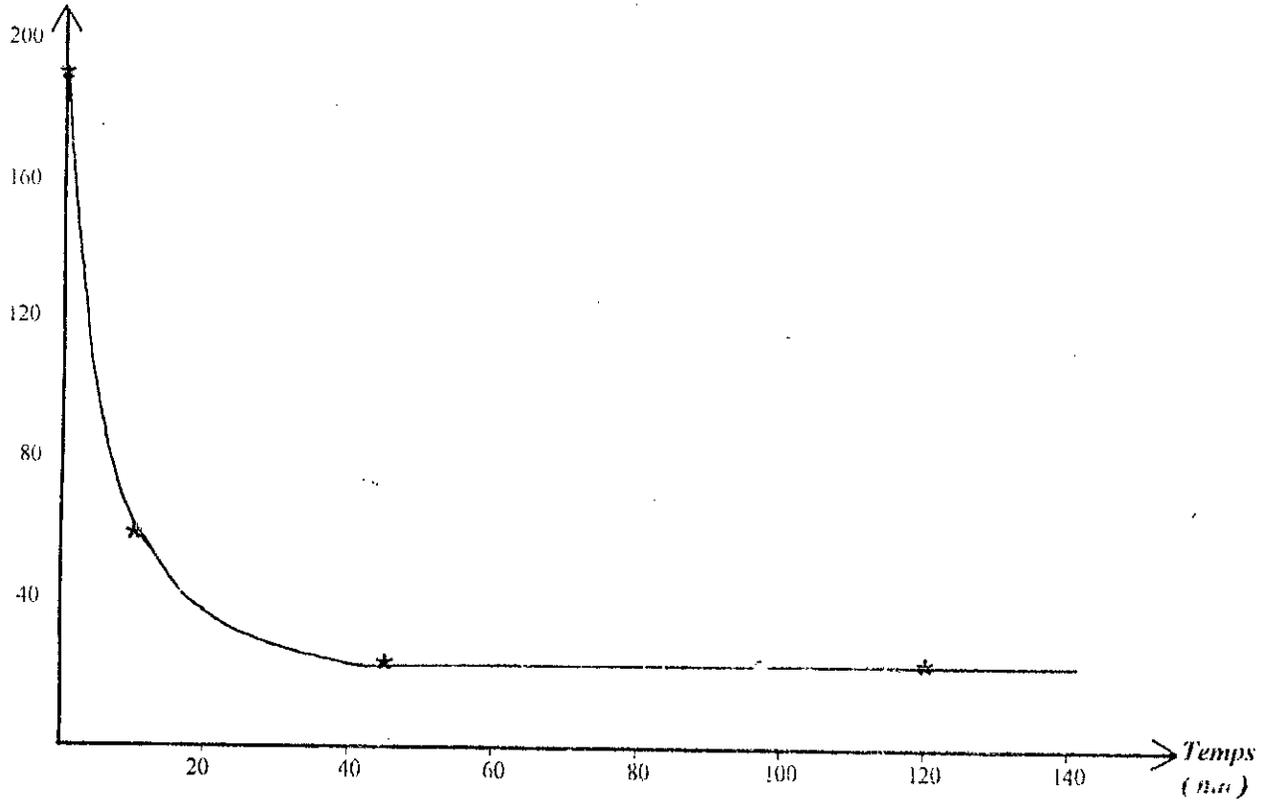
DCO (mg d' O_2 / l)



$[H_2O_2]$ (mmoles/l)



DCO (mg d' O_2 /l)



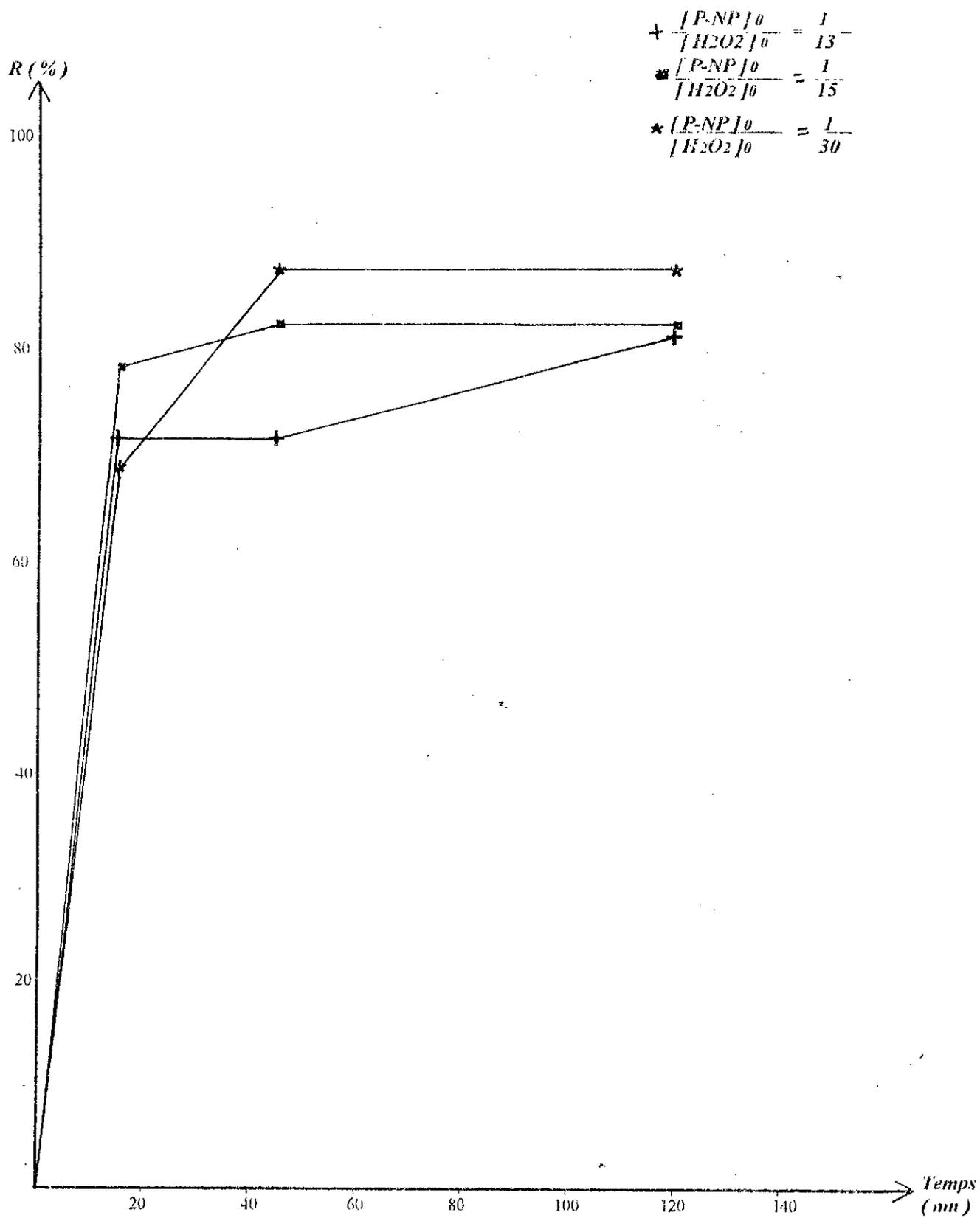


FIG 3 - 17 : Influence de la concentration du H₂O₂

III-7) EFFICACITE D'OXYDATION DU P-NP EN PRESENCE DES IONS Fe^{3+}

Dans ce paragraphe, on s'intéressera à l'oxydation du P-NP par le H_2O_2 en présence d'un autre catalyseur : les ions Fe^{3+} .

En partant des memes conditions opératoires, on a essayé de trouver le PH optimum pour cette oxydation et comparer le rendement d'élimination de la DCO obtenu en utilisant respectivement comme catalyseur le $FeCl_3$ et le $Fe NH_4(SO_4)_2$.

