

5/98

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ELIMINATION DES
COMPOSES PHENOLES ISSUS DES UNITES DE RAFFINAGE
DU PETROLE**

Thème proposé et réalisé au sein du laboratoire
«ANALYSE ET PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT »
CENTRE DE RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT
(CRD) SONATRACH..

Dirigés par : Mrs A. FODIL CHERIF (CRD)
A. NAMANE (ENP)

Présenté par : Melle KOUADRI WIDAD

PROMOTION 1998-
ENP, 10 Avenue Hacen Badi . EL HARRACH - ALGER

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE *Département Genie de l'Environnement*

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Thème

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

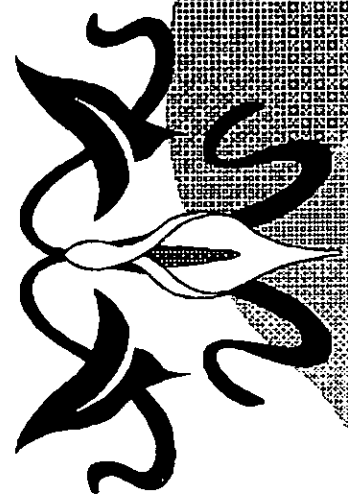
**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DES COMPOSÉS PHÉNOLÉS
ISSUS DES UNITÉS DE RAFFINAGE DU PÉTROLE**

Dirigé par: **M^R A. FODIL CHERIF** (C.R.D)
M^R A. NAMANE (E.N.P)

Présenté par: **M^{lle} KOUADRI WIDAD**

Promotion: 1998

مكتبة المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique



REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement :

**Monsieur A.E.K. FODIL CHERIF, ingénieur au laboratoire
APE au CRD/SH.**

**Pour m'avoir aidé tout le long de ma présence au CRD ;
qu'il me soit permis ici, de lui exprimer ma reconnaissance et ma
respectueuse gratitude.**

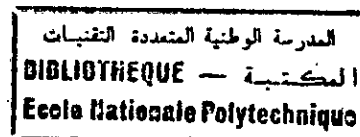
**Mr. A.E.K. NAMANE, pour son aide et pour ses précieux
conseils.**

**MM.N.MESSAOUDENE et A.LONGO, pour m'avoir accepter
au sein de leur structures.**

**M.NAIM du H.C.A, pour son accueil, sa disponibilité et surtout
sa sympathie.**

**Messieurs les membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait
en acceptant d'examiner et de juger ce travail.**

Pour tout le personnel de la direction TRH, CRD-SONATRACH ; en particulier :



Mme. N. BOUTMEUR, chef de laboratoire APE.

MM.B.RAHMOUNI, S.MEHDI et A.GANA, pour m'avoir assisté au laboratoire et pour leur accueil exceptionnel.

Melles . A.HADOU, F.BENABDELMOUMEN, A.BELLA, C.DALI, N.MIMOUNI et K.BOUFADENE.

Mme. C. BADACHE, N.KIRI, M.N.NAOUI, M.A.E.K. LAINAOUI ainsi que tout le personnel des service corrosion & traitement des eaux.

Mes amies :

HAYET, KHADIDJA, RADHIA, FATOUMA, NAWEL, AICHA.

Mes camarades de ma promotion et mes amis(es) du lycée de BOUMERDES.

A toutes & à tous j'exprime ma gratitude.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

POLLUTION DES EAUX PAR LE PHENOL

I-1. Définition

I-2. Toxicité du phénol

I-2.1. Effets sur l'Homme

I-2.2. Effets sur l'Environnement

I-3. Origine des rejets contenant du phénol

I-4. Normes de rejet du phénol

CHAPITRE II

PROCEDES DE TRAITEMENT DES REJETS PHENOLES

II-A. Introduction

II-B. Les procédés physico-chimiques

II-B.1. Traitement par l'OZONE

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

II-B.3. Traitement par les l'OZONE + U.V

II-B.4. Traitement par le Peroxyde d'Hydrogène

II-B.5. Traitement par Adsorption sur charbon actif

II-B.5. 1. Généralités sur l'Adsorption

II-B. 5.2. Types d'adsorption

II-B. 5.2.1. Adsorption physique

II-B. 5.2.2. Adsorption chimique

II-B. 5.3. Facteurs influençant l'adsorption

II-B. 5.4. Classification des Isothermes

II-B. 5.4.1. Isotherme de type I

II-B. 5.4.2. Isotherme de type II

II-B. 5.4.3. Isotherme de type III

II-B. 5.4.4. Isotherme de type IV

II-B. 5.4.5. Isotherme de type V

II-B. 5.5. Equation des Isothermes d'adsorption

II-B. 5.5.1. Adsorption en monocouches

II-B. 5.5.2. Adsorption en multicouches

II-B. 5.6. Cinétique d'adsorption

II-B. 5.7. Adsorption sur charbon actif granulé

II-C. Les procédés biologiques

II-C.1. Différents aspects concernant les bactéries

II-C.1.1. Les besoins nutritifs

II-C.1.1.1. Les besoins élémentaires

II-C-1-1-2. Les besoins spécifiques

II-C-1-2. Assimilation des aliments

II-C-1-3. Le métabolisme

II-C-1-3.1. Anabolisme

II-C-1-3.2. Catabolisme

II-C-1-4. Les facteurs physico-chimiques de croissance

II-C-1-4.1. La température

II-C-1-4.2. Le pH

II-C-1-4.3. L'oxygène

II-C-1-4.4. La pression osmotique

II-C-1-5. La croissance bactérienne

II-C-1-5.1. Définition

II-C-1-5.2. Mesure de la croissance bactérienne

II-C-1-5-3. Les paramètres de la courbe de croissance

II-C-1-6. Courbe de croissance microbienne

II-C-1-6.1. Les différentes phases de la courbe

II-C-1-6.2. Les modèles mathématiques de croissance microbienne

II-C-1-6.3. Le schéma métabolique de la dégradation des phénols

II-C-2. Traitement biologique des produits phénolés

II-D. Conclusion

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ELIMINATION DU PHENOL PAR VOIE CHIMIQUE

III-1. Introduction

III-2. Propriétés physico-chimiques du charbon actif

III-3. L'Adsorption en mode BATCH

III-3.1. L'Isotherme d'adsorption

III-3.1.1. Matériels et méthodes

III-3.1.2. Résultats et interprétations

III-3.2. La cinétique d'adsorption

III-3.2.1. Matériels et méthodes

III-3.2.2. Résultats et interprétations

Conclusion

CHAPITRE IV

ELIMINATION BIOLOGIQUE DU PHENOL

IV .1. Introduction

IV .2. Matériels et méthodes

IV .2.1. Méthode de travail

IV .2.2. Composition du milieu

IV .2.3. Mode opératoire et analyses

IV .3. Résultats et interprétations

Conclusion

CHAPITRE V

COMBINAISON ENTRE LE TRAITEMENT CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE

V.1.Introduction

V.2.Matériels et méthodes

V.3.Résultats et interprétations

Conclusion

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

ANNEXE 1

ANNEXE 2

ANNEXE 3

BIBLIOGRAPHIE.

LISTE DES SYMBOLES UTILISES



X : quantité de soluté adsorbé ; en mg.

m : masse d'adsorbant ; en g.

C = C_e : concentration du soluté à l'équilibre ; en mg/l.

DCO : demande chimique en oxygène ; en mg d'O₂/l.

MVS : matières volatiles sèches ; en mg/l.

MVS₀ : matières volatiles sèches à t = 0 ; en mg/l.

R_d : rendement d'élimination de la DCO ; en %.

R_p : rendement d'élimination du phénol ; en %..

Ln DO : logarithme népérien de l'absorbance ou de la densité optique.

V_i : vitesse de dégradation du substrat ; en mg/l/h.

Tg_i : temps de génération ; en heures.

μ_i : taux de croissance ; en heures⁻¹.

K_s : constante de demi - saturation.

K_i : constante d'inhibition.

INTRODUCTION

Etant donné le nombre toujours croissant de substances organiques fabriquées par les grandes industries du monde entier, l'environnement humain s'enrichit de plus en plus de polluants industriels.

Un certain nombre de ces polluants sont difficilement biodégradables et toxiques, ou peuvent être biodégradables en libérant lors de leur décomposition des substances toxiques.

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 est devenu un des aspects les plus importants 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 ne sont pas prises.

En effet, les rejets intensifs dans les cours d'eau de différentes substances toxiques 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 ce travail, on s'intéressera à une substance qui contribue à sa manière à cette altération du milieu : Le phénol.

Ce produit 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 phénol afin d'éviter toute pollution du milieu.

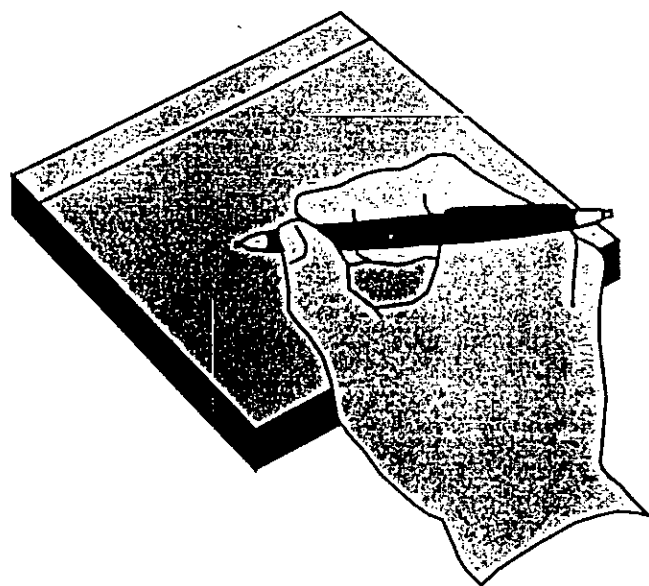
Nous allons donc considérer 2 méthodes distinctes d'élimination du phénol :

La première consiste à un traitement chimique par adsorption sur charbon actif.

La seconde est un traitement biologique .

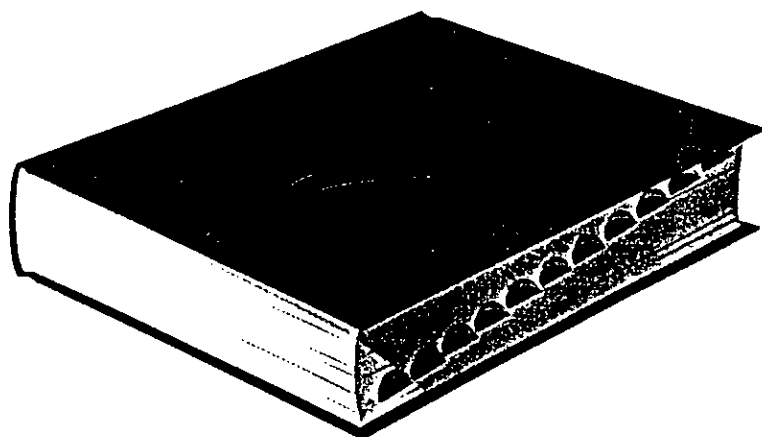
En dernier, on va entamer un traitement combiné : Adsorption + traitement biologique.

PARTIE
THEORIQUE



CHAPITRE

- I -



CHAPITRE I

POLLUTION DES EAUX PAR LE PHENOL

I.1. DEFINITION DU PHENOL

I.2. TOXICITE DU PHENOL.

I.2.1. EFFETS SUR L'HOMME.

I.2.2. EFFETS SUR L'ENVIRONNEMENT.

I.3. ORIGINE DES REJETS D'EAU CONTENANT DU PHENOL.

I.4. NORMES DE REJET DU PHENOL.

I-1) DEFINITION :

Le terme de phénols englobe un ensemble de composés hydroxylés du benzène généralement considérés comme indice de pollution industrielle.[1]

Leur toxicité se manifeste en général vis-à-vis de l'homme et de la faune aquatique.[1]

I-2) LES EFFETS TOXIQUES DU PHENOL :

I-2-1) EFFETS SUR L'HOMME :

On distingue deux types d'intoxications :

I-2-1-1) INTOXICATION AIGUE :

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.

Sur la peau , l'application de solutions aqueuses de phénols pour cautériser la peau, peut 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.[2]

Chez l'adulte , la dose de 4 g de phénol prise en une fois , en solution même étendue, occasionne presque toujours une intoxication bien caractérisée, des doses de 15 à 20 g provoquent certainement la mort mais , il suffit parfois de doses beaucoup moindres (2à 3 g).[3]

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).[4]

Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique, ils peuvent s'accompagner de troubles cutanés (érythèmes , eczéma).[4]

Certains dérivés chlorés du phénol ont une action cancérigène et de ce fait ils sont considérés comme susceptibles de participer à une élévation du taux de cancer chez l'homme s'ils sont absorbés en quantités suffisantes.[4]

1-2-2) EFFETS SUR L'ENVIRONNEMENT :

Le phénol peut causer de graves brûlures, ses vapeurs sont toxiques.

La valeur limite de concentration admissible des vapeurs dans l'air a été fixée à 5 ppm, soit 19 mg/m³. [4]

Il présente des réactions violentes avec les mélanges de nitrobenzènes et Al Cl₃, il explose en contact avec H₂SO₃ et H₂S₂O₆. [1]

En petites quantités (0,1à 0,2 mg/l), le phénol déprécie la saveur des poissons et les rend inconsommables. En doses toxiques, il provoque chez les poissons des états d'excitation de courte durée , suivis de perte d'équilibre. [5]

Les organismes inférieurs qui participent 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 capables de dégrader les phénols en concentrations de 2000 mg/l. [5]

Le tableau 1 donne la limite de toxicité de divers composés phénoliques vis-à vis de certains organismes inférieurs.

TABLEAU 1: LIMITE DE TOXICITE VIS- A-VIS DE CERTAINS ORGANISMES INFERIEURS. [5]

Composés phénoliques	Limite de toxicité, mg/l		
	Bactéries (E.Coli)	Algues (Scenedesmus)	Crustacés (Daphnia)
P. aminophénol	8-10	6	0,6
P. butylphénol	Plus de 100	10	8
m-crésol	600	40	28
o-crésol	60	40	16
p-crésol	Plus de 1000	6	12
Hydroquinone	50	4	0,6
Phénol	Plus de 1000	40	16

I-3-) ORIGINE DES REJETS CONTENANT DU PHENOL :

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 de 200 à 300 mg.[6]

Les industries pouvant être à l'origine de rejets de substances phénolées sont les usines pétrochimiques , les cockeries, l'industrie papetière et les raffineries de pétrole.[7]

On classe les raffineries en 2 catégories :

♥ La première celle des « raffineries à carburants et combustibles » concerne toutes les usines dont l'activité a pour objet presque exclusif la fabrication de ces produits de grande consommation . On n'y fabrique pas d'huiles lubrifiantes.[7]

♥ Dans les raffineries de la seconde catégorie dites « à raffinage intégral » , on y fabrique les huiles lubrifiantes, pétrole brut, désalphaltage des résidus, et traitement de finition à l'hydrogène.[8]

Toute raffinerie de pétrole comporte des unités de fabrication et des réservoirs de capacité diverses pour le stockage des pétroles bruts, des produits intermédiaires et des produits finis.[7]

Les réactifs usés provenant des unités de traitement chimique sont acheminés par un réseau d'égouts à des bassins de neutralisation et de décantation.[7]

La figure 1 montre un tableau synoptique pour l'industrie de raffinage de pétrole.

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.[7]

Les tableaux 2, 3, 4,5 donnent la composition de certaines eaux résiduaires contenant des substances phénolées.

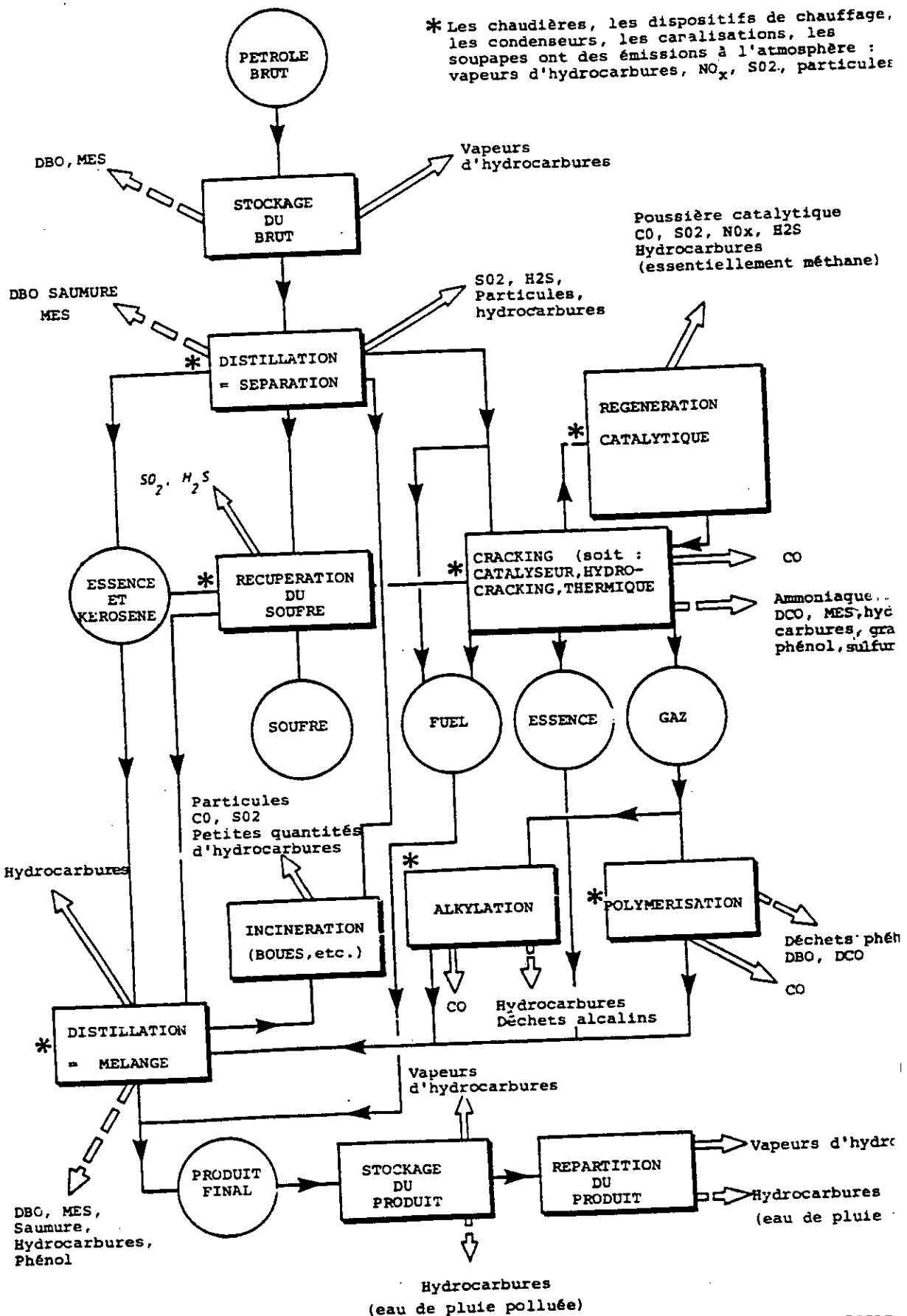


Figure 1 - TABLEAU SYNOPTIQUE POUR L'INDUSTRIE DE RAFFINAGE DU PETROLE

TABEAU 2 : Composition des eaux résiduaires de cockerie.[8]

pH	10,1	
PHENOL	4	g/l
O-CRESOL	1,6	g/l
P-CRESOL	1,4	g/l
COT	8	g/l

TABEAU 3 : Composition des eaux résiduaires d'une usine pétrochimique .[8]

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

TABEAU 4 : Composition des eaux résiduaires de raffinerie de pétrole .[9]

pH	8,8	
MES	46	mg/l
DCO	625	mg/l
PHENOLS	22	mg/l
HYDROCARBURES	30	mg/l
DETERGENTS	13,7	mg/l

TABEAU 5 : Composition des eaux résiduaires de la fabrique de Benzol.[8]

pH	8,4	
HYDROGENE SULFURE	224	mg/l
PHENOLS VOLATILS	52	mg/l
ACIDE CYANHYDRIQUE	784	mg/l
AZOTE ORGANIQUE	852	mg/l
PYRIDINE	379	mg/l

Pour ce qui est de la composition des eaux résiduaires de la raffinerie d'ALGER voir annexe 2.

I-4) NORMES DE REJET DU PHENOL :

La réglementation Française prévoit que les phénols ne doivent pas être détectables organoleptiquement après ajout de 2 mg/l de Chlore.[6]

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.[6]

Les normes Américaines donnent à leur part comme concentration limite des composés phénolés dans l'eau 1 µg/l.[6]

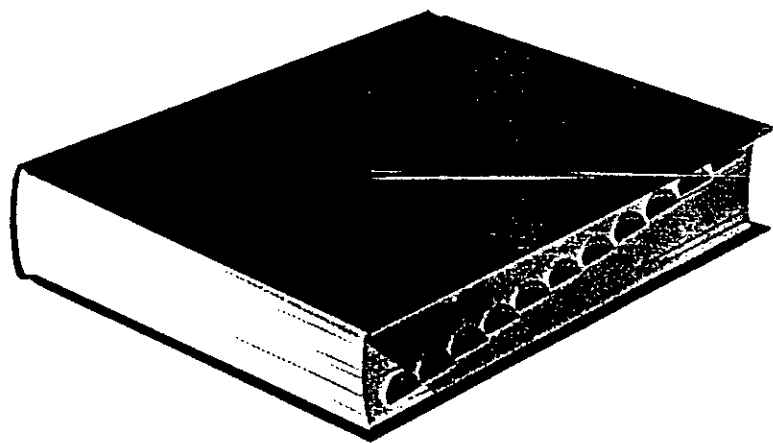
CONCLUSION :

Les rejets irréguliers de phénol provoquent des perturbations importantes parfois même irréversibles dans l'équilibre écologique des eaux.

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 -



CHAPITRE II

PROCEDES DE TRAITEMENT DES REJETS PHENOLES

II-A : INTRODUCTION.

II-B : LES PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES.

II-B .1. Traitement par l'OZONE.

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

II-B .3. Traitement par l'OZONE + U.V.

II-B .4. Traitement par le Peroxyde d'Hydrogène.

II-B .5. Traitement par adsorption sur charbon actif.

II-C . LES PROCEDES BIOLOGIQUES.

II-D . CONCLUSION.

II-A) 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 où le volume n'atteint que quelques mètres cubes 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.

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

- * Les procédés physico-chimiques ;
- * les procédés biologiques.

II-B) LES PROCÉDES PHYSICO-CHIMIQUES :

II-B-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 des goûts et d'odeurs désagréables après traitement par le Chlore remettent en cause ce type de traitement.[18]

L'ozonation semble être une alternative à ce problème.

Plusieurs auteurs ont montré que l'ozone peut induire la polymérisation des composés phénoliques.[7]

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 quand la teneur en produits phénoliques est importante.

COSKUN YURTERI & D.MIRAT[10] 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**[11]

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 .[12]

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-B-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^\cdot et O_2H^\cdot (hydroxyde et hydroperoxyde).[8]

A.P.DAVIS & C.P.HUANG[13] 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 [14] a pour sa part montré que les produits d'ozonation de plusieurs composés phénoliques s'apprentent bien à la dégradation en anaérobiose.

II-B-3) TRAITEMENT PAR L'OZONE + U.V :

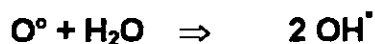
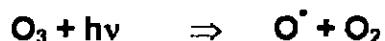
Il a été observé auprès des travaux effectués par plusieurs auteurs que l'association ozone + U.V est plus performante pour l'élimination des composés phénoliques que l'ozone seul.[15]

Plusieurs recherches s'accordent à dire que la réaction en chaîne s'enclenche par les photons U.V, qui décomposent l'ozone en une molécule d'oxygène et un radical d'oxygène.

Ce dernier réagirait ensuite avec une molécule d'eau pour produire deux radicaux hydroxyls.[16]

On peut schématiser ainsi la réaction photolytique.[12]

INITIATION :



PROPAGATION :



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



D.MIRAT GUROL & ROBERT VATISTAS [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-B-4) TRAITEMENT PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE :

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

HUGH-R-EISENHAUER en 1964[17] développa le mécanisme d'oxydation des phénols par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur d'ion ferreux.

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

II-B-5) TRAITEMENT PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF :

II-B-5-1) GENERALITES SUR L'ADSORPTION :

Les opérations d'adsorption exploitent la capacité de certains solides à concentrer des substances spécifiques, de cette manière un constituant d'une phase liquide ou gazeuse peut être séparé des autres constituants.[19]

Les procédés d'adsorption sont utilisés depuis deux siècles pour la séparation des substances en phase liquide ou gazeuse. Récemment introduite dans le domaine de la purification des eaux, l'adsorption a pour rôle l'enlèvement des matières organiques et de certains métaux et la réduction de la turbidité en phase gazeuse.[20]

Outre les applications liées au traitement des eaux, les opérations d'adsorption sont aussi utilisées dans différents domaines, nous citerons comme exemple :

- la déshumidification de l'air et d'autres gaz ;
- le fractionnement des hydrocarbures gazeux ;
- la décoloration des produits pétroliers...etc.

Le solide qui est le siège de l'adsorption est appelé adsorbant, le composé liquide ou gazeux qui subit l'adsorption est appelé adsorbât.[20]

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier, l'énergie de liaison est matérialisée par une chaleur d'adsorption propre au système considéré.[19]

II-B-5-2) LES TYPES d'ADSORPTION :

La force d'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer ces adsorptions en deux types :

- l'adsorption physique ou physisorption ;
- l'adsorption chimique ou chimisorption.[20]

II-B-5-2-1) ADSORPTION PHYSIQUE OU PHYSISORPTION :

Ce type d'adsorption est due aux liaisons de VAN DER WAALS, elles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaires entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles.

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus ou moins grandes, ces quantités sont proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant. En règle générale, cette adsorption donne lieu à un équilibre rapide sauf dans le cas où le phénomène est limité par des étapes de diffusion dans les pores.[20]

L'adsorption physique est complètement réversible, l'équilibre est établi très rapidement. La chaleur libérée par mole de gaz adsorbé est de l'ordre de 2 à 6 kcal/mol.[20]

II-B-5-2-2) L'ADSORPTION CHIMIQUE :

C'est le résultat des liaisons chimiques entre le solide et la substance adsorbée.

Les forces d'adhésion dans ce cas sont assez grandes par rapport aux forces de VAN DER WAALS , et le processus est généralement irréversible, il n'y a donc pas de désorption.

Les molécules adsorbées subissent généralement des changements dans leurs structures chimiques.[20]

Comme les réactions chimiques, la chimisorption nécessite une énergie d'activation , elle peut avoir lieu à une vitesse appréciable au dessus d'une certaine température. C'est un phénomène spécifique qui dépend de l'affinité particulière entre un adsorbât et un adsorbant.

La chimisorption peut être réversible comme elle peut ne pas l'être, un changement chimique de l'adsorbât est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption. La chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mol.[19,20]

	quelques kcal/mole V.D.W	quelques dizaines chimique
	non spécifique	spécifique
	relativement basse	température élevée
	réversible pour les non poreux	irréversible

Critère de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

II-B-5-3) FACTEURS INFLUENCANT LE PHENOMENE D'ADSORPTION :

L'équilibre d'adsorption , entre un adsorbant et un adsorbât , dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- ◇ **SURFACE SPECIFIQUE** : l'adsorption lui est proportionnelle .
- ◇ **pH** : une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre .[20]
- ◇ **POLARITE** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire.[20]
- ◇ **TEMPERATURE** : l'adsorption est exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid.[20]

La capacité d'adsorption est non seulement fonction de la surface spécifique mais également de la substance adsorbée et la concentration dans l'eau.[20]

Elle augmente lorsque :

- ◇ la surface spécifique de l'adsorbant augmente ;
- ◇ la concentration du soluté adsorbable augmente ;
- ◇ le poids moléculaire du soluté augmente ;
- ◇ la solubilité du soluté diminue.

Il faut remarquer que :

- les particules ionisées sont plus difficilement adsorbées que les particules non ionisées ;
- la présence du groupement OH⁻ réduit l'adsorption des particules qui les portent ;
- les substances volatiles sont plus difficilement adsorbées que les moins volatiles.

En effet , l'adsorption est un phénomène de surface.

Les molécules présentes dans une phase mobile, gaz ou liquide, viennent se fixer sur la surface de tout corps solide. Au bout d'un certain temps, un équilibre finit par s'établir entre celles qui se fixent , et celles qui partent. Le taux de fixation de ces molécules dépend surtout de la température.[20]

C'est ainsi que l'on définit une isotherme d'adsorption qui, à une température donnée, pour une adsorption définie, exprimé en fonction de la concentration d'une molécule, donne la quantité fixée sur la surface du solide.[20]

II-B-5-4) CLASSIFICATION DES ISOTHERMES :

Les isothermes sont le plus souvent utilisées pour représenter le phénomène d'adsorption. L'examen d'un grand nombre des résultats publiés par différents chercheurs a permis, en 1940 à BRUNAUER, EMMET & TELLER de proposer cinq types d'isothermes : [19]

II-B-5-4-1) ISOTHERME DE TYPE I :

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche monomoléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à macropores de diamètre inférieur à 25 \AA , puisque les diamètres des pores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule d'adsorbant, les pores se remplissent préférentiellement, même aux faibles pressions.[19,20]

II-B-5-4-2) ISOTHERME DE TYPE II :

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, elle s'obtient dans le cas où les polycouches n'apparaissent que lorsque la surface est entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la polycouche peut alors se produire et le nombre des polycouches peut être très important. Cette isotherme est obtenue pour les solides peu poreux ou à diamètres supérieurs à 500 \AA . [20]

II-B-5-4-3) ISOTHERME DE TYPE III :

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche monomoléculaire, un tel comportement suggère que la surface n'est pas homogène et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

Les isothermes de type I, II et III sont réversibles, la désorption suit le même chemin que l'adsorption.[19]

II-B-5-4-4) ISOTHERME DE TYPE IV :

Elle est assez fréquente et s'obtient pour les solides poreux dont le diamètre varie entre 15 et 1000 \AA .

Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée, quand la pression augmente il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur de couche à l'intérieur du pore pour former un ménisque. Lorsque les pores sont complètement remplis de liquide, l'adsorption se localise à la surface des grains, faible par rapport à la surface totale des pores, la quantité adsorbée ne varie alors plus beaucoup, d'où la présence d'un palier.

Lors de la désorption, on observe un phénomène appelé « hystérisis », la courbe de désorption ne coïncidant pas avec la courbe d'adsorption.[19,20]

II-B-5-4-5) ISOTHERME DE TYPE V :

Cette isotherme donne aussi, comme l'isotherme de type IV, lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée.

C'est une isotherme très rare caractéristiques de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV.[19]

II-B-5-5) EQUATIONS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :

II-B-5-5-1) ADSORPTION EN MONOCOUCHE LOCALISEE :

Cette adsorption , caractérisée par la formation d'une monocouche monomoléculaire d'adsorbât est régie par les lois suivantes :

a) EQUATION EMPIRIQUE DE FREUNDLICH :[19]

L'isotherme de type I peut être représentée par une équation du type :

$$X/m = K. C^n$$

avec :

X : la quantité de soluté adsorbé ;

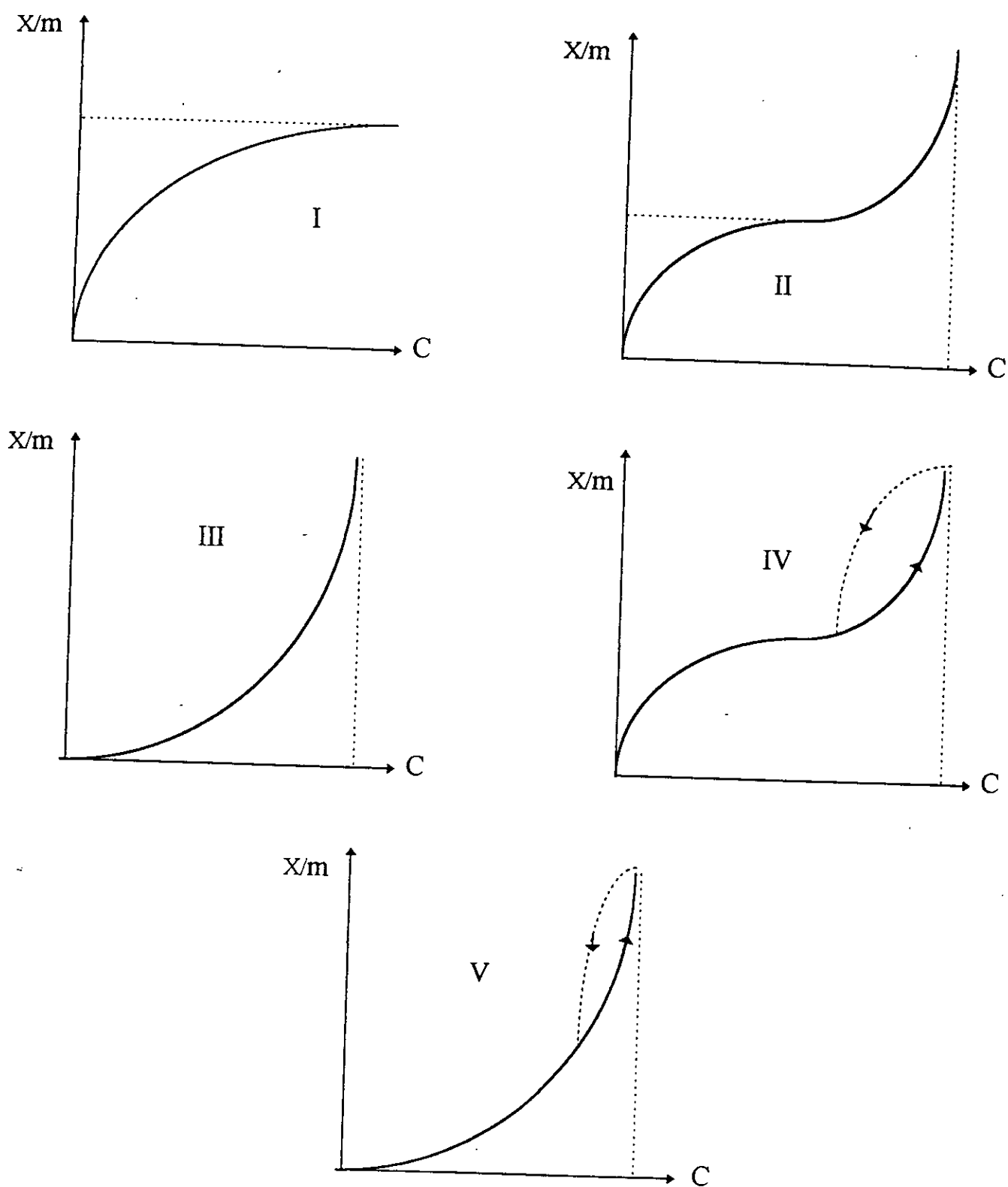
m : la masse d'adsorbant ;

C : la concentration du soluté à l'équilibre ;

K, n : constantes expérimentales positives , fonction de la température et de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

Théoriquement, en prenant Log X/m en fonction de Log de C , on devrait obtenir une droite de pente n et d'ordonnée Log K :

$$\text{Log } X/m = \text{Log } K + n \text{ Log } C$$



- figure 2 .[19]
 Les isothermes d'adsorption de I à V

b) **EQUATION DE LANGMUIR :**

La théorie de LANGMUIR repose sur deux hypothèses fondamentales :

- 1- L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés , on considère que chaque centre d'adsorption peut fixer seulement une molécule d'adsorbât ;
- 2- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, la nature du lien d'une molécule donnée avec un centre donné n'est conditionné que par la nature du centre et ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécules sur les centres voisins ;

WOLKEINSTEIN[19] introduit deux hypothèses supplémentaires :

- 3- le nombre de sites d'adsorption est une constante donnée , caractéristiques d'une surface donnée. Le nombre total de sites ne change pas avec la température et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface ;
- 4- chaque site d'adsorption peut se lier à chaque molécule d'une seule façon, de sorte que l'énergie de liaison présente une valeur caractéristique d'un centre donné pour une molécule donnée , le caractère et la solidité de ce lien avec le centre d'adsorption ne change pas.[3]

L'équation de LANGMUIR est donnée par la formule suivante :

$$X/m = Q_m (b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e)$$

avec :

X/m : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant ;

Q_m : capacité ultime ;

C_e : concentration de la matière dissoute à l'équilibre ;

b : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, elle indique également l'affinité de l'adsorbât pour l'adsorbant ;

$1/b = K_d$: constante de dissociation de l'adsorbât.

La linéarisation de l'équation de LANGMUIR donne :

$$C_e / (X/m) = (K_d / Q_m) + (C_e / Q_m)$$

Théoriquement, cette équation donne une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée K_d/Q_m . [19,20]

II-B-5-5-2) ADSORPTION EN MULTICOUCHES :

THEORIE DE BRUNAUER , EMETT & TELLER :

La théorie de B.E.T a étendu le raisonnement de LANGMUIR à l'adsorption en polycouches et émet les hypothèses suivantes. [19]

- 1- l'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés dont on ne connaît pas la nature physique, chaque site ne peut fixer qu'une molécule d'adsorbât. Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement ;
- 2- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles ;
- 3- bien que tout point sur la surface d'un solide ait la même affinité pour l'adsorbant, la coexistence de diverses couches de différentes épaisseurs est possible.

L'équation de B.E.T est la suivante :

$$X = (Q_m \cdot A \cdot C) / [(C_s - C) (1 + (A - 1) C / C_s)]$$

avec :

- X : quantité de soluté adsorbé ;
- Q_m : capacité ultime ;
- A : constante ;
- C : concentration de la matière dissoute à l'équilibre ;
- C_s : concentration de la matière dissoute à l'état de saturation.

II-B-5-6) CINÉTIQUE D'ADSORPTION :

La cinétique proprement dite n'est pas encore décrite de façon satisfaisante par des équations. Elle est gouvernée par deux étapes :

- transport de la molécule vers la particule :
 - par agitation, s'il s'agit de charbon actif en poudre ;
 - par turbulence, s'il s'agit de charbon actif en grains ;
- migration jusqu'au site d'adsorption par diffusion intragranulaire.

La seconde étape est évidemment la plus lente, et ne peut être artificiellement accélérée. La mise à l'équilibre peut prendre 4 heures et souvent plus.

D'où la règle : « Toujours appliquer la granulation minimum possible. »

II-B-5-7) ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF GRANULE :

Le charbon actif granulé, non seulement fixe les substances causant un goût, une odeur ou une couleur, mais aussi agit comme déchlorant et déozoneur catalytique (il augmente localement les concentrations).