Les conditions opératoires sont :

- $[P6NP] = 100 \text{ mg/l}$
- $[Fe^{3+}] = 100 \text{ mg/l}$

$$\frac{[P-NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$$

Les résultats obtenus sont rassemblées dans le tableau 3-11

PH	2	3	4
DCO (mg d' O_2 /l)	76	112	164
R (%)	53,66	31,70	0

* Temps de contact = 1h

* $DCO_0 = 164 \text{ mg d}'O_2/l$

On remarque à partir du tableau précédent que le meilleur rendement de dépollution est obtenu à PH2; alors qu'à PH4 ce rendement est nul.

On peut donc conclure que le PH optimum pour cette oxydation se situe autour de la valeur de 2.

On remarque aussi que le rendement de dépollution obtenu en utilisant les ions Fe^{3+} comme catalyseurs est nettement inférieur à celui obtenu avec les ions Fe^{2+} . On peut conclure donc que les ions Fe^{2+} sont plus efficaces en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation du P-NP par le H_2O_2 .

III-8) 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'oxydation du P-NP.

En effet, en moins de deux heures de contact, on obtient des rendements d'élimination de DCO assez importants (plus de 80 %).

Cette oxydation est aussi efficace pour les grandes concentrations en P-NP (plus de 500 mg/l).

Le PH optimum se situe aux environ de 3.

Les ions ferreux (Fe^{2+}) sont plus efficace que les ions ferriques (Fe^{3+}), en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation.

CHAPITRE IV

*ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ELIMINATION DU
P-NITROPHENOL PAR VOIE BIOLOGIQUE*

IV-1) INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dégradation du P-nitrophénol par des boues biologiques, provenant de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Staoueli.

Le travail a été effectué dans un réacteur discontinu (voir dispositif expérimental).

Nous avons étudié l'influence des concentrations initiales en P-NP sur sa biodégradabilité.

IV-2) MATERIEL ET METHODES

IV-2-1 Description du dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées dans des ballons en verre d'un litre. Nous avons travaillé avec quatre 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 nutritionnel (voir schéma 4-1).

IV-2-2) Ensemencement

Les boues biologiques utilisées proviennent de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Staoueli.

Une fois au laboratoire, les boues sont laissées en aération pendant 4 heures, avant leur utilisation.

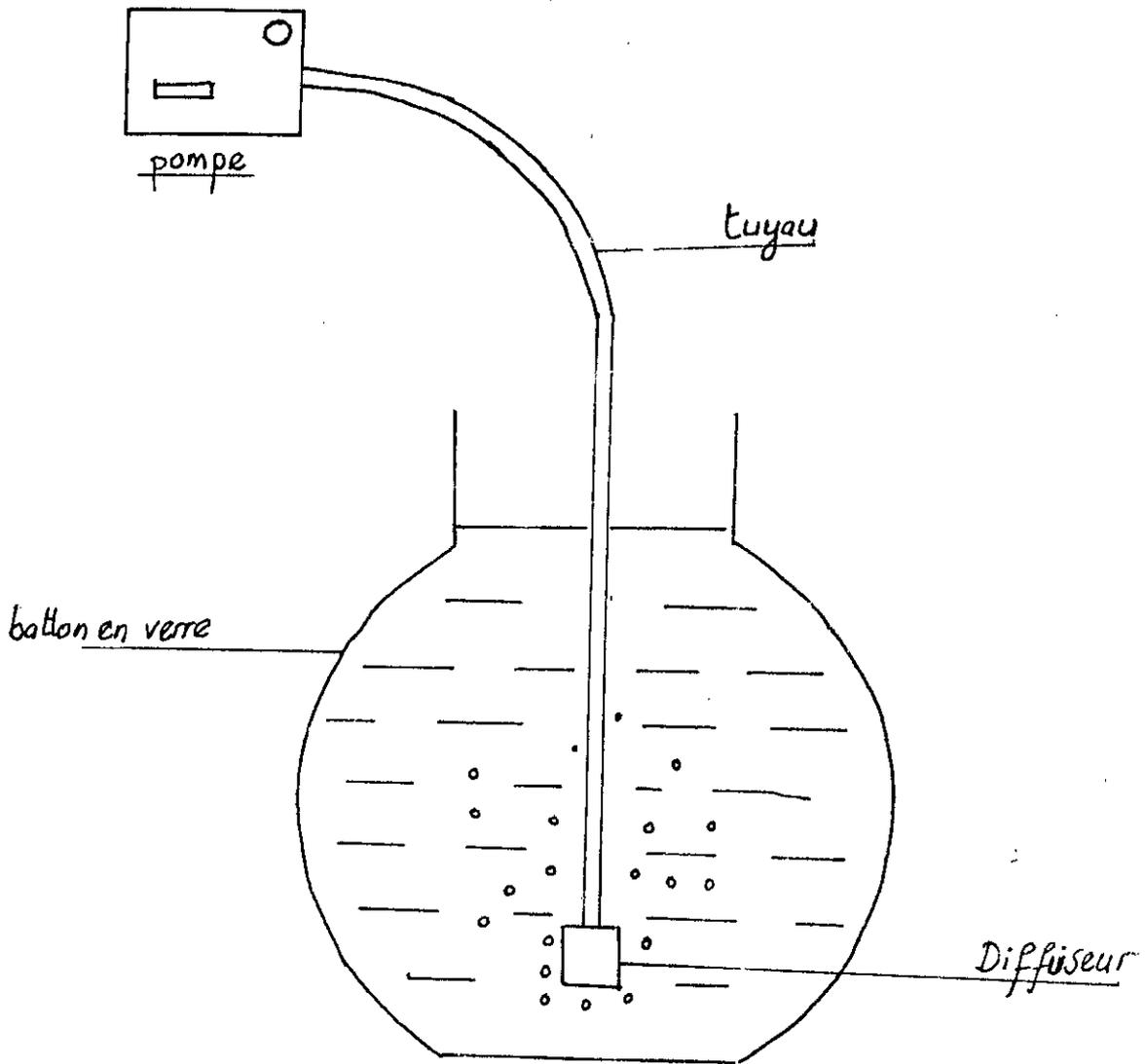


Schéma 4-1 : Dispositif expérimental pour le traitement biologique.

IV-2-3) Composition du milieu

Nous avons utilisé le milieu de culture suivant [24] :

Sulfate d'ammonium	250 mg / l
Chlorure ferrique	0,25 mg / l
Sulfate de magnésium	50 mg / l
Sulfate de manganèse	5 mg / l
Chlorure de calcium	3.75 mg / l
Solution tampon (PH = 7,2)	10 ml / l
Eau de robinet	50 ml / l

IV-2-4) Mode opératoire et analyses

Une fois le milieu de culture préparé, nous introduisons une quantité connue de boues biologiques. On suit alors la réaction de dégradation du P-NP au cours du temps, par prélèvements et analyse des échantillon.

Les analyses portent sur les paramètres suivants :

- Le PH
- La température
- La demande chimique en oxygène (DCO) par la méthode au bichromate de potassium.
- La concentration en matière volatiles sèches (MVS).

IV-3) RESULTATS ET INTERPRETATION

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en P-NP sur sa biodégradabilité, pour des concentrations en P-NP variant de 50 à 500 mg/l

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 4-1, 4-2, 4-3 et 4-4.