Souvent un charbon convient particulièrement pour enlever une substance ou un groupe de substances (phénols, pesticides, colorants) et est alors moins efficace sur d'autres molécules. Le charbon actif enlève bien les traces de métaux lourds, mais ils sont cuits dans la masse lors de la régénération, et il en résulte une perte d'activité. Le charbon actif ne convient pas pour enlever l'huile, car elle finit par enrober les grains et fait diminuer l'enlèvement des autres substances.[21]

1- Le mécanisme d'adsorption sur charbon actif :

L'adsorption sur charbon actif se déroule en 3 étapes principales :

@ le transfert de la substance depuis la solution jusqu'à la surface de la particule à travers la couche limite, la substance associée est appelée la résistance externe ;

® l'adsorption proprement dite à la surface de la particule. C'est un mécanisme très rapide qui ne limite pas la vitesse d'enlèvement, ceci est dû à une résistance au transfert faible.

© la diffusion dans les milieux poreux : ceci étant un processus de diffusion.

Le mécanisme de diffusion est en général un facteur limitant. La vitesse d'adsorption est d'autant plus élevée que la granulométrie du charbon est faible .

La surface spécifique est élevée, la concentration du soluté à adsorber est élevée et que la taille des molécules est petite.

La variation de la concentration du soluté est proportionnelle à la racine carrée du temps de contact.[20]

2- STRUCTURE DU CHARBON ACTIF : (voir annexe 3)

Le charbon actif est un matériau inerte dont l'essentiel est un réseau carboné (plus de 95 % de carbone) , au sein duquel le phénomène d'activation a permis de développer un réseau très dense de pores dont les diamètres varient entre 10 et 2000 Å. Egalement, les parois de ces pores interviennent dans le phénomène d'adsorption physique grâce à la dimension importante de la surface développée par ces parois qui varie entre 700 et 1500 m²/g.

Cette surface développée au sein de la structure poreuse va mettre en jeu les forces de VAN DER WAALS , qui permettent d'attirer et de retenir des matières organiques dissoutes dans un gaz ou dans un liquide qui se trouvent ainsi libérés des contaminants organiques indésirables.[22]

Il est nécessaire de rappeler que la porosité du charbon actif se compose de pores de dimensions très variées. [22]

On distingue trois types de pores :

❖ Les macropores de dimensions supérieures à 10 000 Å° qui ne jouent pas un rôle très important dans l'adsorption.

❖ les pores de transitions de 100 à 10 000 Å° qui jouent un rôle négligeable dans l'adsorption, mais non dans la cinétique, car ce sont les pores d'accès des micropores.

❖ Les micropores qui constituent les pores d'adsorption, on les classe en trois catégories :

⊗ les maxi-micropores : qui sont des pores dont la dimension est comprise entre 25 et 100 Å ; ils sont capables d'adsorber les plus grosses molécules organiques ; on caractérise ces pores par leur pouvoir décolorant vis-à-vis de la mélasse ;

⊗ les moyens-micropores : qui sont des pores dont les dimensions sont comprises entre 15 et 25 Å ; on les caractérise par le pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorants ;

⊗ les mini-micropores : sont tous les pores supérieurs à 5 Å, ils sont caractérisés par l'indice d'iode.

Le charbon actif reste de loin l'adsorbant le plus utilisé dans le domaine industriel, du fait de son importante surface spécifique et de sa capacité d'adsorption. C'est un adsorbant à très large spectre , vu que la plupart des molécules organiques se fixent à sa surface, on peut citer les composés aromatiques et les hydrocarbures substitués.[22]

3- UTILISATION DU CHARBON ACTIF EN GRAINS COMME SUPPORT DE DEVELOPPEMENT BIOLOGIQUE :

L'expérience a montré à de très nombreuses reprises ,que la charbon actif en grains fabriqué à partir de charbon minéral, convenait parfaitement pour permettre un développement rapide d'un film biologique.[22]

AVANTAGES DE CE PROCEDE :

⊗ construction d'unités plus compacte à débit égal que dans le cas d'unités biologiques conventionnelles.

⊗ Adaptabilité très élevée de ces unités (en une heure) ; au variation de débit ;aux arrêts / redémarrages ; aux variations importantes de concentration ; aux très basses températures.

⊗ Formation de boues très aérées ne produisant pas d'odeurs sulfurées, nuisibles à l'Environnement et se laissant bien déshydrater.

⊗ Pas de régénération du charbon actif qui se régénère en continu grâce à l'action biologique.

II-C) TRAITEMENT BIOLOGIQUE :

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

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

II-C-1) DIFFERENTS ASPECTS CONCERNANT LES BACTERIES :

II-C-1-1) LES BESOINS NUTRITIFS :[23]

Pour qu'une culture bactérienne puisse se multiplier et se produire , c'est à dire réaliser ses propres synthèses , elle doit trouver dans le milieu deux types de besoins :

- ✱ des besoins élémentaires de bases ;
- ✱ des besoins spécifiques.

II-C-1-1-1) BESOINS ELEMENTAIRES :

Ils correspondent aux divers éléments constitutifs des bactéries, tels que : l'eau, une source d'énergie, de carbone, d'azote et des éléments minéraux ainsi que des métaux à l'état de traces.

a) SOURCE D'ENERGIE :

Selon le type d'énergie utilisé on peut dénombrer 2 catégories de bactéries : Phototrophes et chimiotrophes.

◇ Les phototrophes : ou photosynthétiques et dont la photosynthèse est leur mode de vie. C'est grâce à l'énergie lumineuse que les micro-organismes synthétisent l'ATP

La phototrophie bactérienne peut faire appel à des composés minéraux ou organiques comme source d'électron et on aura des :

- bactéries photolithotrophes : donneur d'électron est de nature minérale ;
- bactéries photo-organotrophes : donneur d'électron est de nature organique.

◇ Les chimiotrophes :appelés aussi chimiosynthétiques, qui assurent leur besoins d'énergie à partir des différentes réactions d'oxydations

Ce sont des réactions chimiques qui permettent à la bactérie d'acquérir l'énergie nécessaire à sa croissance.

On distingue alors 3 types d'oxydation :

- ⊗ oxydation par perte d'électron ;
- ⊗ oxydation par perte d'électron et d'hydrogène (H⁺) ;
- ⊗ oxydation par gain d'oxygène.

b) SOURCE DE CARBONE :

Le plus souvent , l'élément énergétique est lui même source de carbone dans le cas des bactéries chimiotrophes, pour les photosynthétiques la source correspond au carbone minéral (CO₂).

Le carbone est un élément constitutif , environ 50 % du poids de la cellule.

c) SOURCE D'AZOTE :

L'azote est apporté dans le milieu sous forme de NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃²⁻.

la forme organique est incorporée après désamination, l'azote sert à la synthèse des protéines , acides aminés.

d) ELEMENTS MINERAUX :

Les éléments de base se retrouvent dans le milieu sous forme d'ion phosphate, de sulfate, chlorure, de calcium, de potassium qui sont appelés des macro-éléments , on rencontre des oligoéléments comme le manganèse, le zinc , le cobalt, le fer ...etc

II-C-1-1-2) BESOINS SPECIFIQUES :

En plus des éléments de base, certaines bactéries exigent pour leur croissance la présence de substances organiques qu'elles sont incapables de synthétiser qu'on appelle facteur de croissance.

Chez les bactéries phototrophes par opposition aux auxotrophes, les biosynthèses sont réalisées à partir des éléments de bases, ces dernières peuvent être des métabolites essentiels (sucre, acide aminé, bases purique ou pyrimidique, vitamine) qui sont les précurseurs des macromolécules par contre les bactéries auxotrophes du fait du déficit enzymatique leur croissance n'est possible que si on ajoute des métabolites essentiels qu'elles sont incapables de synthétiser .

II-C-1-2) ASSIMILATION DES ALIMENTS :

A l'intérieur les 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 d'être utilisés, s'ils sont sous forme complexe (polymères, polyoses, protéines) .

II-C-1-3) LE METABOLISME :

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

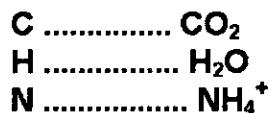
II-C-1-3-1) ANABOLISME :

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-C-1-3-2) CATABOLISME :

C'est la combustion immédiate ou différée des substrats, pour libérer leur énergie libre. Cette énergie est libérée peu à peu , de transferts d' H₂ 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 :



En fait , le métabolisme ne va pas toujours jusqu'à la formation exclusive de H₂O , CO₂, mais s'arrête parfois en chemin, au niveau de produits intermédiaires (métabolites) . Certains sont solubles et biostables et constituent une DCO résiduelle. Ce qu'on appelle HUMUS en épuration biologique, ne peut être qu'un tel métabolisme.

II-C-1-4) LES FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES DE CROISSANCE :

Il existe 4 grands facteurs qui peuvent influencer sur la croissance bactérienne et qui sont :

II-C-1-4-1) LA TEMPERATURE :

La température influence profondément la croissance bactérienne. On peut classer les bactéries selon leur comportement à l'égard de la température comme suit :

- * bactéries mésophiles : dont la température optimale se situe entre 20 et 40°C ;
- * bactéries thermophiles : température optimale entre 45 et 60°C.
- * bactéries psychrophiles : température optimale oscille entre 0 et 20°C.

Les températures élevées sont incompatibles avec la multiplication et même la survie des bactéries.

II-C-1-4-2) LE pH :

La plupart des bactéries se multiplient dans un milieu neutre ou légèrement alcalin dont le pH se trouve compris entre 7 et 7.5.

Néanmoins, certaines se développent bien à pH acide ,on les appelle les acidophiles, et celles qui aiment les pH élevés sont appelés basophiles.

On remarque que les milieux de culture usuels sont aptes au démarrage de croissance d'une bactérie donnée mais des modifications chimiques peuvent survenir qui résultent de la dégradation d'un substrat (acidification ou alcalinisation importante) on a recours à une solution tampon.

II-C-1-4-3) L'OXYGENE :

Selon le besoin en oxygène on peut distinguer :

- * bactéries aérobies strictes : ce sont des bactéries qui doivent vivre en présence d'oxygène.
- * bactéries aérobies anaérobies facultatives : elles peuvent vivre en présence ou en absence d'oxygène.
- * bactéries anaérobies strictes : qui doivent vivre en absence d'oxygène.
- * les micro-aérophiles : ce sont celles qui vivent en présence d'oxygène mais à une faible tension d'oxygène.

II-C-1-4-4) LA PRESSION OSMOTIQUE :

La plupart des bactéries sont insensibles aux variations de la pression osmotique car elles sont protégées par leur paroi, mais les bactéries marines sont adaptées à une certaine concentration [C sel] = 35 g/l, elles sont donc halophiles.

II-C-1-5) LA CROISSANCE BACTERIENNE :

II-C-1-5-1) DEFINITION :

Pour un organisme supérieur, la croissance correspond à l'augmentation de tous ses composants (taille, poids, volume, ...etc) mais pour la bactérie la croissance correspond à l'augmentation du nombre d'individus (n bactéries).

II-C-1-5-2) MESURE DE LA CROISSANCE BACTERIENNE :

Cette mesure correspond à une évaluation soit du nombre de bactéries par unité de volume ou par unité de poids sec , soit par la masse cellulaire ou à une activité quelconque.

a) Mesure du nombre :

Peut se faire soit :

* par lecture directe au microscope : cellule de THOMAS ou cellule de MALASSEZ ;

* par compteur de particule ;

* par épifluorescence ;

* par dénombrement après culture : par dilution dans des milieux solides ou par filtration ou NPP.

b) Mesure de la biomasse bactérienne :

Se fait soit :

* par détermination du poids sec : les bactéries sont récoltées après centrifugation ou par filtration sur une membrane puis pesée, on aura des g/l de matière sèche ou poids frais sans déshydratation ;

* par mesure du trouble DO : c'est le procédé le plus utilisé.

Il existe aussi des biophotomètres qui permettent de suivre la courbe de croissance en continue.

c) Mesure de l'activité cellulaire :

On peut mesurer soit la consommation du substrat présent dans un milieu soit un produit excrété dans le milieu, soit une variation physico-chimique du milieu car il existe une corrélation stœchiométrique entre les produits dosés et la matière cellulaire.

On peut mesurer les constituants cellulaires : FAD, ATP, NADH,... etc.

II-C-1-5-3) LES PARAMETRES DE LA COURBE DE CROISSANCE :

La croissance d'une bactérie placée dans une culture peut être définie par deux constantes :

Temps de génération et taux de croissance.

a) TEMPS DE GENERATION :

Il correspond à l'intervalle de temps qui est compris entre deux divisions successives ou celui du doublement de la population.

Si nous partons d'une cellule bactérienne unique son accroissement va se faire selon une progression géométrique :

1 → 2 → 4 → 8 → 16 → ... etc.

$$G = t / n$$

avec : t : temps d'une division bactérienne ;
n : nombre de divisions.

Le temps de génération n'est pas le même chez toutes les bactéries.

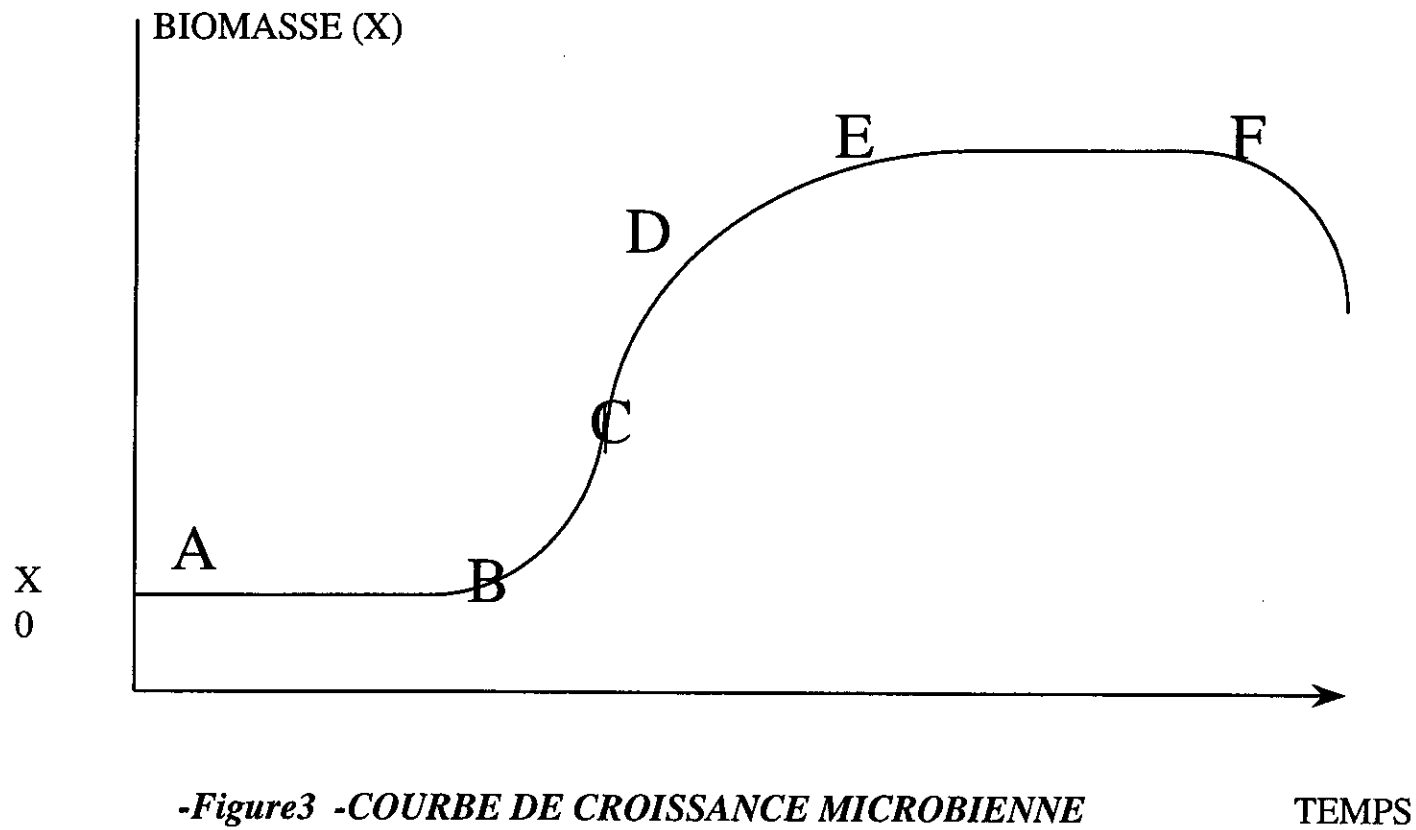
b) TAUX DE CROISSANCE μ :

Il correspond à la vitesse d'accroissement du nombre bactérien $\mu = 1/G = n/t$.

II-C-1-6) 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 X.

En effet, en milieu non renouvelé , la croissance des bactéries est limitée et suit différentes phases . (voir figure 3)



II-C-1-6-1) LES DIFFERENTES PHASES DE LA COURBE :

a) Période < AB > : Phase d'adaptation ou de latence :

C'est une période d'adaptation des micro-organismes inoculés à leurs nouvelles conditions de vie. Il s'agit d'une période au cours de laquelle la cellule synthétise les enzymes nécessaires pour métaboliser le substrat. La durée de cette adaptation dépend de :

- * des micro-organismes ;
- * du nombre de germes inoculés ;
- * de l'état physiologique de ces germes ;
- * de la température du milieu de culture.

b) Période < BC > : Phase d'accélération :

Elle représente le début de la croissance microbienne, la concentration cellulaire augmente.

c) Période < CD > : Phase de croissance exponentielle :

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.

Cette période correspond au maximum de la croissance microbienne.

d) Période < DE > : Phase de ralentissement :

Montre la diminution de la croissance microbienne.

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 du pH par production d'acides organiques ou production de produits toxiques.

- ★ Epuisement d'un produit essentiel du métabolisme.

e) Période < EF > : Phase stationnaire :

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

f) 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-C-1-6-2) LES MODELES MATHÉMATIQUES DE CROISSANCE MICROBIENNE :

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

*** MODELE DE MONOD :**

Cet modèle est historiquement le plus ancien, il est aussi le plus connu et sans doute, le plus utilisé. (Figure 3-1)

Le taux de croissance μ est alors donné par la relation suivante :

$$\mu = \mu_{\max} \cdot (S / (S + K_s))$$

avec :

μ_{\max} : taux de croissance microbienne maximale.

K_s : constante de demi-saturation.

S : concentration en substrat.

**** MODELE DE HALDANE :**

HALDANE & BRIGGS [25] considèrent que les hypothèses de MONOD sont trop restrictives, ils ont donc proposé un modèle qui tient compte de la présence d'un substrat inhibiteur :

$$\mu = \mu_{\max} \left\{ \frac{S}{S + K_s + \frac{S^2}{K_i}} \right\}$$

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 pour chaque modèle confirme ces résultats : (figure 3-2)

***** 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} , K_s à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite (MONOD) ou de la symptôte obtenue (HALDANE) (figures 4 &5).

La représentation de $1/\mu$ en fonction de S pour le cas du modèle de HALDANE, permet la détermination de la constante d'inhibition K_i . (figure 6)

II-C-1-6-3) LE SCHEMA METABOLIQUE DE LA DEGRADATION DES PHENOLS :

Certains composés ayant des propriétés bactéricides marquées .

Sur la microflore banale, comme les produits phénolés peuvent être dégradés par certaines souches bactériennes.

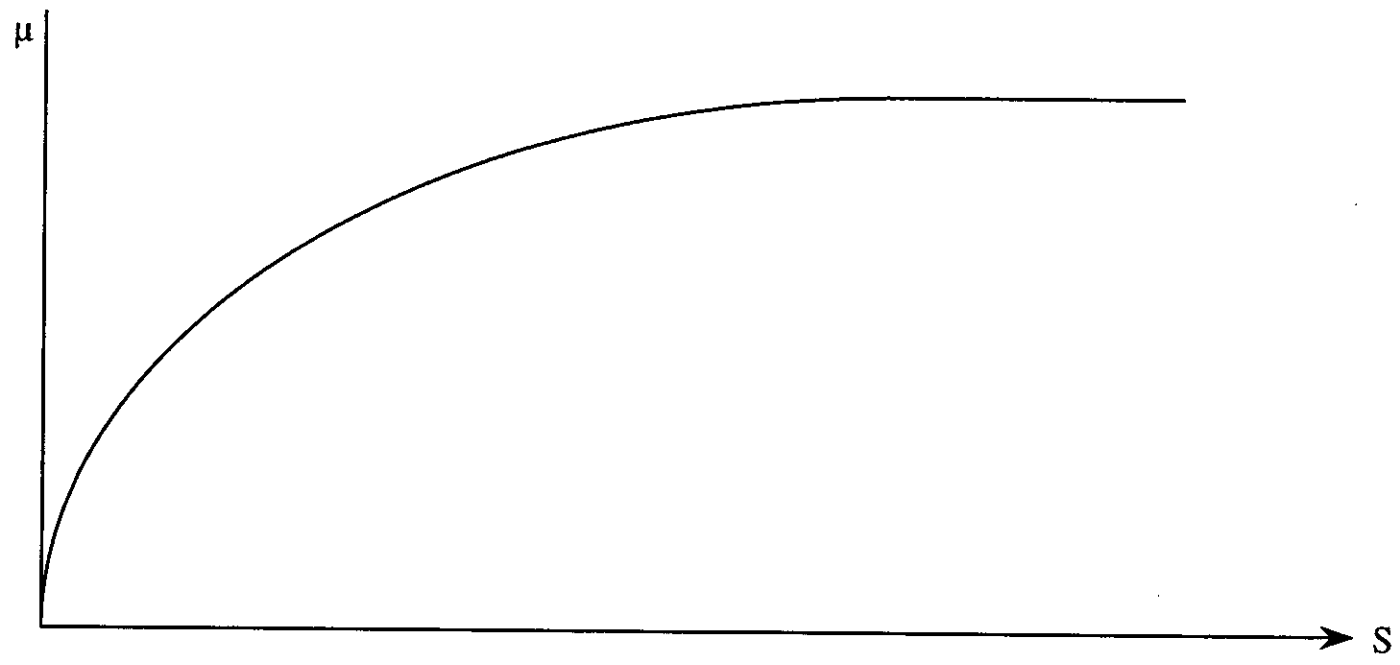
Les phénols sont métabolisés par d'assez nombreuses espèces appartenant aux genres PSEUDOMONAS , VIBRIO ACTINOMYCETES.

La dégradation se fait par passage au PYROCATECHOL puis par l'ouverture du cycle aromatique et oxydation en $CO_2 + H_2O$.

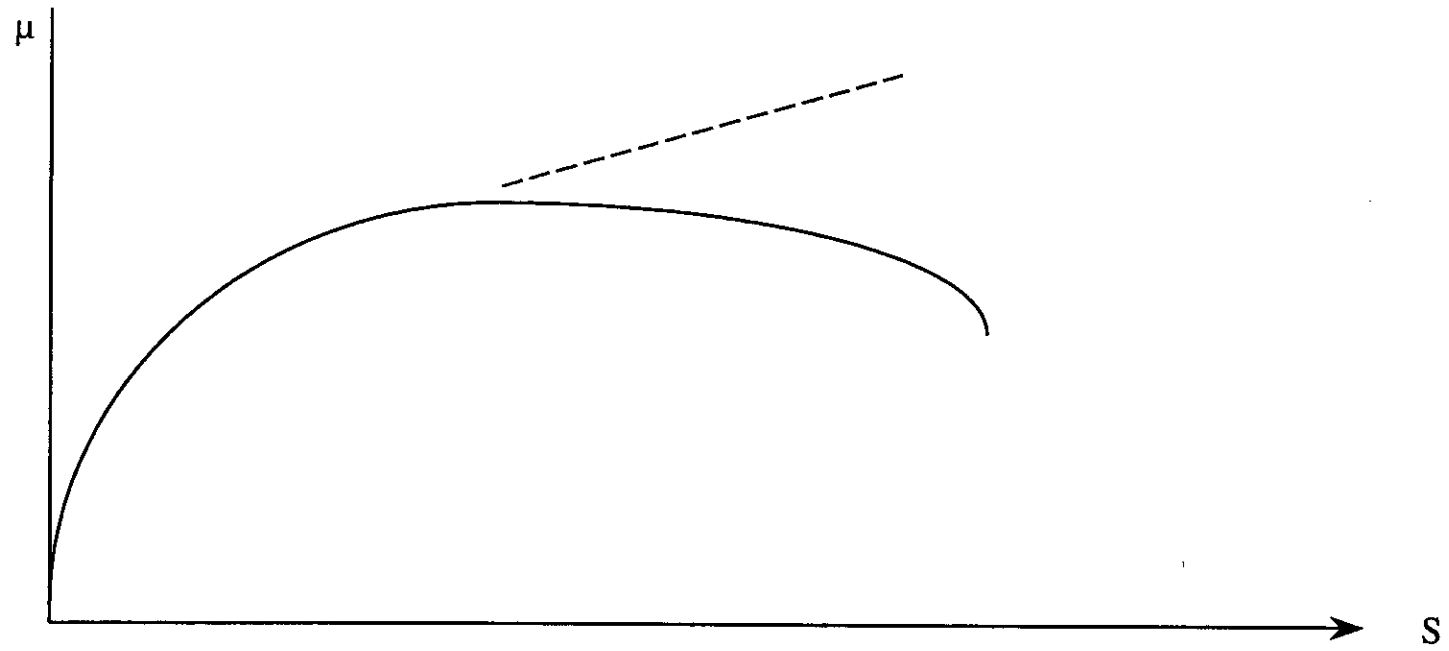
Cette dégradation peut se faire en culture mixte, ou en culture pures qui sont alors plus sensibles aux variations du milieu donc plus fragiles .[24]

II-C-2) TRAITEMENT BIOLOGIQUE DES PRODUITS PHENOLES :

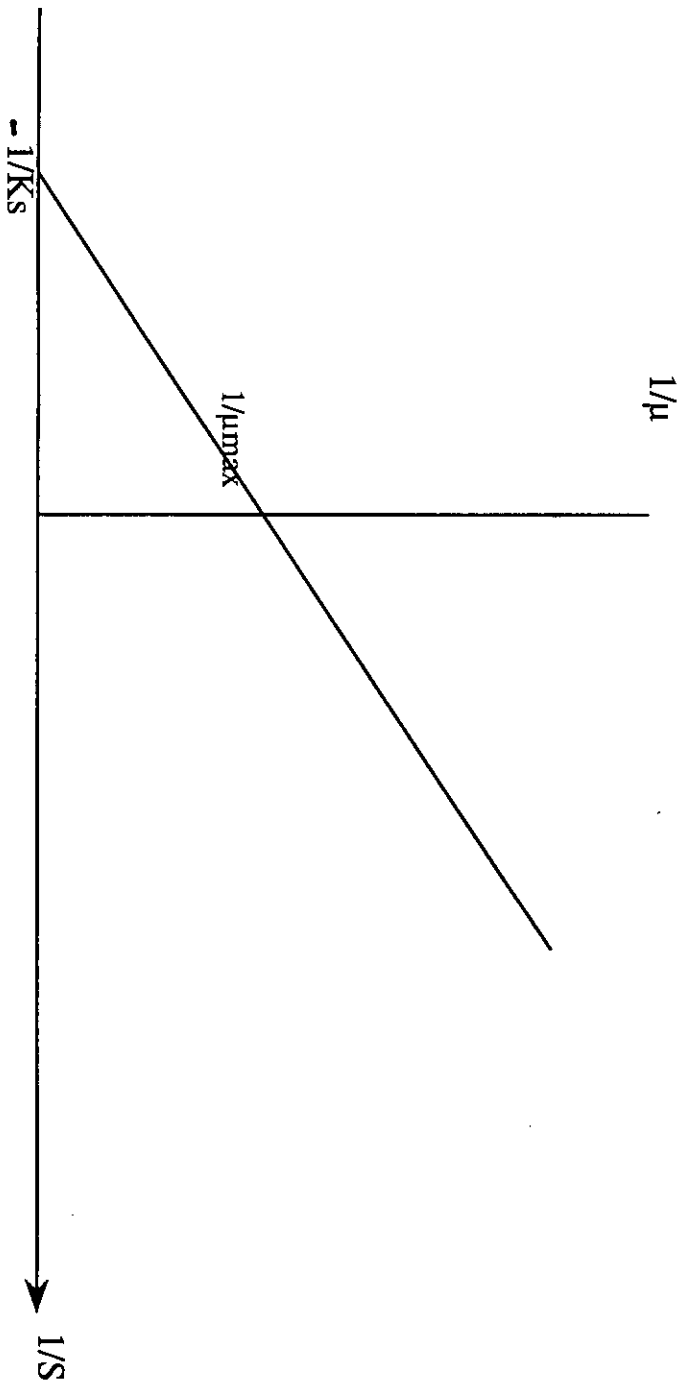
L'élimination des produits phénolés par voie biologique, peut se faire en anaérobie par une faune bactérienne anaérobie. Cette méthode présente l'avantage, de produire peu de biomasse et beaucoup de gaz énergétique.[24]



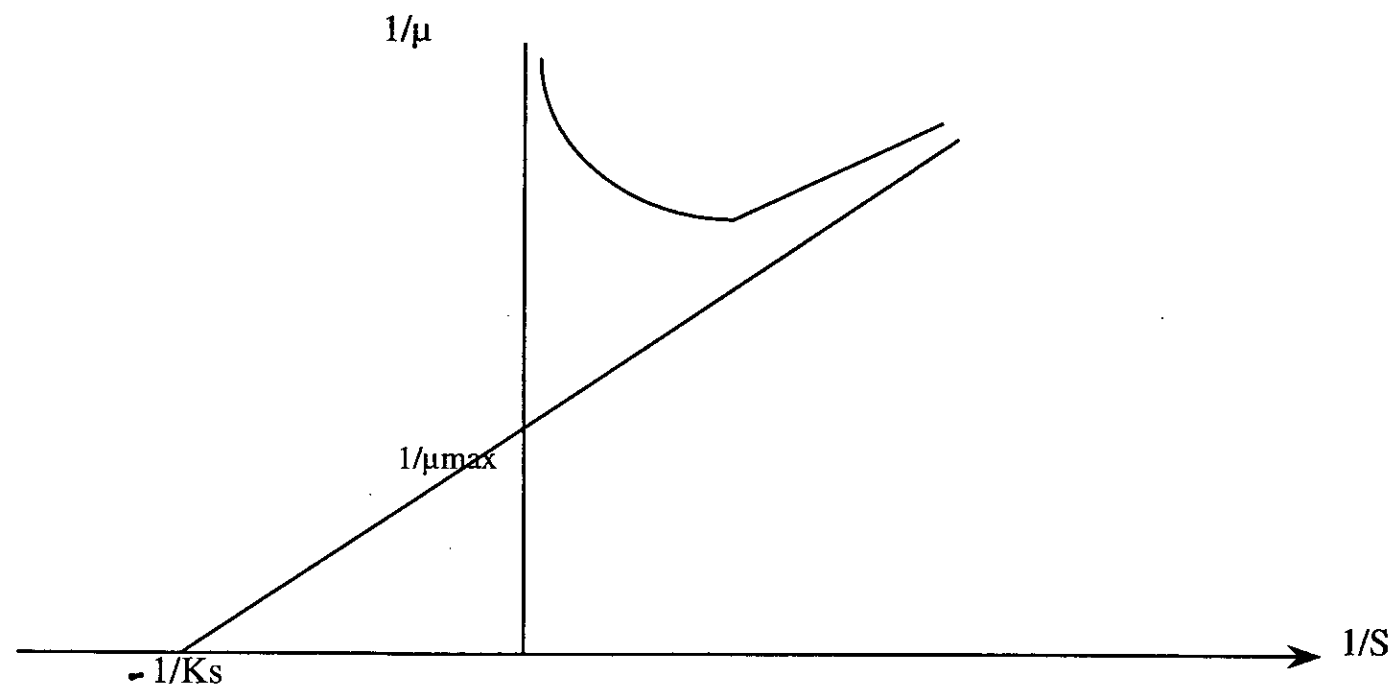
-Figure 3-1- EVOLUTION DE μ EN FONCTION DE S



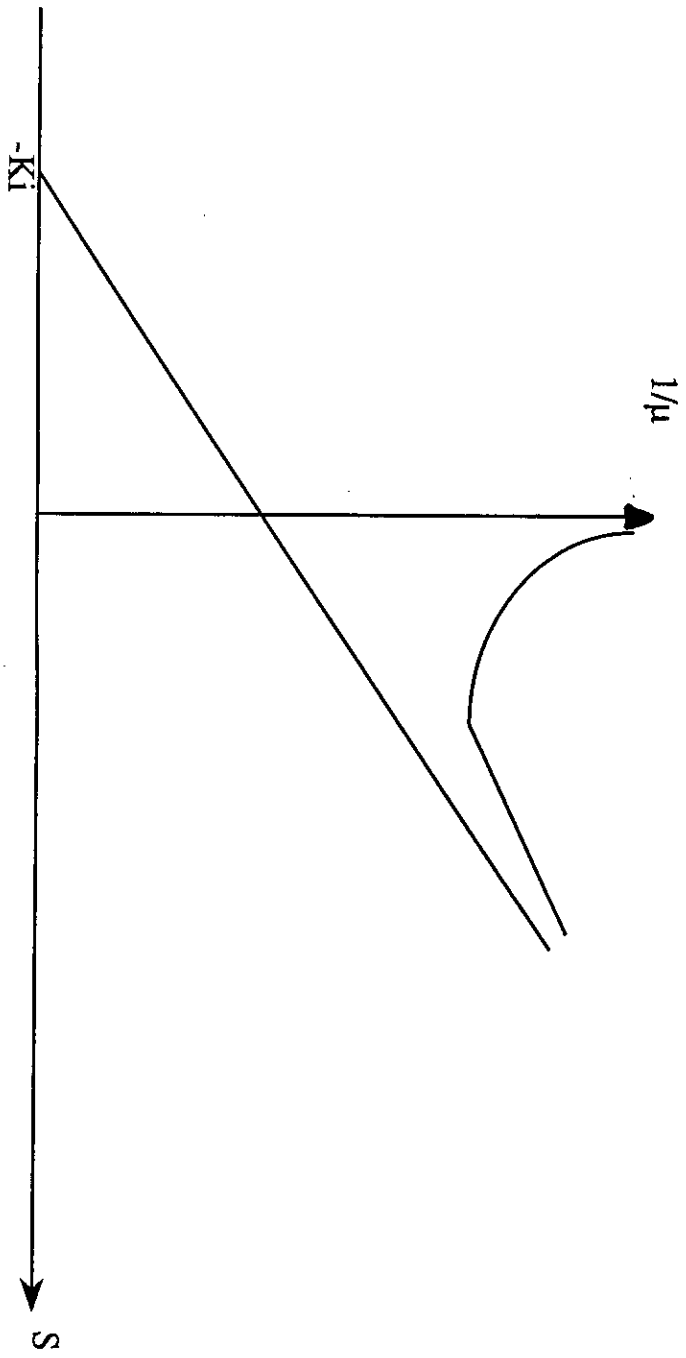
-Figure 3-2- EVOLUTION DE μ EN FONCTION DE S



- Figure 4 - $1/\mu$ en fonction de $1/S$. (MONOD)



- Figure 5 - $1/\mu$ en fonction de $1/S$. (HALDANE)



- Figure 6 - $1/\mu$ en fonction de S . (HALDANE)

Elle peut se faire en aérobie, le procédé par boues activées est alors le plus fréquemment utilisé en raison de son efficacité et de la simplicité de sa mise en œuvre.

Le procédé à boues activées est un système fonctionnant en continu, dans lequel les 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 leurs 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.

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 en produits phénolés.

Ainsi, afin d'étudier l'acclimatation des boues aux substrats phénolés, **W. ARBACK & MARK . KENNEDY [26]** , ont étudié l'influence d'une présence en transition du paraphénol . L'alimentation contient en plus du paraphénol 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 paraphénol est longue , plus le taux de sa dégradation est faible.

☞ par contre en interrompant l'alimentation en paraphénol, ils ont noté une augmentation de la DCO.

D'autres études se sont intéressées à la biodégradation des phénols, comme c'est le cas de **J. MICHAEL HOBSON & f. NANCY. MILLIS[27]** qui ont trouvé les paramètres cinétiques de la croissance microbienne variant selon les espèces bactériennes.

Sur le tableau 6 sont mentionnés les principaux résultats :

-TABLEAU 6 - Paramètres cinétiques de la biodégradation du phénol.

Culture bactérienne	μ max (h ⁻¹)	Ks (mg/l)	Ki (mg/l)	Y (g/g)
Candida tropicalis	0.22	110	1200	0.50
Espece Nocardia	0.29	21	730	0.35
Pseudomonas	0.567	2.38	106	
Spirilla trichosporium	0.464	1.66	380	0.35

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

- TABLEAU 7- Autres constantes biocinétiques de dégradation du phénol.

Constantes cinétiques	Modes d'expression	
	Phénol	DCO
Kd (h ⁻¹)	0.02	0.02
Y (mg/mg)	1.02	0.42
μ max (h ⁻¹)	0.181	0.181
Ks (mg/l)	62	148
Ki (mg/l)	175	417

Une autre étude de MENAHEM REBHUM & NOAH GALIL [29] , 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 8 :[29]

-TABLEAU 8- Caractéristiques des eaux de rejets de raffinerie avant et après traitement par boues activées.

	Influent		Effluent	
	Période de recherche		Période de recherche	
	1982-1984	1984-1986	1982-1984	1984-1986
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
Detergents	13.7	12.3	11.2	10.9

Les biochimistes ont constaté qu'une dégradation continue du phénol par des cultures de levures dans un milieu où le phénol est la seule source de carbone.[24]

II-D) CONCLUSION :

Le phénol est présent dans de nombreuses eaux résiduaires industrielles.

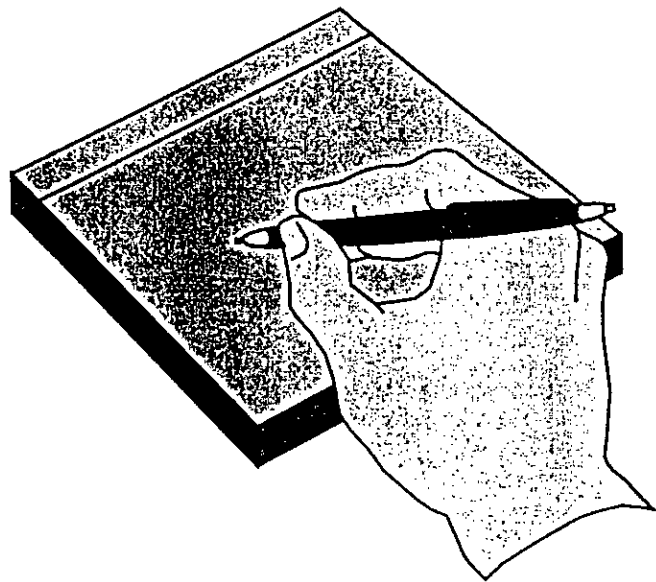
Plusieurs procédés physico-chimiques et biologiques, permettent l'élimination du phénol .