Tableau 4-1 : Etude de la dégradation du P-NP par voie biologique
[P-NP] = 500 mg/l

Temps (h)	PH	T (°C)	MVS (mg/l)	DCO (mg d'o ₂ /l)	R (%)
0	7,32	31,2	32	810	---
18	7,25	29,8	57,9	756	6,67
22	7,21	31,6	65,6	740	8,64
26	7,18	30,8	75,2	720	11,11
42	7,16	29,6	132,8	600	25,92
46	7,10	31,4	153,9	556	31,36
50	7,08	30,7	179,8	502	38,02
66	6,66	29,8	367,1	112	36,17
72	6,29	31,5	409,3	24	97,04
76	6,08	30,7	419,8	12	98,52

Tableau 4-2 : Etude de la dégradation du P-NP par voie biologique
[P-NP]₀ = 300 mg/l

Temps (h)	PH	T (°C)	MVS (mg/l)	DCO (mg d'o ₂ /l)	R (%)
0	7,28	31,3	35	480	---
18	7,22	29,9	76,3	394	17,92
22	7,20	31,4	89,7	366	23,75
26	7,17	30,8	106	332	30,83
42	6,82	29,7	216,4	102	78,75
46	6,69	31,5	242,4	48	90,00
50	6,52	30,8	257,7	16	96,67

Tableau 4-3 : Etude de la dégradation du P-NP par voie biologique
 $[P-NP]_0 = 100 \text{ mg/l}$

Temps (h)	PH	T (°C)	MVS (mg/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R (%)
0	7,30	31,2	33	160	---
18	7,26	29,7	65,6	92	42,5
22	7,03	31,4	74,3	74	53,75
26	7,00	30,7	82,9	56	65,00
42	6,90	29,6	105,9	8	95,00

Tableau 4-4 : Etude de la dégradation du P-NP par voie biologique
 $[P-NP]_0 = 50 \text{ mg/l}$

Temps	PH	T (°C)	MVS (mg/l)	DCO (mg d'o ₂ /l)	R (%)
0	7,31	31,1	32	80	---
18	7,17	29,7	51,2	40	50,00
22	7,06	31,4	55,0	32	60,00
26	7,03	30,6	58,4	26	67,50
42	7,00	29,6	67,0	8	90,00

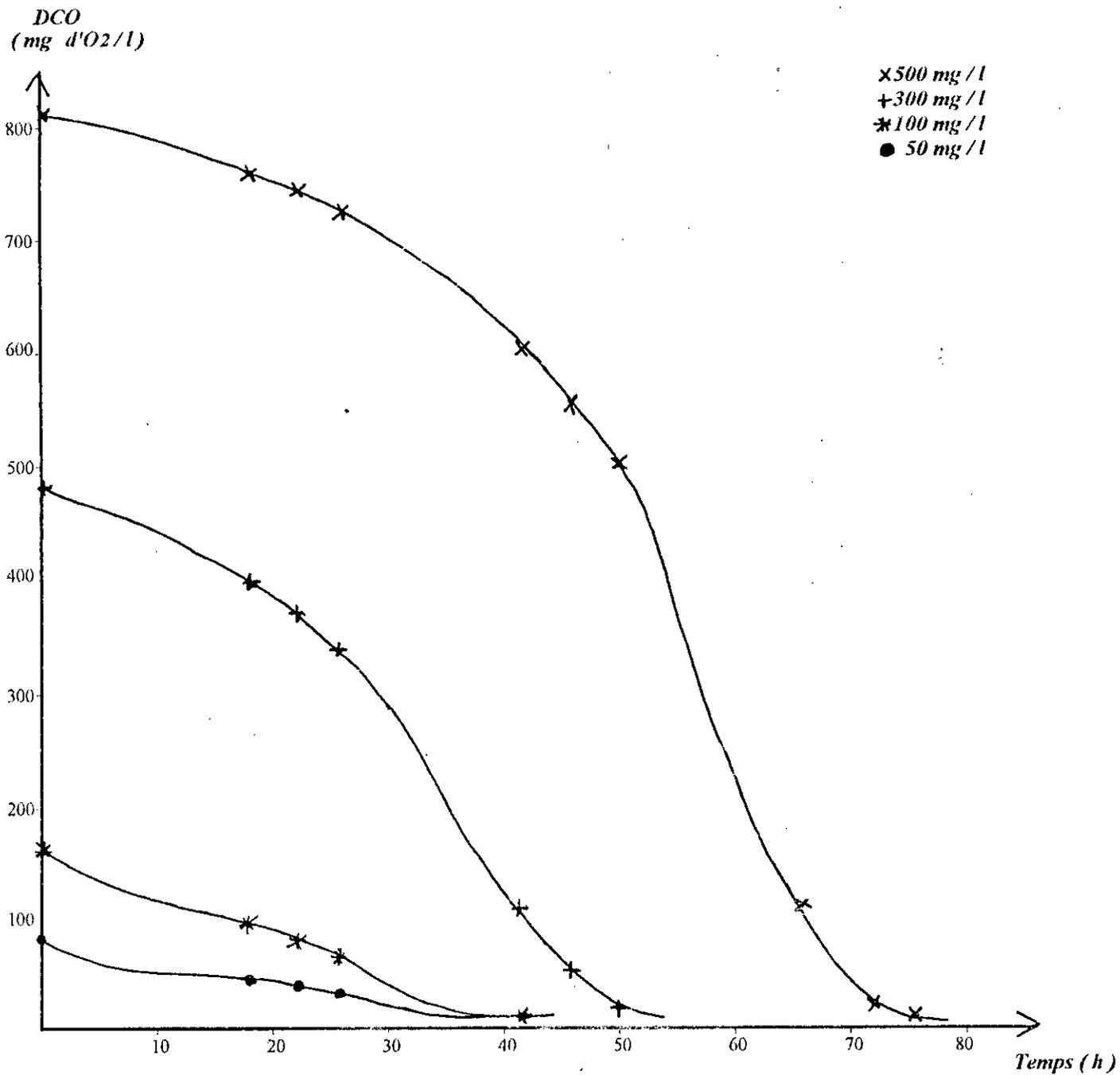
Les figures 4-1 et 4-2 montrent l'évolution de la DCO et de la concentration en MVS, au cours du temps.

Pour les 4 concentrations en P-NP considérées, on constate une diminution de la DCO et en parallèle, une augmentation de la concentration en MVS.

Nous constatons aussi que le PH diminue légèrement au cours du temps. Ceci est dû à la formation d'acides organiques, qui faute de moyens n'ont pas pu être identifiés.

Sur la figure 4-2, représentant l'évolution de la concentration en MVS en fonction du temps, on distingue les différentes phases de la croissance microbienne :

- La phase de latence est peu perceptible.
- La phase exponentielle, ou le taux de croissance est maximal.
- La phase stationnaire qui apparaît, quand le substrat est pratiquement épuisé.
- La phase de déclin n'apparaît pas, étant donné que la quantification de la biomasse par mesure des matières volatiles sèches, nous donne une estimation de la biomasse viable ou non.