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

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

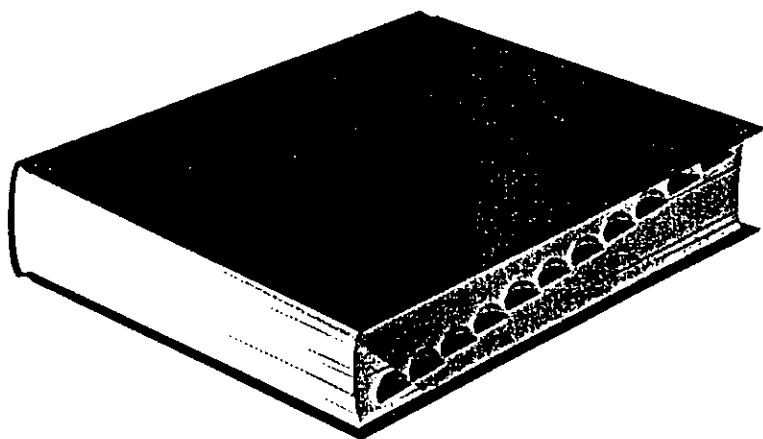
Il est donc impératif, avant d'opter pour une méthode parmi tant d'autres, d'effectuer une étude économique adéquate.

PARTIE EXPERIMENTALE



CHAPITRE

- III -



ETUDE EXPERIMENTALE
DE
L'ELIMINATION DU
PHENOL PAR VOIE
CHIMIQUE

III-1 : INTRODUCTION.

III-2 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHARBON
ACTIF .

III-3 : ADSORPTION EN MODE BATCH;

III-3-1: ISOTHERME D'ADSORPTION;

III-3-2: CINETIQUE D'ADSORPTION;

III-4 : CONCLUSION.

III-1) INTRODUCTION:

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

L'adsorption du phénol sur charbon actif en grains , nous avons réalisé une étude en batch à température ambiante; qui se divise en une isotherme et une cinétique.

Pour avoir une bonne adsorption, le charbon actif doit être réactivé et ceci en le faisant bouillir dans de l'eau bidistillée pendant 3 heures.

Après, cela on doit le sécher dans une étuve à 105°C pendant 24 heures .

Pour garder ses caractéristiques intactes, il est préférable de ranger le charbon actif dans une enceinte hermétique.

III-2) PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ADSORBANT:

Avant d'entamer l'étude d'adsorption du phénol sur charbon actif, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant.

La méthode de détermination de chacun de ses paramètres est donnée dans l'annexe 1.

Les résultats des caractéristiques physico-chimiques du charbon actif sont rassemblés dans le tableau 9.

-TABLEAU 9-
LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHARBON ACTIF
GRANULE

PROPRIETES	VALEURS
Humidité, en %	2.08
Masse volumique réelle , en g/cm ³	1.55
Masse volumique apparente, en g/cm ³	1.27
Porosité , en %	29
V.P.T ⁽¹⁾ , en cm ³ /g	0.14
Cendres, en %	72.1
Diamètre moyen, en µm	1879.29
Coefficient d'uniformité	1.69
Indice d'iode, en mg/g _{CA}	1524
Surface spécifique, en m ² /g	1325
Densité des particules, en g/cm ³	1.14

(1) Volume poreux total.

III-3) L'ADSORPTION EN MODE BATCH:

III-3-1) L'ISOTHERME D'ADSORPTION:

III-3-1-1) MATERIELS ET METHODES:

a) DISPOSITIF EXPERIMENTAL:

A partir d'une solution mère de concentration $C_0 = 100$ mg/l; on prépare une série de solutions de volume égal à 100 ml; qu'on met dans des erlens avec des quantités déterminés de charbon actif qu'on a préalablement réactivé.

Ces solutions sont laissées pendant une durée de temps assez longue afin de permettre l'obtention de l'équilibre ; une durée de 6 jours a été jugée suffisante pour que l'équilibre soit atteint. [16]

b) PRELEVEMENTS ET ANALYSES:

On filtre les solutions et on les analyse au spectro UV.

La méthode de dosage est décrite en annexe 2.

III-3-1-2) RESULTATS ET INTERPRETATIONS:

Nous avons étudié l'adsorption du phénol sur différentes masses de charbon actif pour voir quel type suit la nôtre.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 10.

- TABLEAU 10- ETUDE DE L'ADSORPTION DU PHENOL SUR CHARBON ACTIF A TEMPERATURE AMBIANTE:

Concentration du phénol à l'équilibre [phé] (mg/l)	Masse de charbon ajoutée m (g)	La quantité adsorbée X (mg)	La quantité adsorbée par masse de charbon ajoutée X/m (mg/g)
44.4	0.5	5.56	11.1
30.3	0.8	6.97	8.7
3.0	1.0	9.70	9.7
2.8	1.3	9.72	7.5
2.7	1.5	9.73	6.5
3.2	1.8	9.68	5.4
3.9	2.0	9.61	4.8
2.2	2.3	9.78	4.2
2.0	2.5	9.80	3.9
2.3	2.8	9.77	3.5
1.4	3.0	9.86	3.3

La figure 8 montre l'évolution de la quantité adsorbée per masse de charbon en fonction de la concentration en phénol à l'équilibre.

On constate une rapide augmentation puis on atteint un palier ceci est dû certainement à une saturation des pores du charbon.

On obtient une isotherme du type I.

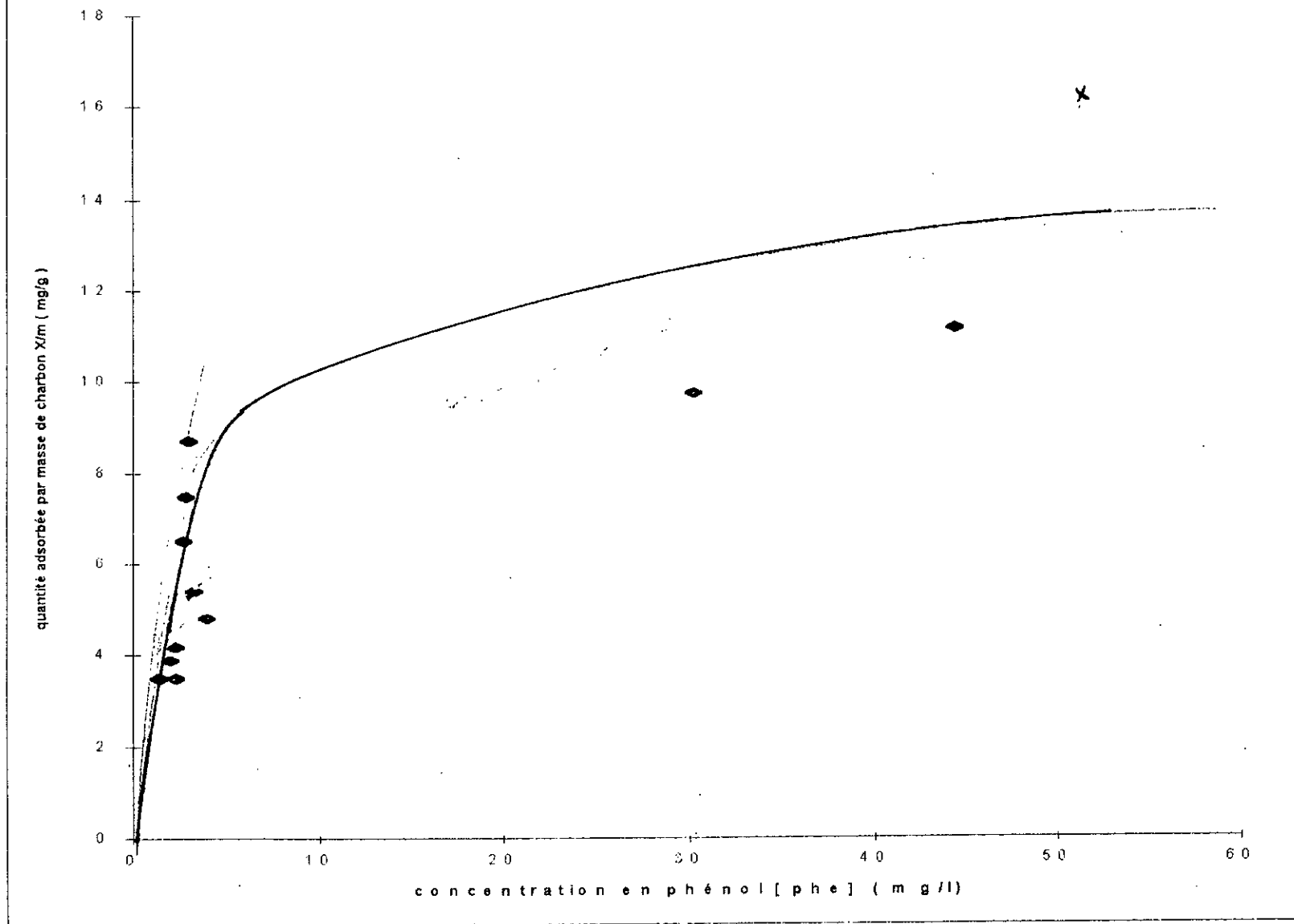
***) Détermination de n et de K:**

A partir des résultats du tableau 10 et en portant graphiquement le logarithme de X/m en fonction du logarithme de la concentration du phénol à l'équilibre, on peut déterminer les valeurs de n et de K sachant que:

$$\text{Log } X/m = n \text{ Log } C + \text{Log } K$$

Après calculs, on obtient les résultats qui sont rassemblés dans le tableau 11

- Figure 8 - ISOTHERME D'ADSORPTION DU PHENOL SUR CHARBON ACTIF a
pH = 7



TABEAU 11: EVOLUTION DE LOG X/m EN FONCTION DU LOG C
Détermination de n et de K.

Log C	Log (X/m)
4.24	3.41
3.94	2.78
3.79	2.41
3.41	2.16
1.09	2.27
1.03	2.01
0.99	1.87
1.16	1.68
1.36	1.57
0.78	1.43
0.69	1.36
0.83	1.25
0.33	1.19

Sur la figure 9 , nous avons représenté l'évolution du Log (X/m) en fonction du Log C .

On obtient alors :

$$n = 0.3911$$

$$\text{Log K} = 1.2418 \text{ d'où } K = 3.4618$$

****) Détermination de Kd et Qm:**

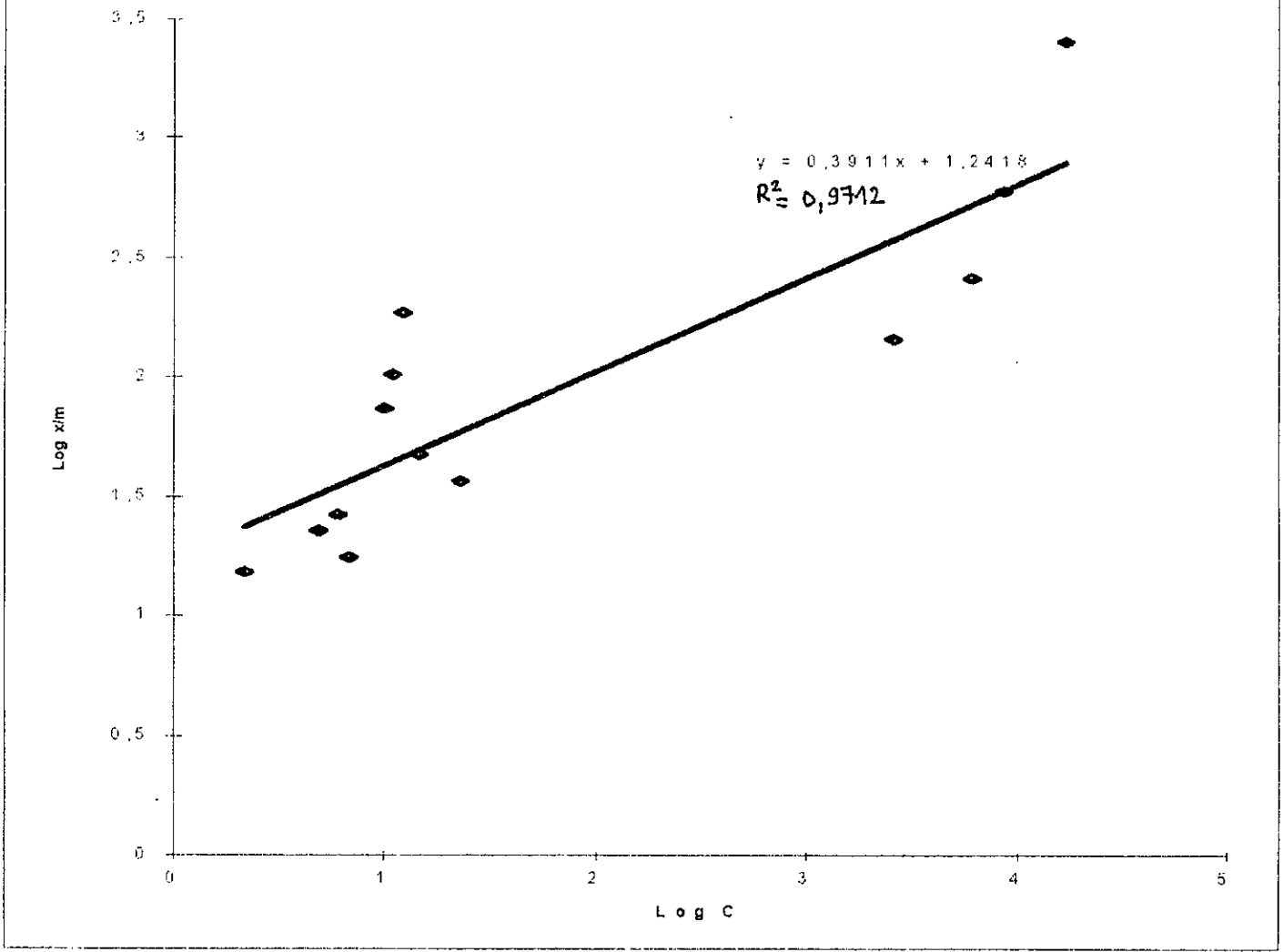
A partir des données du tableau 10 , et en portant graphiquement la concentration du phénol à l'équilibre par quantité adsorbée et par masse d'adsorbant en fonction de la concentration du phénol à l'équilibre on peut déterminer les valeurs de la capacité ultime Qm et de la constante de dissociation de l'adsorbât .

Sachant que:

$$C_e/(X/m) = (K_d/Q_m) + (C_e/Q_m)$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 12.

- figure 9 - Variation de Log x/m en fonction du Log c



X

- TABLEAU 12 - EVOLUTION DE $(C_e/(X/m))$ EN FONCTION DE C_e .

Détermination de K_d et de Q_m (EQUATION DE LANGMUIR)

Concentration du phénol à l'équilibre (mg/l)	Concentration du phénol par quantité adsorbée et par masse de charbon ajoutée $(C_e/(X/m))$ (g/l)
69.7	2.30
51.5	2.18
44.4	4.00
3.03	3.48
3.0	0.31
2.8	0.37
2.7	0.42
3.2	0.59
3.9	0.81
2.2	0.52
2.0	0.51
2.3	0.66
1.4	0.42

Sur la figure 10 , nous avons représenté l'évolution de $(C_e/(X/m))$ en fonction de C_e .

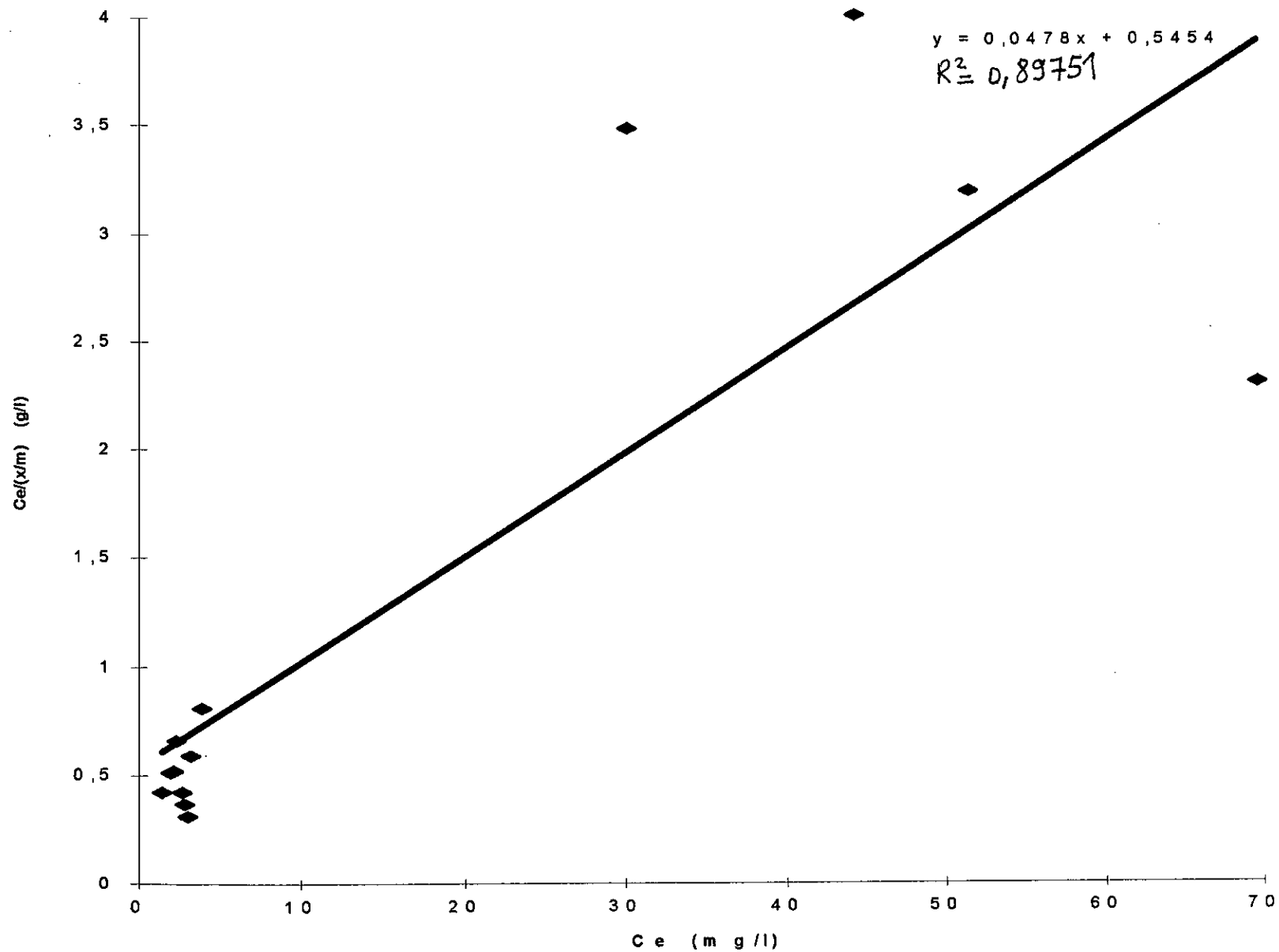
On obtient alors les valeurs suivantes:

$$1/Q_m = 0.0478 \quad \text{d'où} \quad Q_m = 20.92 \text{ mg/g}$$

$$K_d/ Q_m = 0.5454 \quad \text{d'où} \quad K_d = 11.41$$

$$b = 0.088$$

- figure 10 - Variation de la concentration en phénol en fonction de la concentration initiale ,



III-3-2) CINETIQUE D'ADSORPTION:

III-3-2-1) MATERIELS ET METHODES:

a) DISPOSITIF EXPERIMENTAL:

La cinétique a été réalisée dans un erlen de 3 litres contenant une solution de phénol de concentration égale à 100 mg/l et une quantité de charbon actif à 5 g .

La solution a été soumise à une agitation faible afin de palier à la cassure des particules de charbon.

b) PRELEVEMENTS ET ANALYSES:

Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers avec des quantités de solution prélevée de l'ordre de 5 ml à chaque fois afin de minimiser l'influence de la diminution du volume initial .