**FIG 4 - 1 : Evolution de la DCO
en fonction du temps**

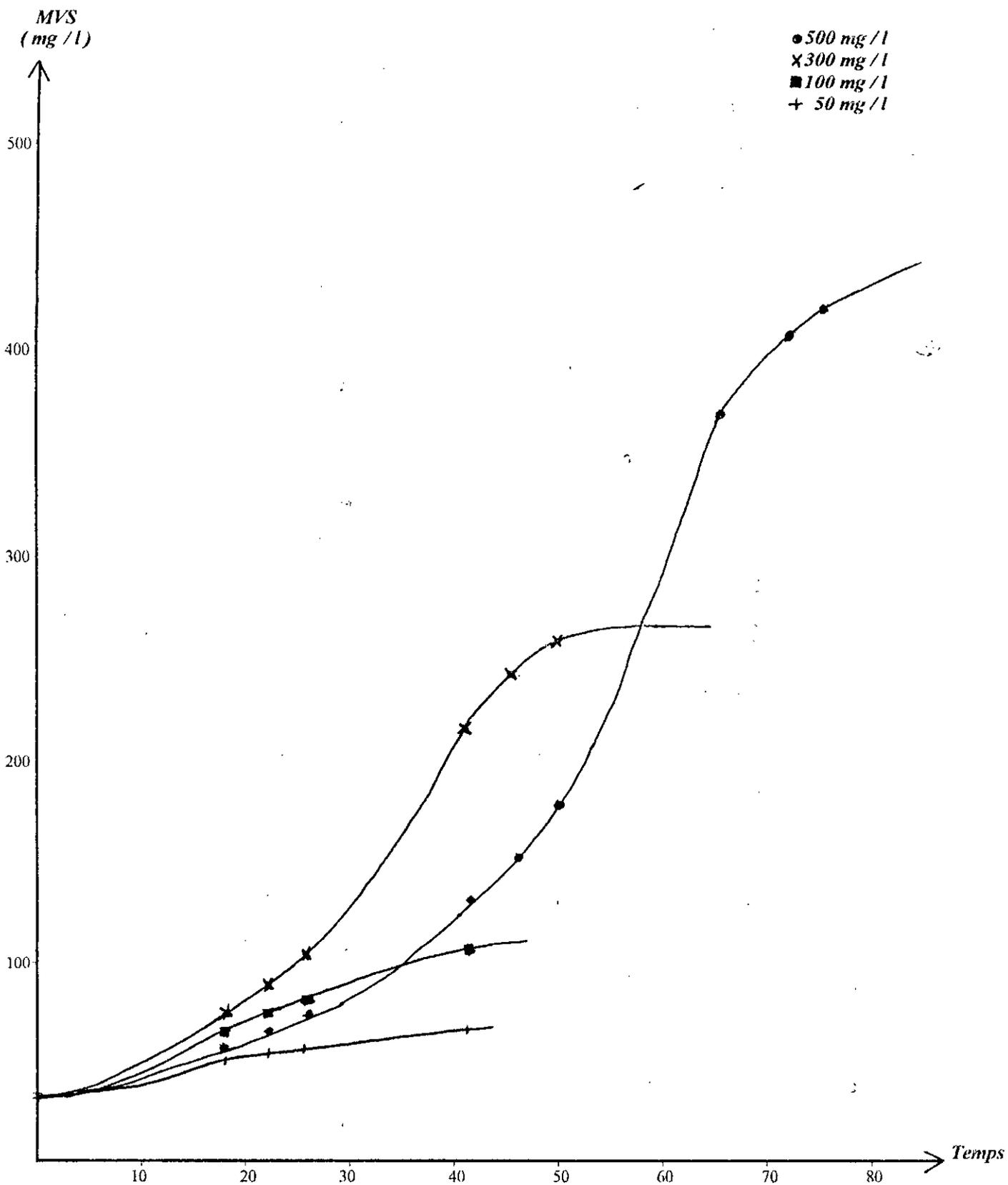


FIG 4 - 2: Evolution de la concentration en MVS en fonction du temps

a) détermination du taux de conversion y

Le taux de conversion Y est défini par la relation :

$$Y = \frac{dx / dt}{ds / dt}$$

$$\text{Dans notre cas, on définit : } Y = \frac{\frac{dMVS}{dt}}{\frac{dDCO}{dt}}$$

d'ou

$$\frac{dMVS}{dt} = Y \frac{dDCO}{dt} \Rightarrow \int \frac{dMVS}{MVS_0} = -Y \int \frac{dDCO}{dco_0}$$

$$\Rightarrow MVS - MVS_0 = Y (DCO_0 - DCO)$$

$$\Rightarrow MVS = YDCO_0 - YDCO + MVS_0$$

$$\boxed{MVS = -YDCO + YDCO_0 + MVS_0} \quad (4-1)$$

Sur la figure 4-3, nous avons représenté pour les différentes concentrations initiales considérées, l'évolution des MVS en fonction de la DCO.

Nous obtenons des droites parallèles de pentes $(-Y)$.

Après calcul, nous avons obtenu la valeur moyenne de $Y=0,49$

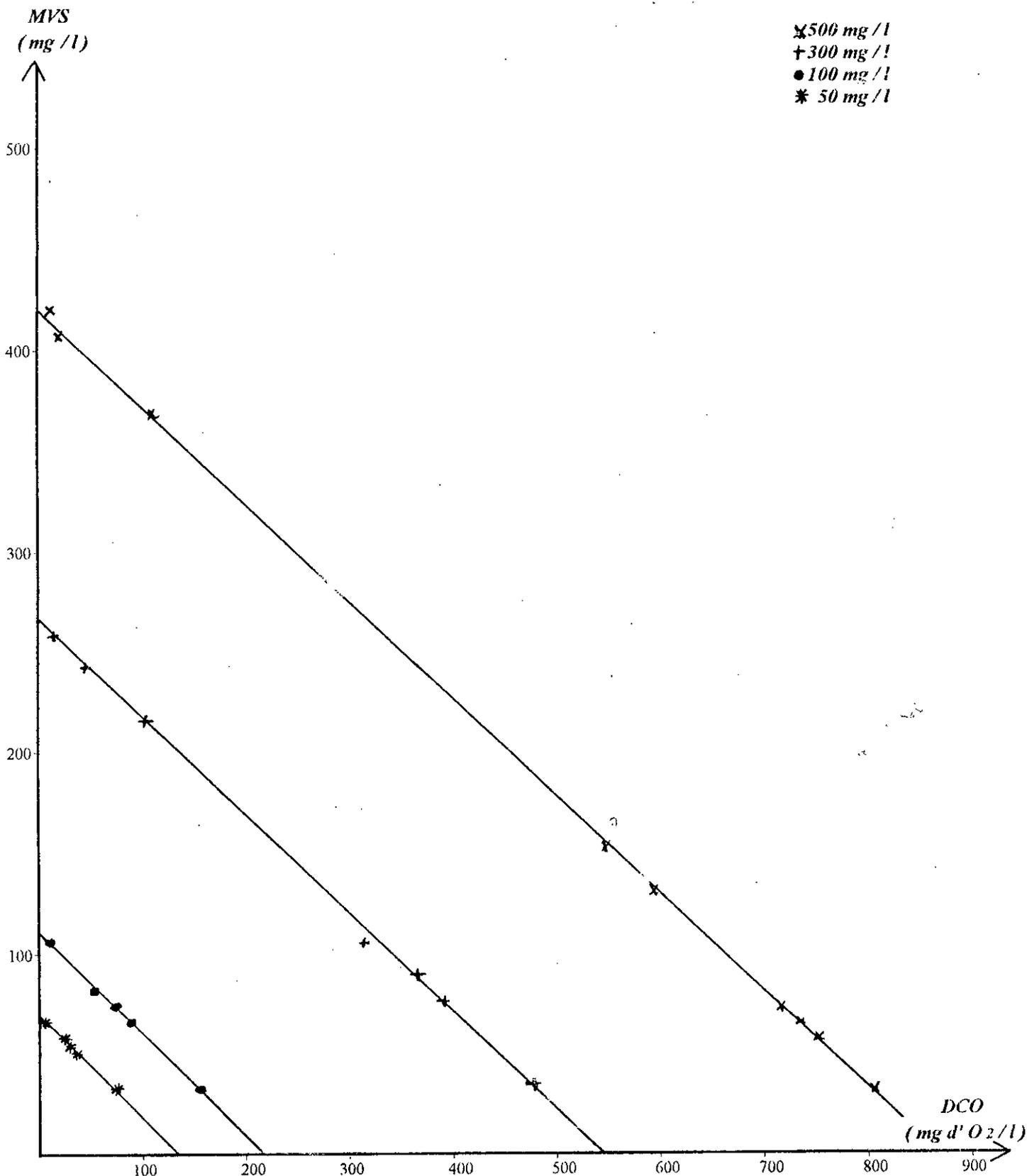


FIG 4 - 3: Evolution du taux de conversion Y

b) Détermination de μ

A partir de la figure 4-2, donnant la concentration en MVS en fonction du temps, on peut déterminer les valeurs des taux de croissance μ , en fonction de la DCO sachant que :

$$\mu = 1/x \cdot dx/dt$$

Après calcul, on obtient les résultats suivants :

*Tableau 4-5 : Evolution du taux de croissance en fonction de la DCO
[P-NP] (mg / l)*

<i>[P-NP] = 50 mg / l</i>		<i>[P-NP] = 100 mg / l</i>		<i>[P-NP] = 300 mg / l</i>		<i>[P-NP] = 500 mg / l</i>	
<i>DCO (mgd'o₂/l)</i>	<i>μ (h⁻¹)</i>	<i>DCO (mgd'o₂/l)</i>	<i>μ (h⁻¹)</i>	<i>DCO (mg d'o₂/l)</i>	<i>μ (h⁻¹)</i>	<i>DCO (mg d'o₂/l)</i>	<i>μ (h⁻¹)</i>
		32	0,015	32	0,015	68	0,027
28,5	0,015	65	0,0275	75	0,028	307	0,043
36	0,018	83	0,031	217	0,043	529	0,039
58	0,025	123	0,037	349	0,0425	578	0,037
78	0,029	157	0,042	434	0,042	660	0,035
				477	0,0395	730	0,033
						808	0,030

Sur la figure 4-4, nous avons représenté le taux de croissance en fonction de la DCO.