Les volumes prélevés sont mis dans des tubes pour les analyser à l' U .V.

III-3-2-2) RESULTATS ET INTERPRETATIONS:

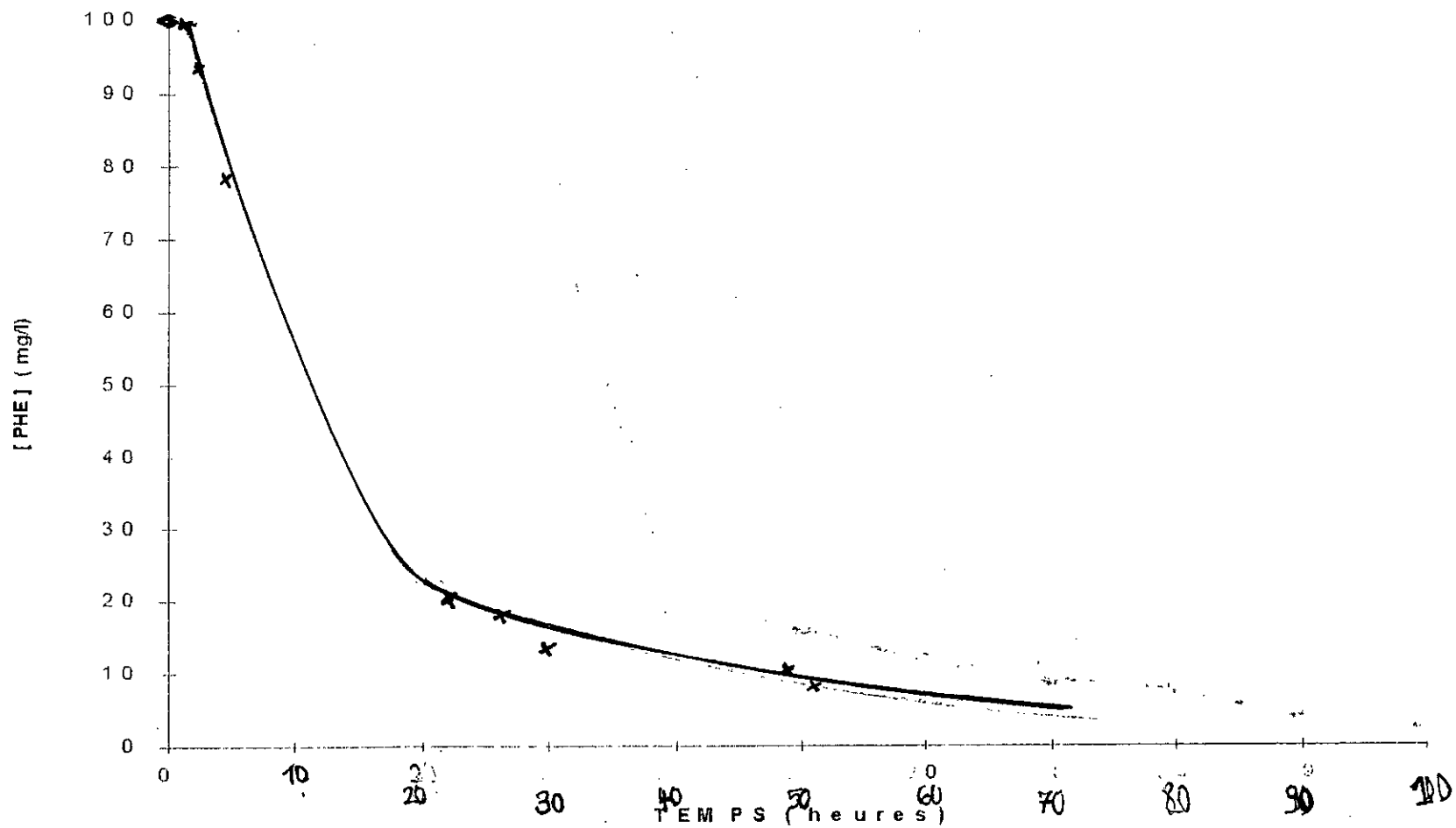
Dans ce paragraphe , nous avons étudié la cinétique d'adsorption du phénol sur 5 grammes de charbon actif.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 13.

- TABLEAU 13- EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU PHENOL EN FONCTION DU TEMPS.

Concentration du phénol à l'équilibre [phe] (mg/l)	Temps (heures)
100	0
97.2	1
94.3	3
77.2	6
18.4	24
15.9	27
11.5	30
8.9	48
7.4	53
3.6	99

- Figure 11 - EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU PHENOL EN FONCTION DU TEMPS à pH = 7



La figure 11 donne l'évolution de la concentration du phénol au cours du temps à pH= 7.

Notre remarquons une chute brusque les six premières heures puis formation d'un palier jusqu'à la fin de la manipulation, ce palier est atteint au bout de 24 heures.

X **CONCLUSION:**

Cette série de manipulation , nous a permis de :

- ♣ caractériser totalement notre adsorbant ;
- ♣ de réaliser des essais d'adsorption qui nous ont permis de :

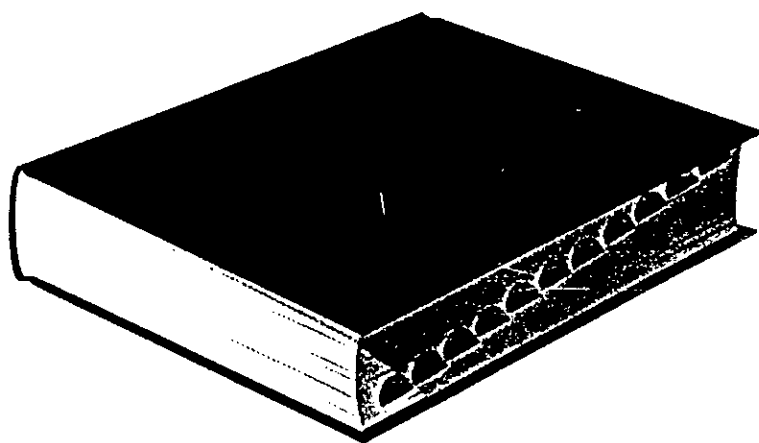
ψ- connaître à partir de l'isotherme d'adsorption la capacité ultime (20.92 mg de phénol par gramme de charbon) d'une part , et la constante de dissociation de l'adsorbât (11.41) d'autre part.

ω- d'identifier le type d'isotherme qui est de type I, et savoir que cette dernière suit aussi bien la loi de FREUNDLICH que celle de LANGMUIR.

♣ L'étude de la cinétique nous a permis de constater qu'au bout de 6 heures de contact , on obtient des rendements d'élimination du phénol assez important (plus de 80 %) .

CHAPITRE

- IV -



L'ETUDE
EXPERIMENTALE DE
L'ELIMINATION
BIOLOGIQUE DU
PHENOL

IV - 1 : INTRODUCTION.

IV-2 : MATERIELS ET METHODES.

IV-3 : RESULTATS ET INTERPRETATIONS.

IV-4 : CONCLUSION.

IV-1) INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dégradation du phénol par une biomasse bactérienne issue de la raffinerie de SIDI - ARCINE (BARAKI) .

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

Nous avons étudié l'influence des concentrations initiales en phénol sur sa biodégradabilité.

IV-2) MATERIELS ET METHODES :

IV-2-1) METHODE DE TRAVAIL :

Nous avons adopté la procédure suivante :

a) ECHANTILLONNAGE :

Le prélèvement des échantillons des sols pollués est effectué stérilement au niveau du décanteur à la sortie des effluents de NAFTEC d'ALGER vers l'oued ADDA.

Ces échantillons sont mis dans une caisse glacière puis transporter au laboratoire

b) PREPARATION DE LA SUSPENSION :

Nous pesons 2 g du sol pollué et nous l'introduisons dans une fiole stérile de 100 ml.

Nous ajoutons de l'eau bidistillée et on ferme avec un coton stérile.

Nous procédons ensuite à une agitation magnétique de la suspension pendant 15 mn, et ce pour bien l'homogénéiser, elle correspond alors à la solution mère.

c) ISOLEMENT :

Tout d'abord, nous procédons à la numérotation des tubes à essai de 1 à 10 contenant chacun 9 ml d'eau physiologique stérile.

Sans laisser décanter la solution mère et à l'aide d'une pipette graduée stérile, nous prélevons 1 ml qu'on transfère dans le tube n°1 qui correspond à la dilution 10^{-1} , nous continuons ainsi de suite l'opération de manière à obtenir des dilutions de plus en plus grandes jusqu'à la dilution 10^{-10} . Il est évident que toutes ces manipulations se font dans la zone stérile du bec Bunsen.

0.1 ml de la solution mère et de chaque dilution estensemencée par étalement sur des boîtes de pétri, contenant un milieu gélosé.

Après une incubation de 24 heures, les boîtes sont examinées.

d) CONSERVATION :

La conservation des souches se fait sur milieu gélosé inclinée dans des tubes à essai.

Après une incubation à 30°C pendant 24 heures, les tubes ayant présenté une croissance sont conservés à + 4°C au réfrigérateur.

e) PRODUCTION DE LA BIOMASSE :

A partir d'une boîte de pétri (solution mère 2%) et à l'aide d'une anse à platine stérile, nous prenons une colonie et nous la mettons dans un erlen de 500 ml déjà rempli à 1/3 avec du bouillon nutritif et les 2/3 restants c'est de l'air.

Nous fermons stérilement l'erien avec du coton, et nous le mettons en incubation à 37 °C pendant 18 heures sous agitation (100 tpm).

IV-2-2) COMPOSITION DU MILIEU :

Nous avons utilisé le milieu de culture suivant [3] : milieu de GAUDY et RDZICH

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-2-3) MODE OPERATOIRE ET ANALYSES :

Une fois le milieu de culture préparé correspondant à la concentration en phénol choisie, nous introduisons une quantité connue de la biomasse comme suit :

Nous introduisons 20 ml de la biomasse déjà préparée dans un erlen de 500 ml et nous ajoutons 180 ml du milieu, puis nous fermons l'erien avec du coton que nous mettons en incubation à 37°C pendant 18 heures sous agitation (100 tpm).

Nous suivons l'évolution de la réaction de dégradation du phénol au cours du temps, par prélèvements et analyse des échantillons.

Les analyses portent sur les paramètres suivants :

- ◆ Le pH
- ◆ La demande chimique en oxygène (DCO)
- ◆ La concentration en matières volatiles sèches (MVS)
- ◆ La concentration en phénol.

IV-3) RESULTATS ET INTERPRETATIONS :

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en phénol sur sa biodégradabilité, pour des concentrations en phénol variant de 20 à 500 mg/l.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 14, 15, 16 et 17.

TABLEAU 14 : Etude de la dégradation du phénol par voie biologique :
[phe]₀ = 20 mg/l.

Temps (heures)	pH	DCO (mg d'O ₂ /l)	Phe (mg/l)	MVS (mg/l)	Rp(%)	Rd(%)
0	7.00	1049	20.00	30.00	0	0
1	7.00	1019	13.10	32.00	34.5	2.8
2	7.00	996	10.40	34.40	48.0	5.0
4	7.00	963	7.40	39.00	63.0	8.2
29	7.00	902	0.49	52.80	97.5	14.1
30	7.00	875	0.38	55.00	98.1	16.6
48	7.00	649	0.36	67.10	98.2	38.1
50	7.00	613	0.35	68.60	98.25	41.6
54	6.93	593	0.11	72.10	99.4	43.5
72	6.88	425	0.00	86.70	100	59.5
74	6.84	383	0.00	88.60	100	63.5

TABLEAU 15 : Etude de la dégradation du phénol par voie biologique :
[phe]₀ = 100 mg/l.

TEMPS (heures)	pH	DCO (mg d'O ₂ /l)	Phe (mg/l)	MVS (mg/l)	Rp (%)	Rd(%)
0	7.00	1100	100.0	32.0	0.0	0.0
1	7.00	1058	83.0	33.2	17.0	3.8
2	7.00	1029	69.8	39.6	30.2	6.4
4	7.00	996	58.2	42.8	41.8	9.5
29	7.00	890	0.16	65.6	99.8	19.1
30	7.00	865	0.0	66.3	100	21.4
48	7.00	678	0.0	74.2	100	38.4
50	7.00	631	0.0	75.0	100	42.6
54	6.90	556	0.0	88.3	100	49.5
72	6.83	352	0.0	110.9	100	68.0
74	6.79	290	0.0	120.4	100	73.6

TABLEAU 16 : Etude de la dégradation du phénol par voie biologique :
 $[phe]_0 = 200 \text{ mg/l}$.

TEMPS (heures)	pH	DCO (mg d'O ₂ /l)	Phe (mg/l)	MVS (mg/l)	Rp(%)	Rd (%)
0	7.00	1182	200.00	35.0	0.00	0.0
1	7.00	1105	194.0..	37.8	3.00	6.5
2	7.00	1100	126.00	43.8	37.00	6.9
4	7.00	1054	106.00	49.9	47.00	10.8
29	7.00	928	39.00	82.2	80.50	21.5
30	7.00	913	37.00	94.6	81.50	22.8
48	7.00	718	13.00	249.3	93.50	39.3
50	7.00	659	1.14	257.7	99.40	44.2
54	6.88	586	0.19	264.0	99.95	50.4
72	6.62	406	0.152	420.2	99.99	65.6
74	6.59	368	0.00	479.0	100.00	68.9

TABLEAU 17 : Etude de la dégradation du phénol par voie biologique :
 $[Phe]_0 = 500 \text{ mg/l}$.

TEMPS (heures)	pH	DCO (mg d'O ₂ /l)	Phe (mg/l)	MVS (mg/l)	Rp (%)	Rd (%)
0	7.00	1222	500.0	33.1	0.00	0.0
1	7.00	1100	455.2	39.9	8.96	9.9
2	7.00	1070	428.3	57.9	14.34	12.4
4	7.00	1020	419.3	65.6	16.14	16.5
29	7.00	942	361.0	75.2	27.80	22.9
30	7.00	920	282.1	132.8	43.58	24.7
48	7.00	690	220.9	153.9	55.82	43.5
50	7.00	614	183.9	199.8	63.22	49.8
54	6.69	558	58.6	367.1	88.28	54.3
72	6.58	280	25.0	409.3	95.00	77.1
74	6.48	220	1.01	419.8	99.80	82.0

X Le pH évolue dans le sens contraire à la croissance en passant de la neutralité à l'acidité; ce phénomène est principalement dû à la formation des acides dans la chaîne catabolique du phénol (figure 12).

En effet, la voie de dégradation du phénol par les micro-organismes aboutit dans un premier temps au catéchol , par la suite la dégradation ultérieure du catéchol par orthofission aboutit à la formation de 3-oxoadipate (B-cétoadipate) qui est ensuite transformé en succinate et acétyl Co A, composés de départ du cycle de Krebs.

Lorsque la dégradation a lieu par métafission, elle aboutit à la formation de dérivés du 2-oxovalérate, 4-hydroxy-2-oxovalérate, ces deux composés sont ensuite transformés en pyruvate.

La figure 13 traduit l'évolution de la DCO en fonction du temps pour les quatre concentrations initiales en phénol. Les premières constatations montrent que les tracés présentent la même allure et l'élimination de la matière organique oxydable n'est pas totale, car il persiste tout de même, une DCO résiduelle. En effet après 74 heures de traitement, les rendements obtenus à la fin de l'opération varient de 63 à 82 % selon la concentration initiale en phénol. Ceci peut s'expliquer par la présence des produits intermédiaires de dégradation du phénol.

La détermination des MVS durant tout le processus de traitement nous renseigne sur l'importance de l'activité de la biomasse mise en oeuvre pour la dégradation du phénol. La figure 14 montre clairement l'évolution de la biomasse en fonction du temps, où nous distinguons trois étapes distinctes :

- 1- la première correspond à une période d'adaptation des micro-organismes au substrat, la durée de cette étape est de 4 heures, la concentration des MVS reste constante ; phase de latence.
- 2- durant la deuxième une augmentation substantielle en MVS est observée pour des concentrations initiales en phénol de 200 à 500 ppm. Cependant pour le cas des concentrations en phénol de 20 à 100 ppm cette augmentation est relativement plus faible. Cette étape correspond à la phase exponentielle qui dure en moyenne 68 heures.
- 3- La troisième étape qu'on distingue sur la figure correspond à la phase stationnaire.

La détermination graphique des temps de génération des micro-organismes sur les différentes concentrations en phénol a montré que pour les valeurs initiales en phénol de 200 et 500 ppm: $T_g = 26$ heures, cependant pour des valeurs plus basses 20 et 100 ppm les temps de génération sont respectivement de 48 et 30

X heures. Cette lenteur dans la croissance peut être due au fait que le rapport micro-organismes/ nutriment est déséquilibré pour ces deux concentrations.

Le temps de génération étant lent, ceci va ressortir dans le calcul de la vitesse de croissance des micro-organismes qu'on traitera ultérieurement.

La figure 15 montre l'allure dont la teneur en phénol évolue au cours des 74 heures de dégradation pour les quatre cas considérés. La réaction de dégradation du phénol est d'ordre zéro.

Le calcul des vitesses (V_p) de dégradation du phénol pour chaque concentration a donné les résultats suivants :

Phé (mg/l)	V_p (mg/l.h)
20	0.19
100	1.22
200	2.46

➤ Cinétique de croissance :

La détermination des vitesses maximales de croissance des micro-organismes sur les quatre milieux fait ressortir des valeurs relativement faibles (figure 18) [$\mu_1 = 0.0138 \text{ h}^{-1}$, $\mu_2 = 0.0159 \text{ h}^{-1}$, $\mu_3 = 0.0349 \text{ h}^{-1}$ & $\mu_4 = 0.0314 \text{ h}^{-1}$] par rapport aux vitesses retrouvées par différents auteurs. Ces faibles résultats enregistrés en utilisant le phénol comme seule source de carbone, nous amène à penser à la nécessité de la présence d'une deuxième source de carbone telle que le glucose pour assurer une meilleure croissance des micro-organismes et éviter tout stress physiologique.

L'évolution du taux de croissance maximal en fonction de la concentration initiale en phénol (figure 19-1) montre que celui-ci augmente avec l'augmentation de ces dernières, puis une légère chute de ce taux est remarquée à partir de 200 ppm. Cette situation est confirmée par la détermination de la constante d'inhibition K_i (figure 20) qui est de 250 ppm. Par ailleurs, la détermination de la constante de demi-saturation K_s (figure 19) révèle que l'affinité substrat-microorganismes est faible vu la valeur obtenue de K_s qui est de l'ordre de 40 ppm.

☛ Taux de conversion :

Comme pour tout procédé de dépollution, avant de passer au stade de l'exploitation il faut tenir compte du taux de conversion du substrat en substrat résiduel dont dépends le rendement effectif de la dépollution ainsi que le coût de celle-ci. La détermination du taux de conversion Y pour la concentration initiale en phénol de 200 ppm a donné une valeur de 0.55 (figure 21) ceci signifie que 55 % de matière organique oxydable a été utilisée par les micro-organismes pour leur croissance.

☛ Observation au microscope :

L'observation au microscope de type METALLUX 3 feitz a montré que nous avons travaillé avec des bactéries présentant les caractéristiques suivantes : Bacilles, Gram -.

☛ L'identification des souches :

Une identification des souches obtenues sur des galeries API 20 E réalisée au niveau du laboratoire de microbiologie du H.C.A de Ain-Naâdja a montré que le phénol a été dégradé par des PSEUDOMONAS Aéroginsa.

X **IV-4) CONCLUSION :**

Dans cette étude , nous nous sommes intéressés à suivre l'évolution de la dégradation du phénol, par un ensemble de souches bactériennes isolées à partir des sols contaminés par les hydrocarbures et prélevés à l'intérieur de la raffinerie d'ALGER.