On constate que pour les faibles concentrations en DCO, il y'a augmentation du taux de croissance en fonction de l'augmentation de la DCO, jusqu'à atteindre un taux de croissance maximal pour une DCO qui se situe entre 200 et 300 mg / l.

Puis, on assiste à une diminution du taux de croissance en fonction de la DCO. Cela signifie qu'aux grandes valeurs de DCO, il y'a inhibition de la vitesse de croissance microbienne.

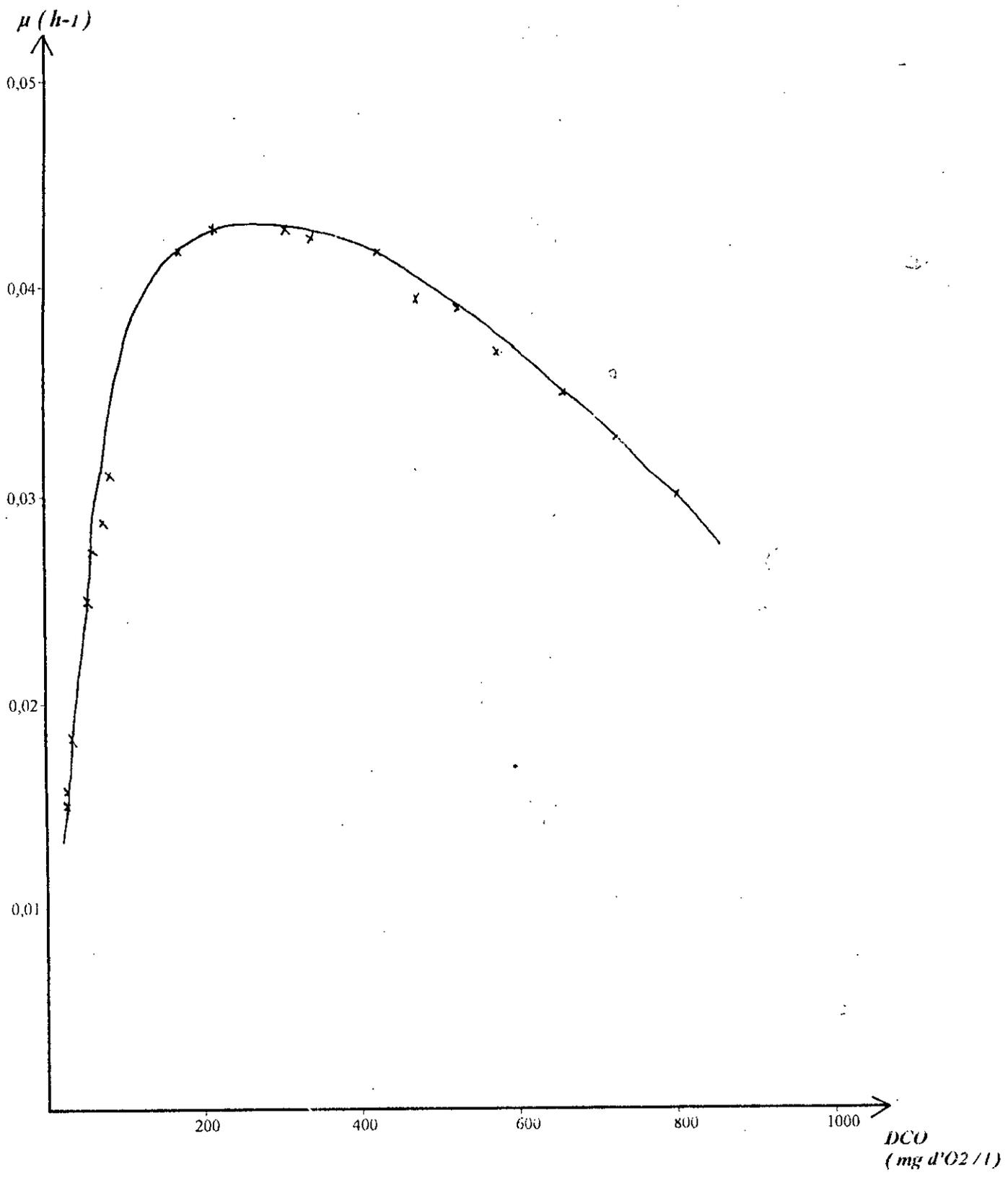


FIG 4 - 4 : Evolution de μ en fonction de la DCO

c) Détermination du modèle cinétique

Les résultats obtenus, quant à la dégradation du P-NP, par les boues biologiques prélevées de la station de Staoueli, montrent que le modèle cinétique se rapproche du modèle de Haldane cité en bibliographie.

En utilisant le modèle de Haldane, suivant la méthode décrite en bibliographie, nous avons obtenue les résultats suivants :

$$\begin{aligned}\mu_{\max} &= 0,07 \text{ h}^{-1} \\ K_s &= 105 \text{ mg/l} \\ K_i &= 550 \text{ mg/l}\end{aligned}$$

On a pu établir alors l'équation suivante définissant le taux de croissance microbienne :