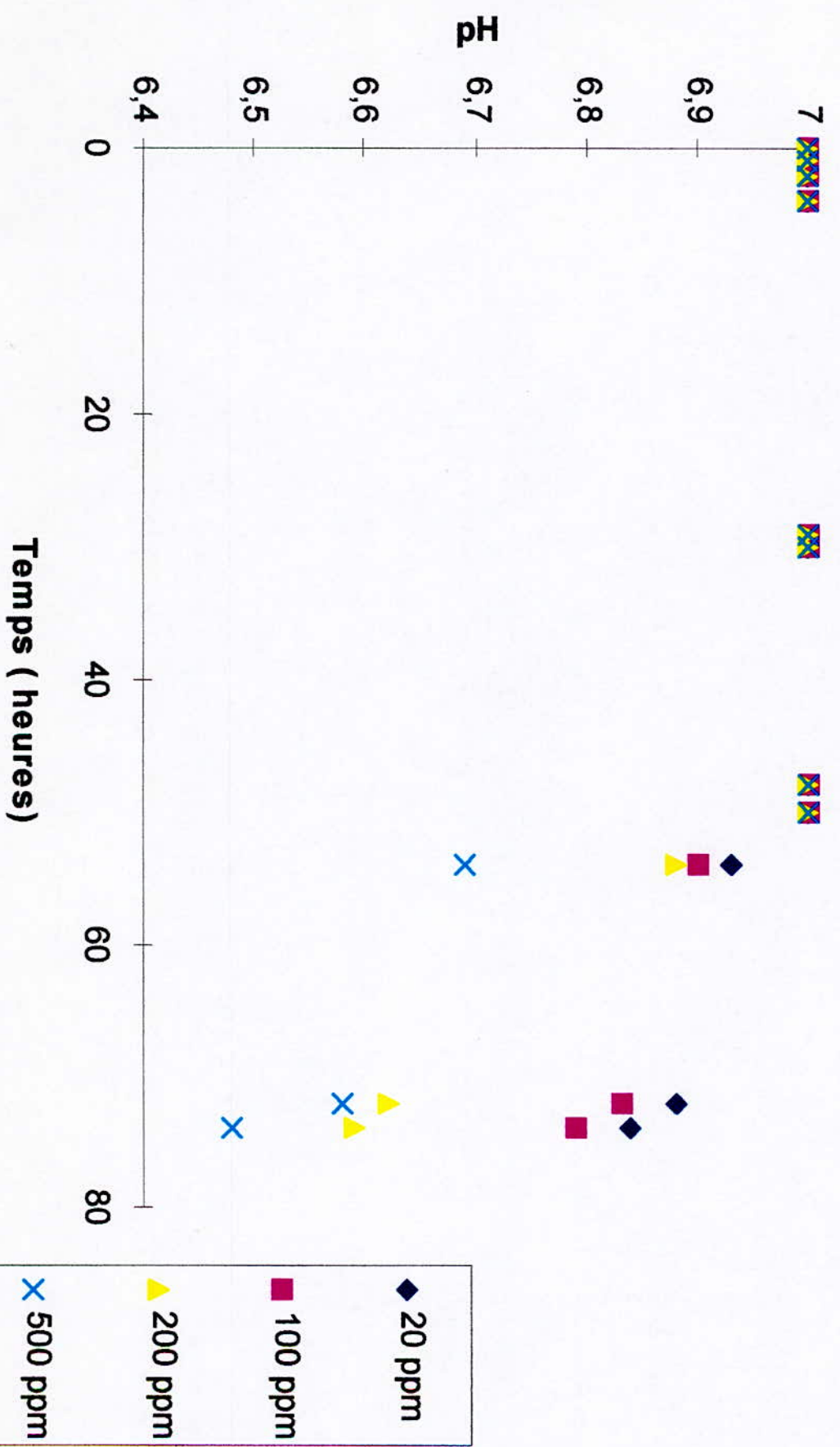
En substrat pur, nous avons étudié l'influence de la concentration en phénol introduite.

On constate qu'au bout de deux à trois jours de contact avec la biomasse, nous obtenons des rendements d'élimination du phénol de plus de 95 % allant jusqu'à 100 %.

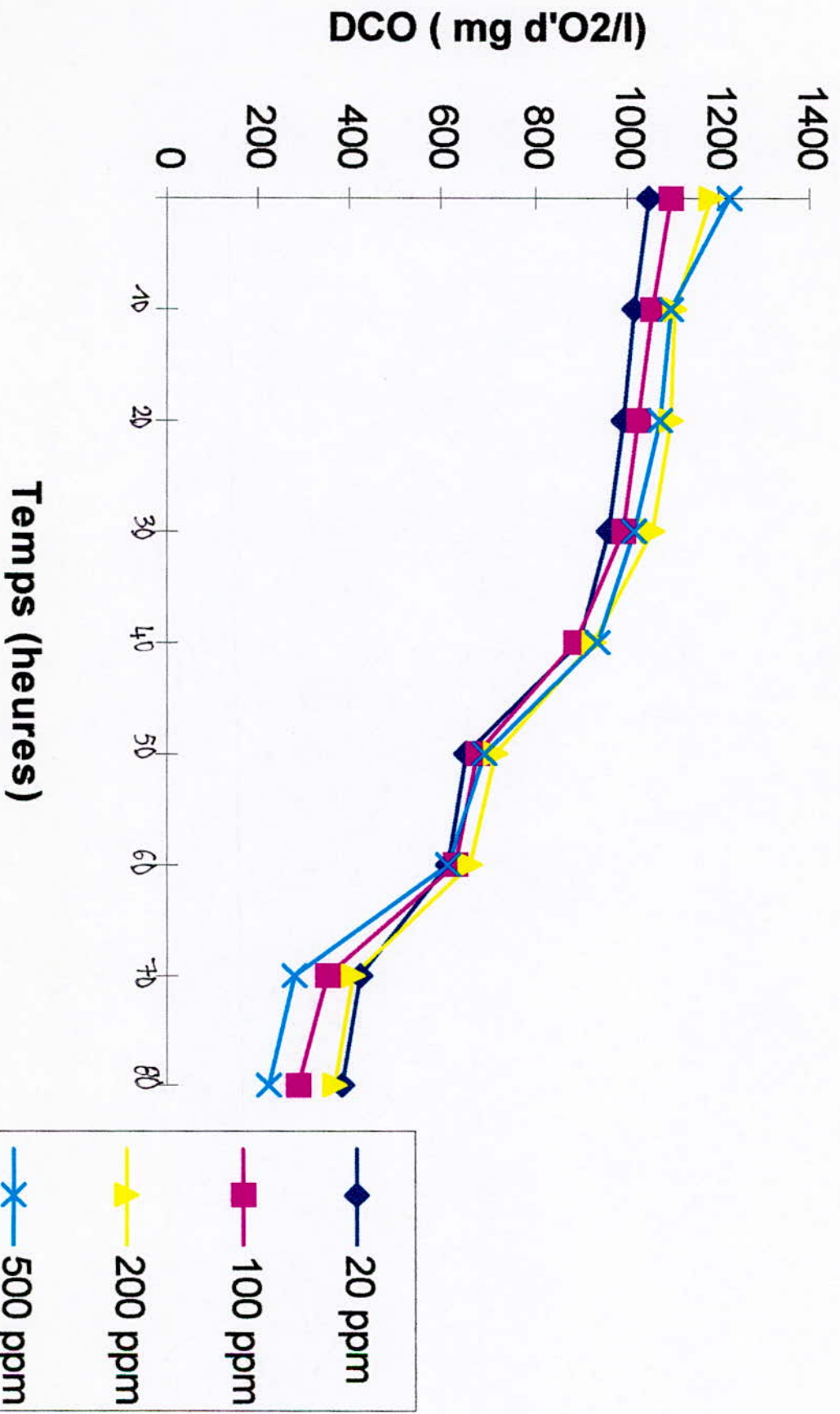
Nous avons déterminé aussi grâce à l'application des modèles de MONOD & de HALDANE les paramètres cinétiques suivants :

$$\begin{aligned}K_s &= 40 \text{ mg/l} \\K_i &= 250 \text{ mg/l} \\ \mu_{\text{max}} &= 0.034 \text{ h}^{-1}\end{aligned}$$

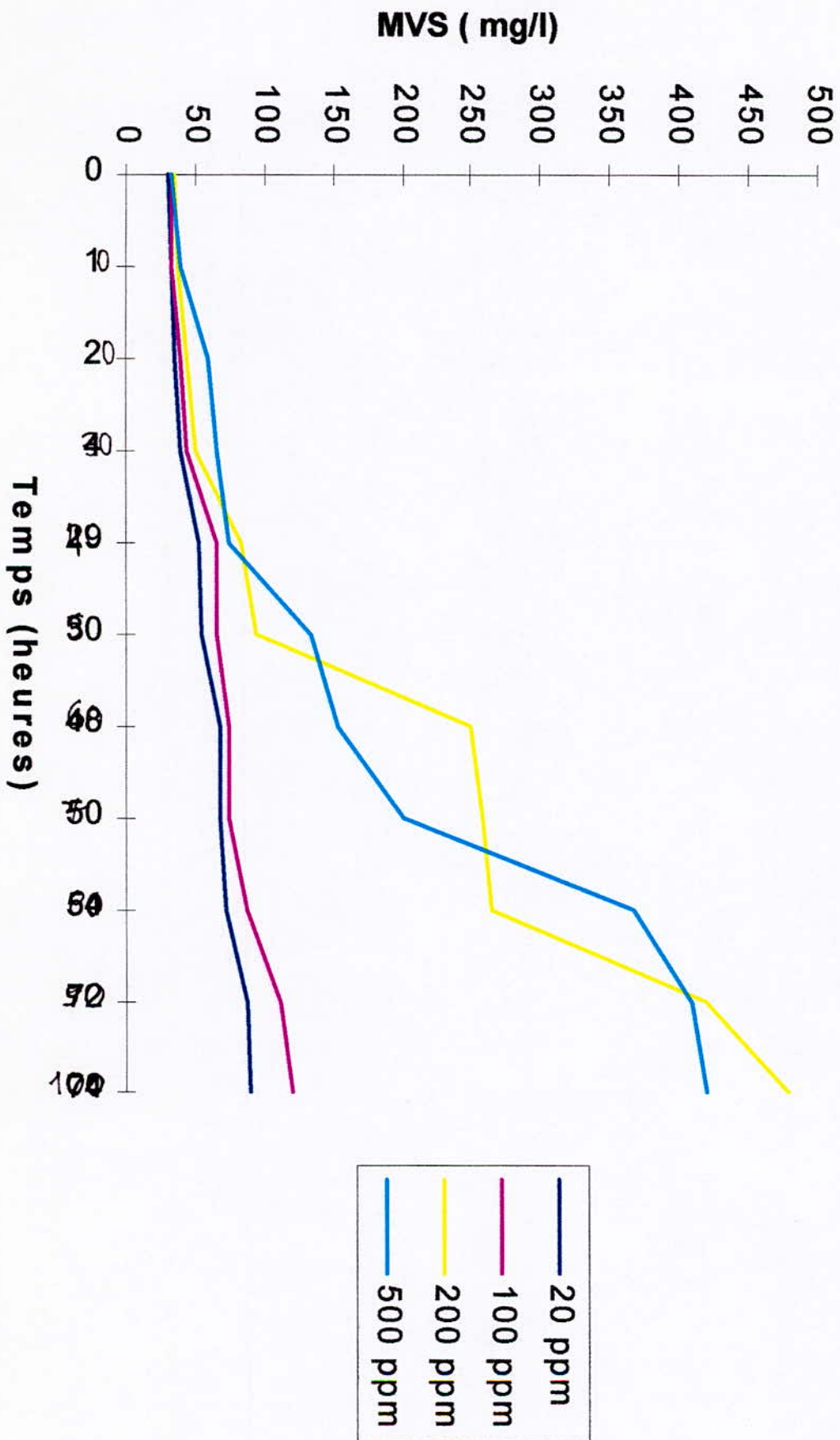
- Figure 12- variation du pH au cours du temps



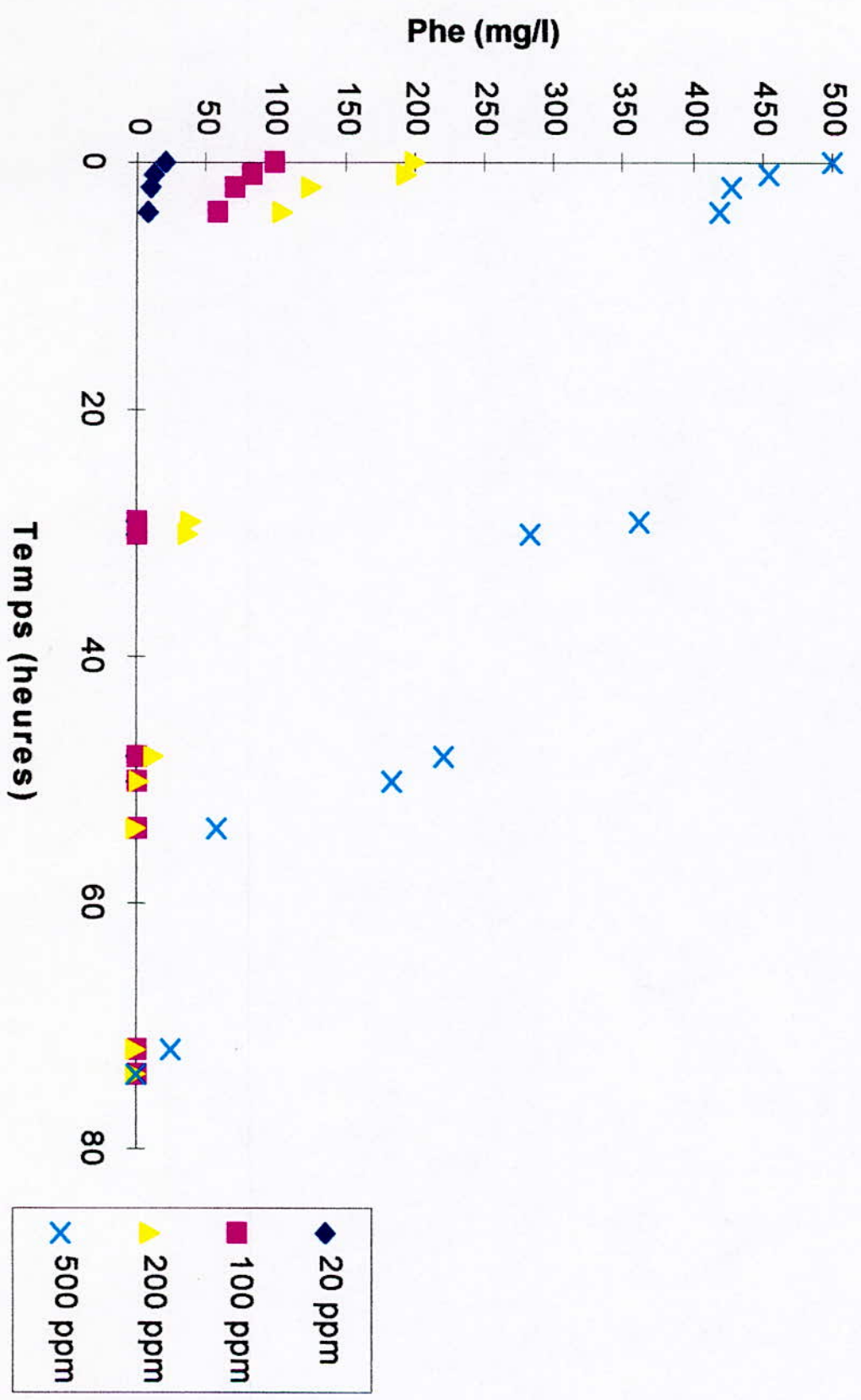
- Figure 13- Evolution de la DCO au cours du temps



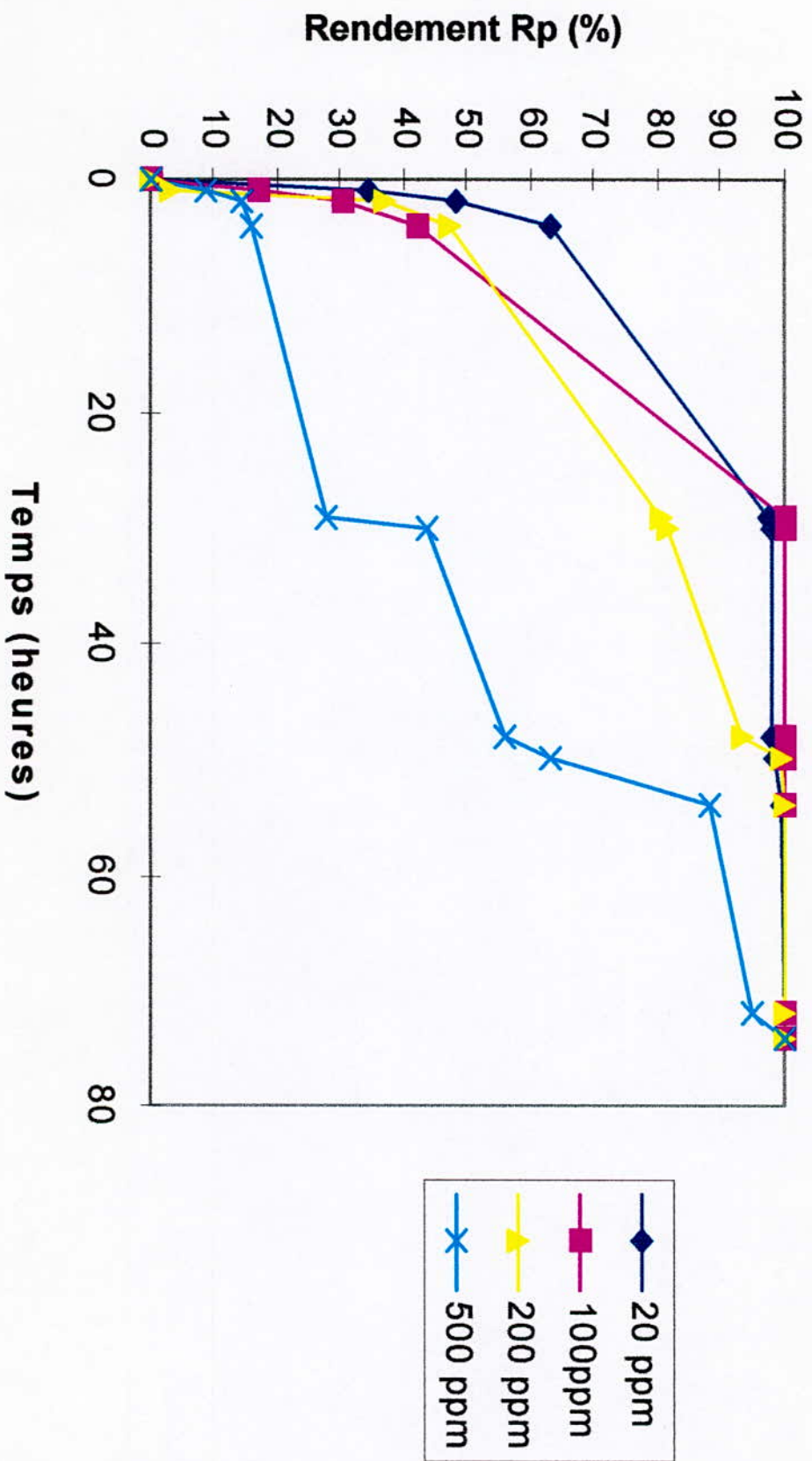
-Figure 14- Evolution de la concentration en MVS en fonction du temps