$$\mu = \mu_{\max} \frac{DCO}{DCO + 105 + DCO^2 / 550}$$

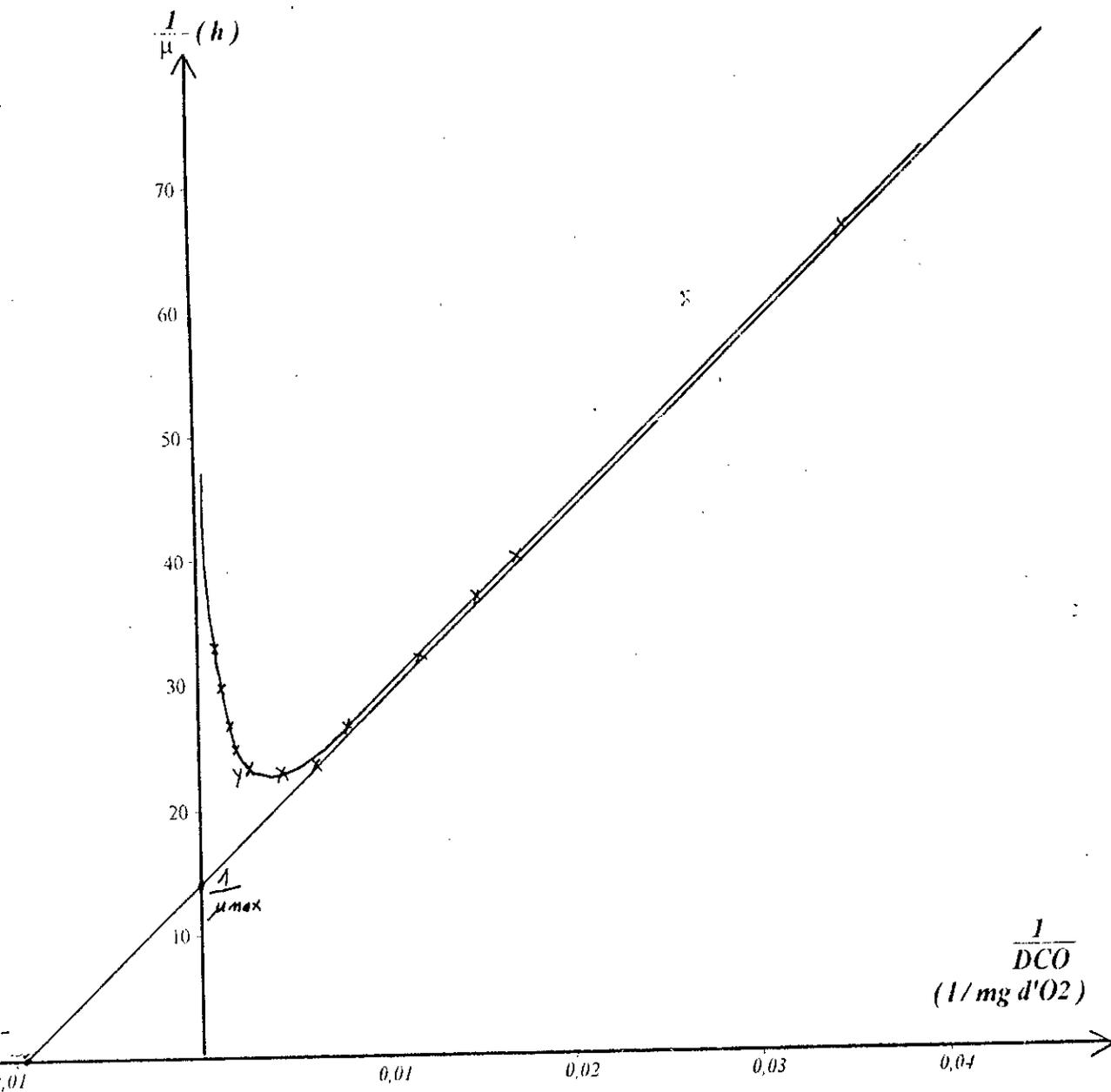


FIG 4 - 5 : Détermination de K_s et μ_{max}

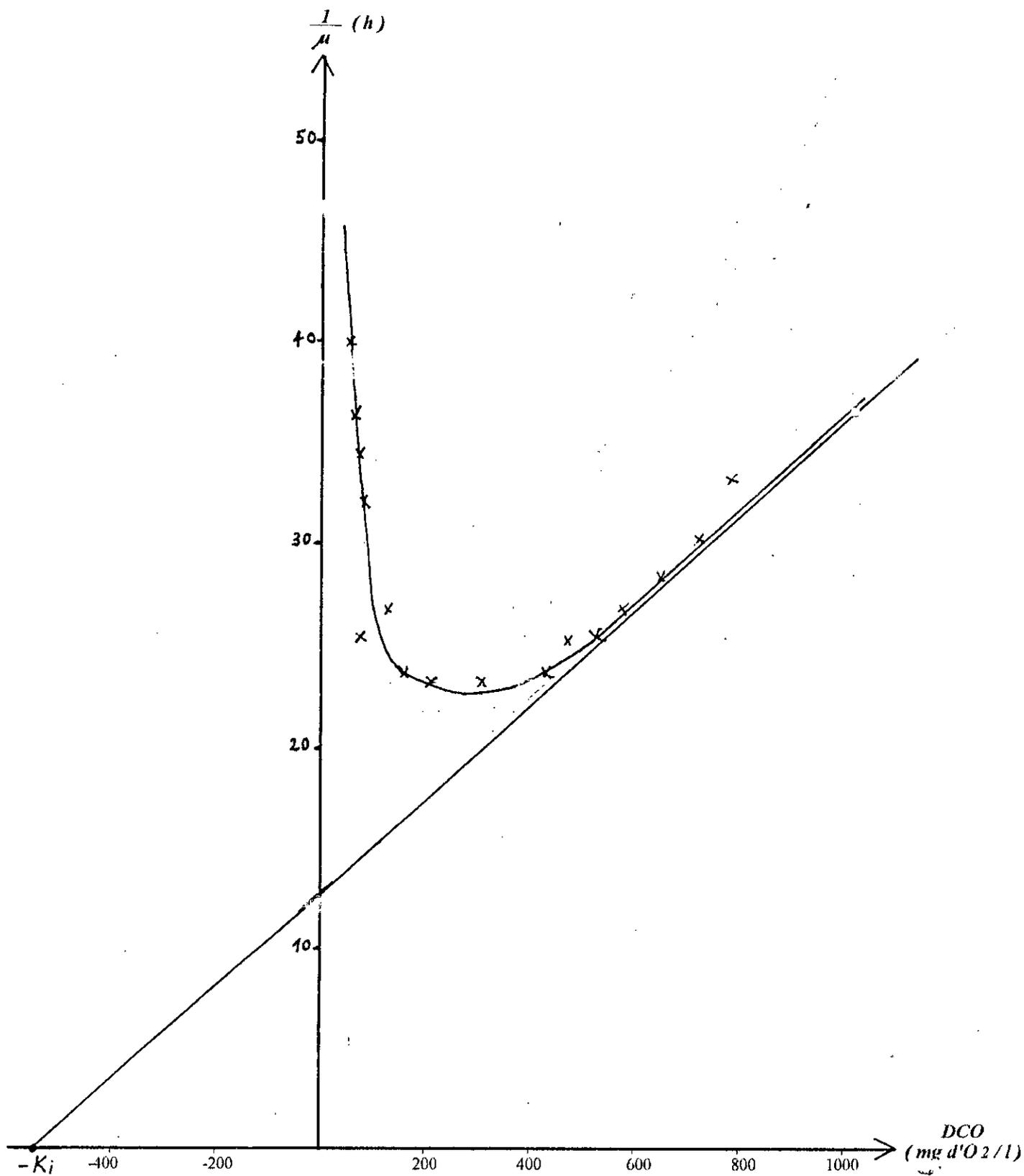


FIG 4 - 6 : Détermination de la constante d'inhibition K_i

IV-4) CONCLUSION

Cette étude a montré que le P-NP était dégradable biologiquement par les boues prélevées de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Staoueli.

Les expériences ont montré que ces boues, permettent une élimination importante de la DCO (plus de 90 % de la DCO initiale).

Ce rendement est obtenu pour une concentration initial en P-NP de 100 mg / l, en moins de 42 h de contact. Alors que pour une concentration initiale de 500 mg / l, il est obtenu après plus de 66 h.

Par ailleurs, le tracé de μ en fonction de la DCO, nous montre une diminution du taux de croissance microbienne, à partir d'une DCO se situant entre 200-300 mg / l.

Ce qui nous a amené à appliquer le modèle de Haldane, pour établir l'équation cinétique de dégradation de ce produit.

Nous avons déterminé alors, les constantes cinétiques suivantes :

$$\begin{aligned}\mu_{max} &= 0,07 \text{ h}^{-1} \\ K_s &= 105 \text{ mg/l} \\ K_i &= 550 \text{ mg/l}\end{aligned}$$

V) CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons proposé 2 méthodes d'élimination du P-NP :

- Une oxydation chimique par le peroxyde d'hydrogène
- Une dégradation biologique par des boues biologiques, prélevées à partir de la station d'épuration des eaux usées de Staoueli.

L'étude de l'oxydation chimique du P-NP par LE H_2O_2 , nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Cette méthode d'oxydation est efficace pour de grandes concentrations en P-NP (plus de 500 mg/l).
- Les ions Fe^{2+} sont très efficaces, en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation. D'ailleurs, de faibles concentrations en ions Fe^{2+} (75 mg/l), suffisent pour l'obtention de rendements d'élimination de DCO important
- Le PH optimum pour cette oxydation se situe aux environs de 3.
- Les rendements d'élimination de DCO sont importants (plus de 80 %) en moins de 2 h de contact.

L'étude de la dégradation biologique du P-NP, par des boues activées prélevées à partir de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Staoueli, nous a permis quand à elle, de tirer ces conclusions :

- Le P-NP peut être dégradé biologiquement par boues activées, avec des rendements de dépollution très importants (plus de 90 %) et cela après un temps de contact de moins de 3 jours.
- L'étude de la cinétique de dégradation biologique du P-NP a montré que celle-ci était proche du modèle de Haldane.

En appliquant ce dernier, on a obtenu les paramètres cinétiques suivants :

$$\begin{aligned}\mu_{max} &= 0,07 \text{ h}^{-1} \\ K_s &= 105 \text{ mg/l} \\ K_i &= 550 \text{ mg/l}\end{aligned}$$

Ainsi à partir de cette étude et dans un but comparatif, on peut dire que le traitement chimique, permet d'éliminer le P-NP, même présent à des concentrations élevées (500 mg / l).

Deux heures de contact avec cet oxydant puissant, permettent d'éliminer plus de 80 % de la DCO initiale.

Le traitement biologique permet lui aussi d'obtenir des rendements importants. Néanmoins, l'inconvénient réside au niveau des grands temps de contact qui sont requis, surtout pour les concentrations élevées, ou on n'atteint un rendement de 90 %, qu'après plus de 3 jours de contact avec la biomasse microbienne.

L'autre élément important qui peut nous permettre d'opter pour l'un ou l'autre traitement, doit reposer sur des considérations économiques.

En fin de travail, on suggère que d'autres études plus approfondies soient effectuées, pour voir l'influence de la présence d'autres produits à éliminer avec le P-NP, sur le traitement chimique et biologique.

Il serait intéressant aussi, d'étudier l'influence de la température et la présence d'un catalyseur autre que les ions ferreux et ferriques, sur le traitement chimique.

Enfin, on pourrait étudier l'élimination biologique du P-NP dans un réacteur continu.

ANNEXE

DOSAGE DE LA DCO
5220 A STANDARD METHODS [24]

PRINCIPE

Dans des conditions bien précises, toutes les matières oxydables contenues dans l'eau, peuvent être oxydées par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence du sulfate de mercure. L'excès du dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

REACTIFS

1- Solution de bichromate de potassium (0,1 N).

- Bichromate de potassium.....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) 3,5 7 14

V ($K_2Cr_2O_7$) 2,5 5 10

V (H_2SO_4) 1,5 3 6

CALCUL DE LA DCO

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

V_0 : 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_e : Volume de l'échantillon.

T : Titre du sulfate de fer et d'ammonium.

DOSAGE DU PEROXYDE D'HYDROGENE (24)

PRINCIPE :

Par méthode iodométrique.

REACTIFS

- 1- Solution de thiosulfate de sodium (0,1N)
- 2- Solution d'acide sulfurique dilué au demi
- 3- Iodure de potassium
- 4- Solution d'empois d'amidon à 1%.

NOMENCLATURE

- P-NP : paranitrophénol.
- R : rendement d'élimination de la DCO.
- DCO : demande chimique en oxygène.
- Coll : collaborateurs.

**RESULTATS EXPERIMENTAUX DU TRAITEMENT
CHIMIQUE**

Tableau 3-1 : Influence de la concentration du catalyseur

TEMPS (min)	PH	[H₂O₂] (mmoles/l)	DCO (mg d'O₂/l)	R (%)
0	3,00	10,80	152	—
1		7,50		
5		5,50		
10		4,75		
15	3,00	4,00	80	47,39
20		3,75		
25		3,00		
30		2,87		
35		2,75		
40		2,50		
45	2,98	2,50	40	73,68
60		1,75		
75		1,25		
90		1,00		
120	3,02	1,00	36	76,31

Conditions initiales :

$$[P - NP] = 100 \text{ mg/l}$$

$$\frac{[P - NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$$

$$[Fe^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$$

$$PH = 3$$

Tableau 3-2 : Influence de la concentration du catalyseur

TEMPS (min)	PH	[H ₂ O ₂] (mmoles/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R (%)
0	3,00	10,80	168	—
1		5,50		
5		3,50		
10		2,75		
15	2,98	2,00	48	71,4 3
20		1,50		
25		1,00		
30		0,87		
35		0,75		
40		0,75		
45	2,99	0,50	40	76,1 9
60		0,50		
75		0,50		
90		0,50		
120	3,06	0,50	36	78,5 7

Conditions initiales :

$$[P - NP] = 100 \text{ mg/l}$$

$$\frac{[P - NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$$

$$[H_2O_2]_0 = 15$$

$$PH = 3$$

$$[Fe^{2+}] = 50 \text{ mg/l}$$

Tableau 3-3 : Influence de la concentration du catalyseur

TEMPS (min)	PH	[H ₂ O ₂] (mmoles/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R (%)
0	3,00	10,80	168	—
1		4,25		
5		2,50		
10		1,75		
15	2,97	1,25	44	73,81
25		1,00		
30		0,80		
40		0,75		
45	3,00	0,50	40	76,19
60		0,50		
90		0,50		
120	3,05	0,50	32	80,95

Conditions initiales :

$$[P - NP] = 100 \text{ mg/l}$$

$$\frac{[P - NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$$

$$[H_2O_2]_0 = 15$$

$$PH = 3$$

$$[Fe^{2+}] = 75 \text{ mg/l}$$

Tableau 3-4 : Influence de la concentration du catalyseur

TEMPS (min)	PH	[H ₂ O ₂] (mmoles/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R. (%)
0	3,00	10,80	184	—
1		3,50		
5		2,25		
10		1,62		
15	2,99	1,37	40	78,26
20		1,25		
25		1,00		
35		1,00		
40		1,00		
45	3,01	1,00	32	82,61
60		1,00		
90		1,00		
120	3,04	1,00	32	82,61

Conditions initiales :

$$[P - NP] = 100 \text{ mg/l}$$

$$\frac{[P - NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$$

$$PH = 3$$

$$[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/l}$$

Tableau 3-5 : Influence du pH

TEMPS (min)	PII	[H ₂ O ₂] (mmoles/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R (%)
0	2,00	10,80	156	—
5		2,75		
10		2,25		
15	2,00	1,75	40	74,35
20		1,75		
25		1,37		
30		1,12		
35		1,12		
40		1,00		
45	1,99	1,00	32	79,49
60		1,00		
90		1,00		
120	1,97	0,75	32	79,49

Conditions initiales :

$$[P - NP] = 100 \text{ mg/l}$$

$$[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/l} \quad \text{pH} = 2$$

$$\frac{[P - NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$$

Tableau 3-6 : Influence du pH

TEMPS (min)	PH	[H ₂ O ₂] (mmoles/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R (%)
0	5,00	10,80	160	—
5		10,00		
10		9,50		
15	5,10	9,25	152	5
25		9,00		
30		8,75		
40		8,50		
45	4,96	8,50	144	10
60		8,25		
75		8,25		
90		8,50		
120	5,02	8,50	140	12,5

Conditions initiales :

$$[P - NP] = 100 \text{ mg/l}$$

$$[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/l} \quad pH = 5$$

$$\frac{[P - NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$$

Tableau 3-7 : Influence de la concentration du P - NP

TEMPS (min)	PH	[H ₂ O ₂] (mmoles/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R (%)
0	3,00	32,40	480	—
5		13,50		
10		8,50		
15	3,00	5,00	136	71,67
20		3,75		
25		3,00		
30		2,50		
35		2,25		
40		1,75		
45	3,01	1,75	88	81,67
60		1,50		
75		1,00		
90		0,75		
120	3,07	1,00	56	88,33

Conditions initiales :

$$[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/l}$$

$$\frac{[P - NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$$

$$[P - NP] = 300 \text{ mg/l}$$

$$pH = 3$$

Tableau 3-8 : Influence de la concentration du P - NP

TEMPS (min)	PH	[H ₂ O ₂] (mmoles/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R (%)
0	3,00	54,00	280	—
5		17,25		
10		14,00		
15	3,00	11,25	240	72,72
20		10,75		
30		9,00		
40		8,00		
45	2,95	7,25	220	75,00
50		7,00		
65		5,75		
75		5,00		
90		4,25		
120	3,10	3,75	133	84,88
140		2,00		
165		1,50		
180		1,50	100	88,641

Conditions initiales :

$$[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/l}$$

$$\frac{[P - NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{15}$$

$$PH = 3$$

$$[P - NP] = 500 \text{ mg/l}$$

Tableau 3-9 : Influence de la concentration du H_2O_2

TEMPS (min)	PH	$[H_2O_2]$ (mmoles/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R (%)
0	3,00	10,80	168	—
5		5,50		
10		4,75		
15	3,02	4,00	48	71,43
20		3,75		
25		3,00		
30		2,87		
40		2,50		
45	3,03	2,50	48	71,43
50		1,75		
75		1,25		
90		1,00		
120	3,10	1,00	32	80,95

Conditions initiales :

$$[P - NP] = 100 \text{ mg/l}$$

$$[Fe^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$$

$$PH = 3$$

$$\frac{[P - NP]_0}{[H_2O_2]_0} = \frac{1}{13}$$

$$[H_2O_2]_0 = 13$$

Tableau 3-10 : Influence de la concentration du H_2O_2

TEMPS (min)	PH	$[H_2O_2]$ (mmoles/l)	DCO (mg d'O ₂ /l)	R (%)
0	3,00	21,6	192	—
5		11,0		
10		5,25		
15	3,04	3,50	60	68,75
20		3,00		
25		2,25		
30		2,00		
40		1,75		
45	3,01	1,50	24	
50		1,25		
60		1,25		
75		1,00		
90		1,25		
120	3,06	1,25	24	87,50

Conditions initiales :

$$[P - NP] = 100 \text{ mg/l}$$

$$[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/l}$$

$$PH = 3$$

$$[P - NP]_0 = 1$$

$$[H_2O_2]_0 = 30$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1-) AITKEN M.D, VENKATADRI R et IRVINE R.H (1989)
' Oxidation of phenolic pollutants by a lignin degrading enzyme from the white-rot fungus *phanerochaete chrysosporium* '
Wat. Res. Vol. 23, N° 4, pp. 443-450.
- 2-) AL. HAYEK .N, EYMERY .J.P et DORE .M (1985)
' Oxydation catalytique des phénols par le peroxyde d'hydrogène '
Wat. Res. Vol. 19, N° 5, pp. 657-666.
- 3-) ARBACK .W et Mark .S. KENNEDY (1989).
' Activated sludge response to a parachlorophenol transient '
Journal Wat.pollut.Control.fed.vol. 61, N° 4, pp. 476-480.
- 4-) BOWERS .A.R, GADDIPATI .P, ECKENFELDER. W.W. Jr et
MONSEN .R.M (1989).
' traitement of toxic or refractory wastwaters with hydrogen peroxide '
Wat. Sci. Tech. Vol. 21, pp. 477-486.
- 5-) CHAPSAL .J.M, BOURBIGOT .M.M et THOMAS .D (1986).
' Oxidation of aromatic compounds by heamoglobin '
Wat. Res. Vol. 20, N° 6, pp. 709-713.
- 6-) DAVIS. A.P et HUANG .C.P (1989).
' Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process '
Wat .Sci. Tech. Vol .21, pp. 455-464
- 7-) DEGREMONT (1992)
' Memento technique de l'eau '

- 8-) DUGUET J.P, DUSSERT .B, MALLEVIALLE .J et FIESSINGER .F (1987)
' Polymerization effects of ozone : applications to the removal of phenolic
compounds from industrial wastwaters. '
Wat .Sci. Tech. Vol .19, pp. 919-930.
- 9-) EDELINE .F (1988),
' L'épuration biologique des eaux résiduaires '
Edition théorie et technologie.

- 10-) EISENHAUER .H.R (1964).
 'Oxidation of phenolic wastes '
Journal .Wat. pollut .contro fed .Vol.36, N° 9,pp 1116-1128.
- 11-) FERRON .A (1979)
 'Bactériologie médicale ' 10^{ème} édition.
- 12-) GILBERT .E (1987)
 'Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC
 elimination by example of substituted aromatic substances '
Wat .Res . Vol 21, N° 10, pp . 1273-1278 .
- 13-) GROFF .K.A, KIM .B.R et GOULD .J.P (1989)
 ' Estimating adsorption equilibria of phenolics on synthetic resins from the
 polar and nonpolar properties of the molecule. '
Wat .Sci .Tech .Vol. 21 , pp. 499-510.
- 14-) GUROL .M.D et VATISTAS .R (1987)
 ' Photolytic ozonation of phenols '
Wat .Sci .Tech. Vol. 19, pp. 1177-1180.
- 15-) GUROL .M.D et VATISTAS .R (1987)
 ' Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone + U.V radiation :
 a comparative study. '
Wat. Res. Vol. 21, N° 8, pp. 895-900.
- 16-) HASAN .S, CHO .J.G, SUBLETTE .K.L, PAK .D et MAULE .A (1992).
 'Porphyrin- catalysed degradation of chlorinated phenols and nitro-substitued
 toluenes. '
Journal of Biotechnology, 24, 195- 201.
- 17-) HOBSEN .M .J et MILLIS .N .F (1990)
 ' chemostat studies of a mixed culture growing on phenolics. '
Journal Wat .pollut. control fed. Vol. 62, N° 5, 684-691.
- 18-) HUYBRECHTS .D.R.C, VAESEN .Y ,LI. H .X et JACOBS. P.A (1991)
 ' factors influencing the catalytic activity of titanium silicalites in selective
 oxidations. '
Catalysis letters , Vol 8, N° 2 - 4, pp .237-244.

19-) INSTITUT NATIONAL D'HYGIENE ET SECURITE (1976)
'Revue Algérienne de prévention.' N° 9

20-) KHOUW .C.B, LI .H.X et DAVIS .M.E (1992)
'Selective oxidation of alkanes and phenol with aqueous H₂O₂ on titanium silicate molecular sieves.'
American chemical society .Vol .37, N° 4, 1136-1141.

21-) KUSHIOKA .K et TANIMOTO .I (1989)
'Oxidation of 2,4- di -t- butylphenol with t-butylhydroperoxide catalyzed by copper (II)- ethylene diamine complexes'.
Journal Perkin transaction .2, NO 9, 1303 - 1308.

22-) MASSCHELEIN (1991)
'Ozone et ozonation des eaux ' 2^{ème} édition.

23-) MEINK .F (1977)
'Les eaux résiduaires industrielles ' . édition MASSON-Paris.

24-) MOKRANE .H P.F.E ENP (1993)
'Elimination du phénol par voies biologique et chimique '.

25-)REBHUM .M et GALIL .N (1988)
'Inhibition by hazardous compounds in an integrated oil refinery '
Journal wat . pollut . control fed, Vol .60 , N° 11, pp 1953-1959.

26-) RODIER .J (1984)
'analyse de l'eau ' 7^{ème} édition.

27-) ROQUES .H (1980)
'Fondements théoriques du traitement biologique des eaux '
2^{ème} édition. Tome I.

28-) ROZICH .A.F, GAUDY .A .F, JR (1985)
'Reponse of phenol-acclimated activated sludge process to quantitative shock loading'.
Journal Wat . pollut .control .fed .Vol 57 , N° 7, 795-803.

29-) SHIMIZU . M, ORITA .H, HAYAKAWA .T, WATANABE .Y, et
TAKEHIRA .K (1991)

' The oxidation of P- substituted phenols using a t- butyl hydroperoxide-
heteropolyacid system '

Bulletin of the chemical society of Japan, Vol 64, N° 8, pp 2583-2584.

30-) WANG .Y .T (1990)

' Methanogenic degradation of ozonation products of biorefractory or toxic
aromatic compounds '

Wat .Res .Vol .24, N° 2, 185-190

31-) WANG .Y .T et LATCHAW .J.L (1990)

'Anaerobic biodegradability and toxicity of hydrogen peroxide oxidation
products of phenols. '

Journal Wat. pollut.control .fed. Vol 62,N° 3, 234-237.

32-) YURTERI .C et GUROL .M .D (1989)

' Evaluation of kinetic parameters for the ozonation of organic micropolluants . '

Wat .Sci .Tech .Vol .21, pp.465-476.