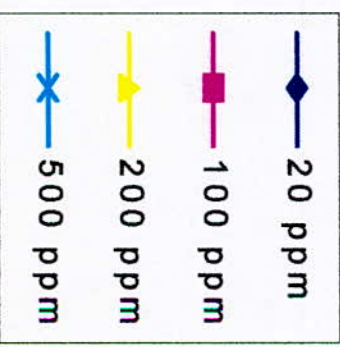
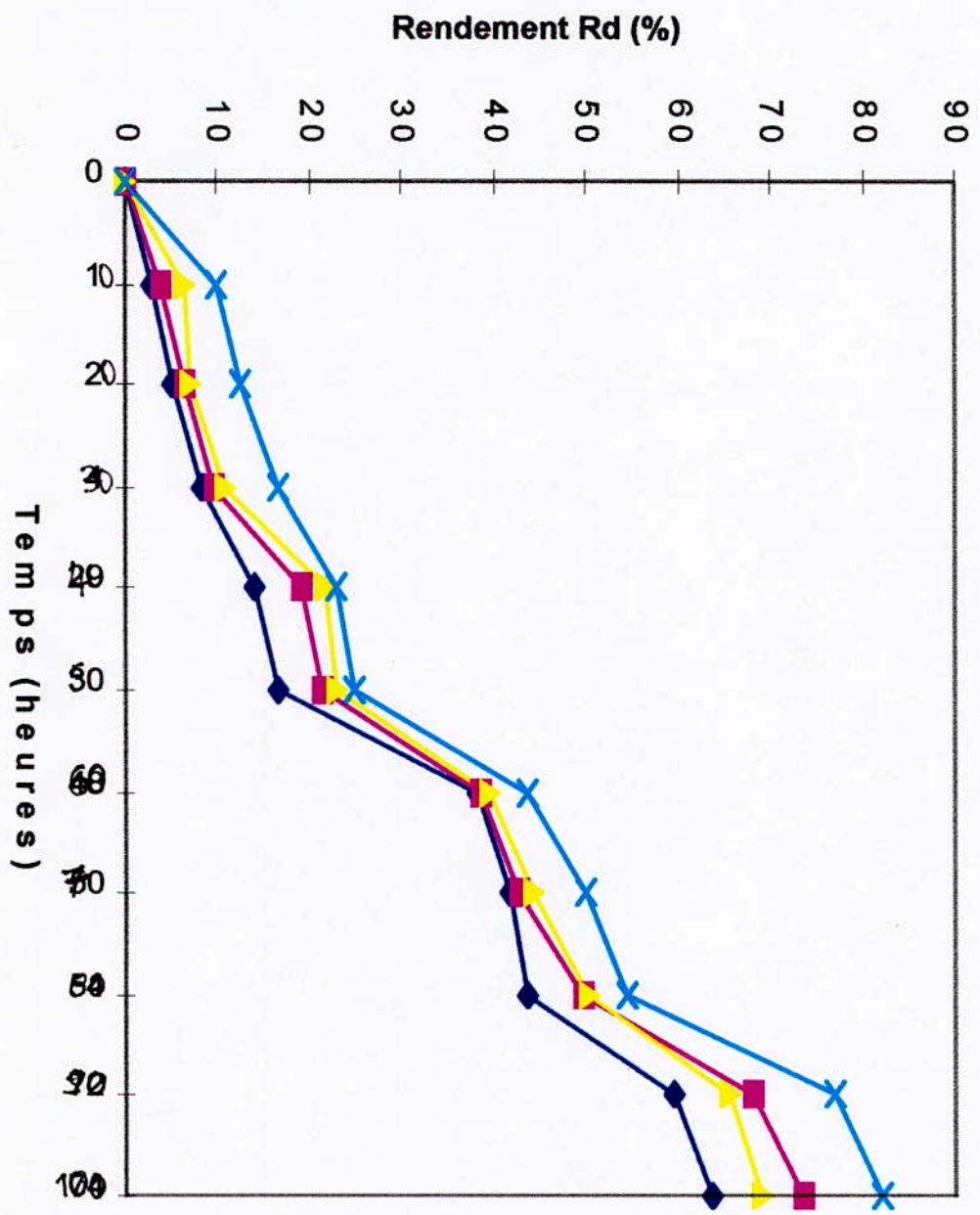
- Figure 15- Evolution de la concentration en phénol en fonction du temps



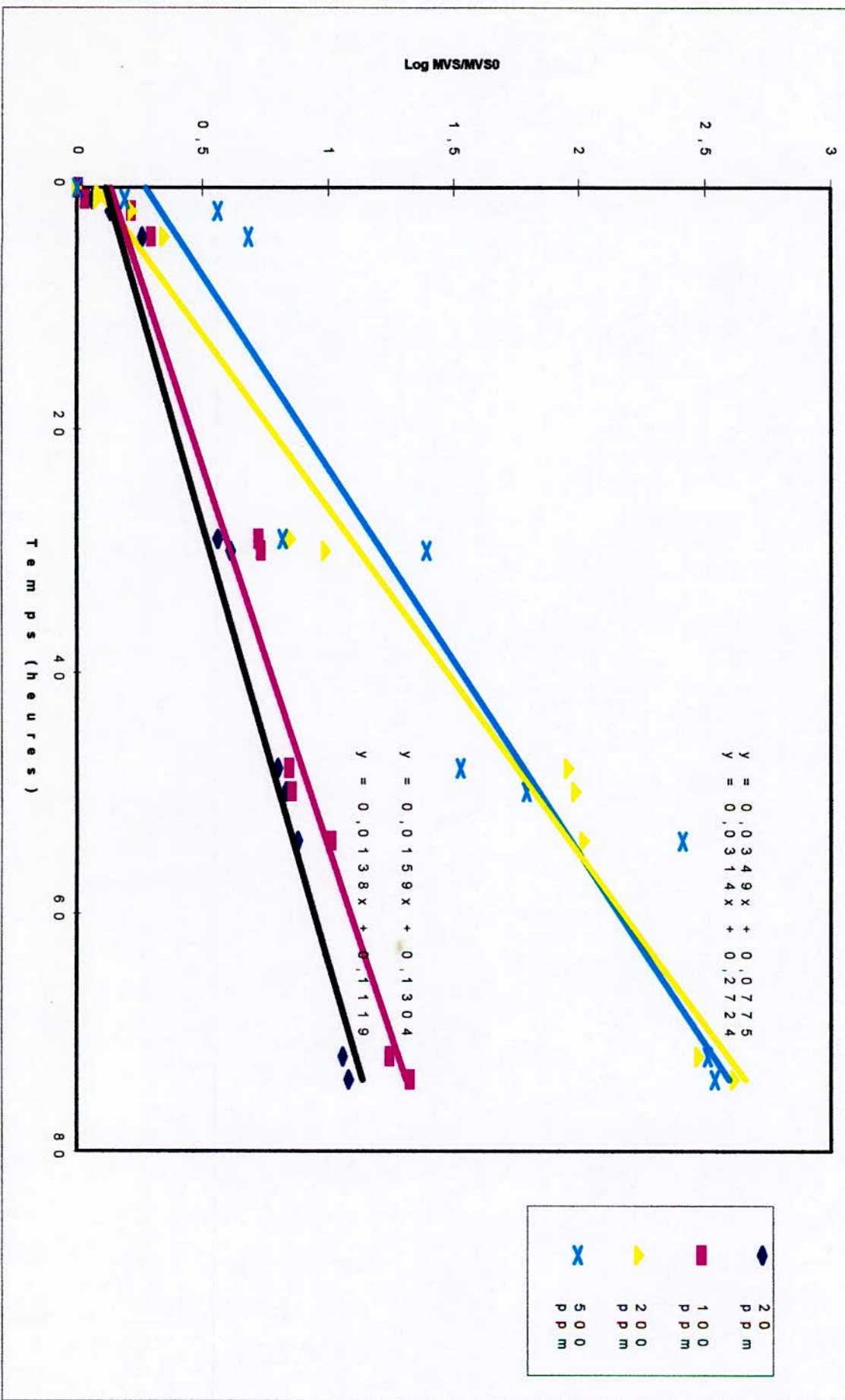
-Figure 16 - Evolution du rendement d'élimination du phénol Rp en fonction du temps



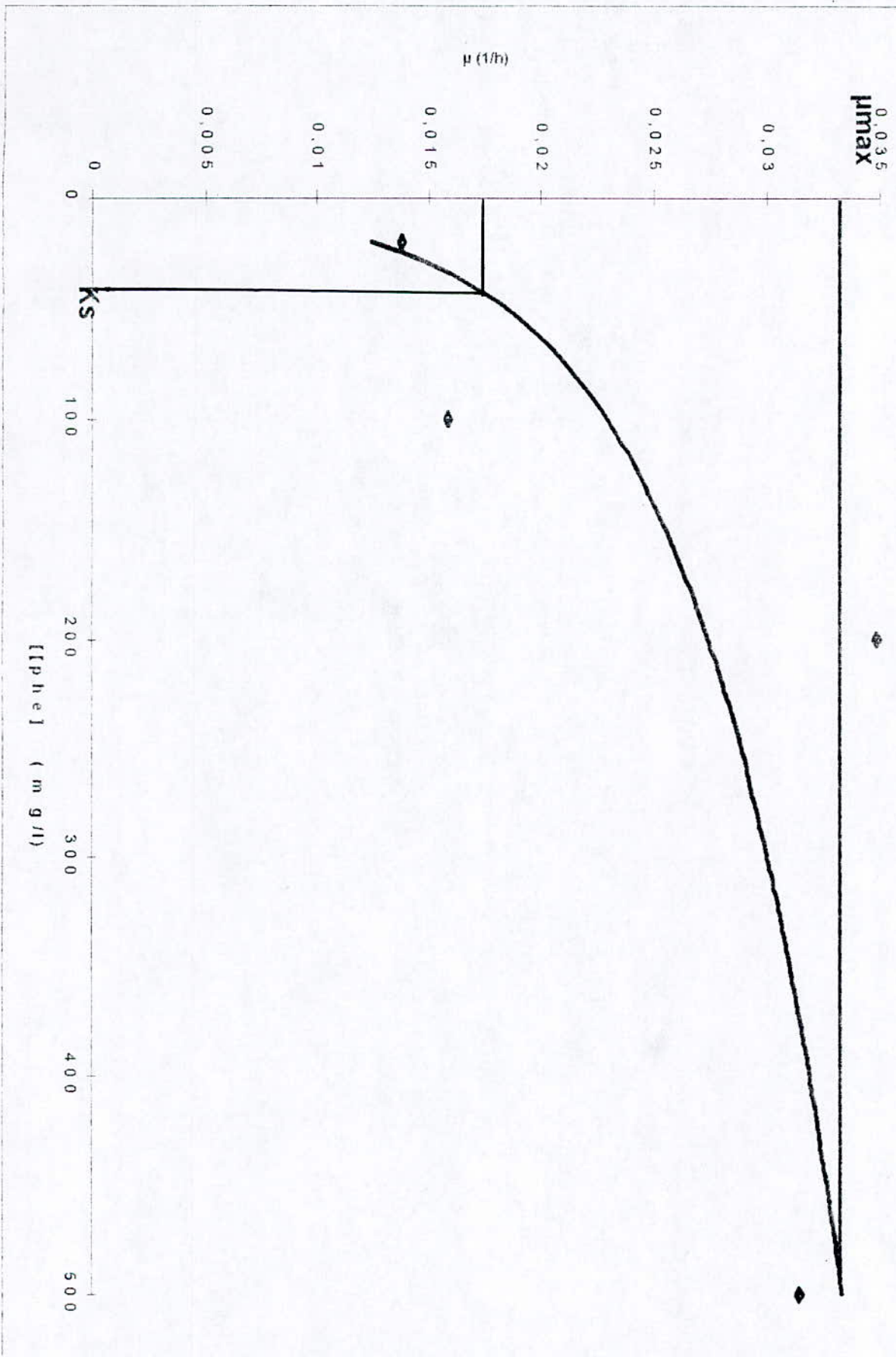
- Figure 17 - Evolution du rendement d'élimination de la DCO Rd en fonction du temps



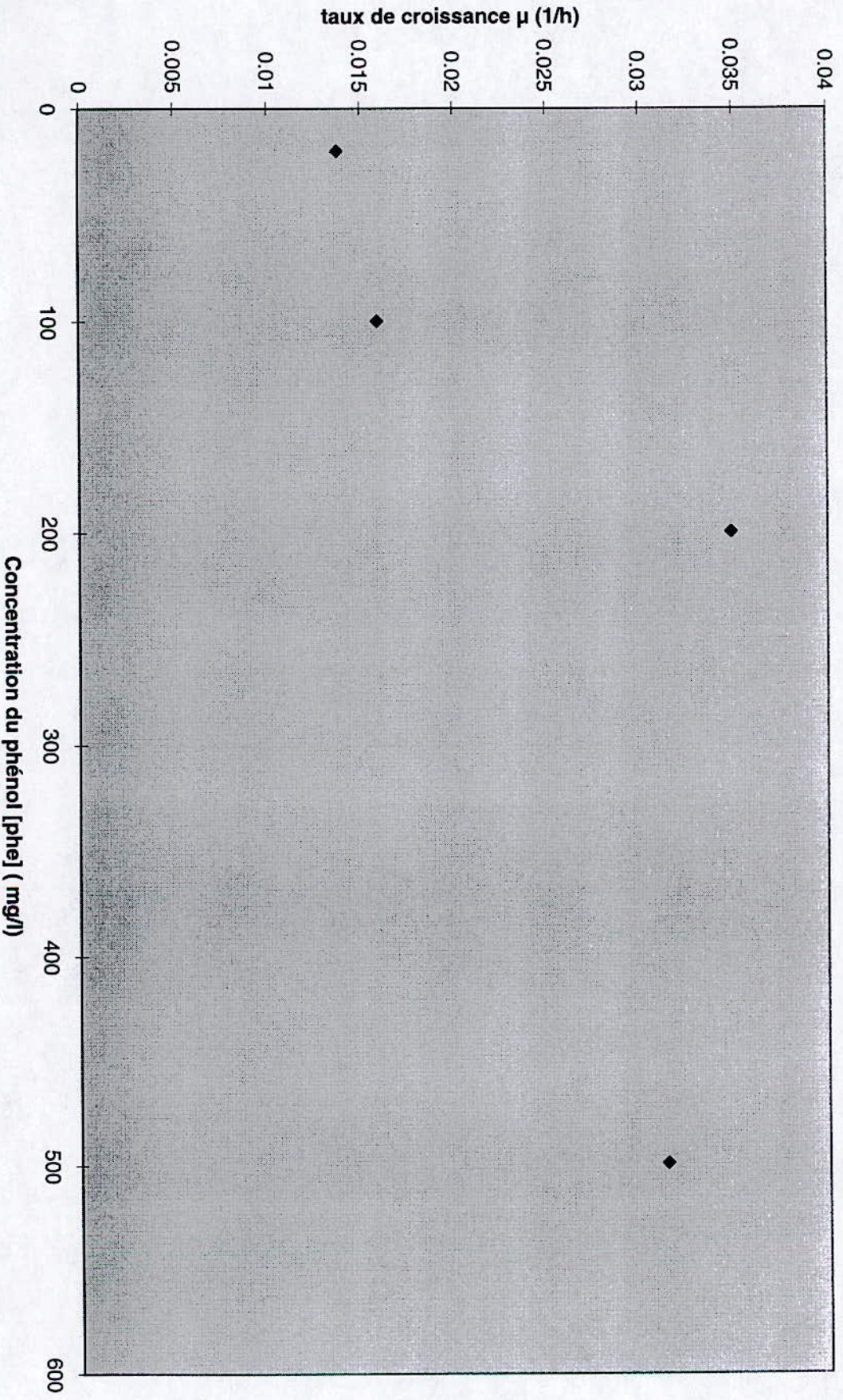
- Figure 18 - Détermination du taux de croissance maximal



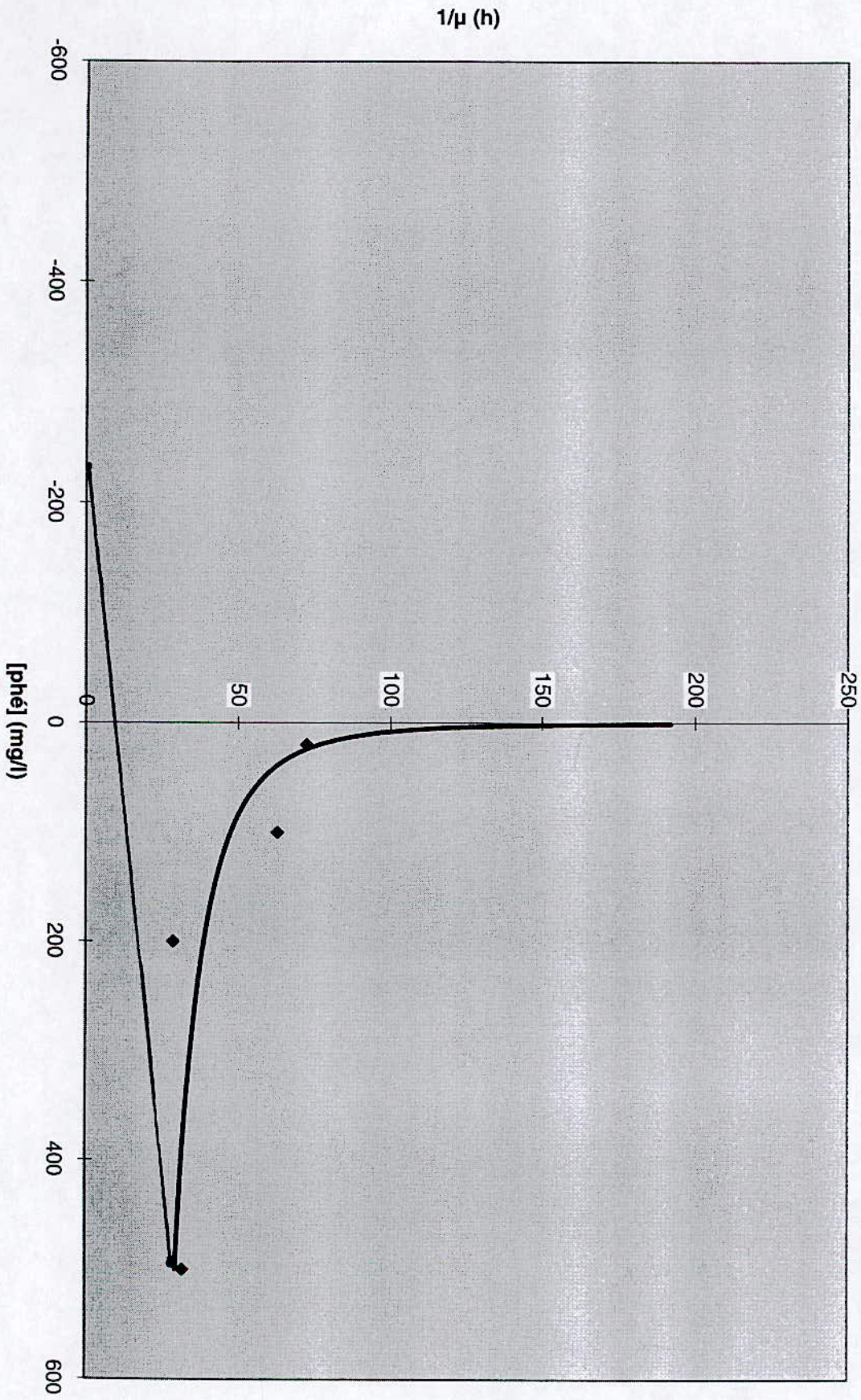
- Figure 19 - Détermination de K_{set} et μ_{max} ; Représentation graphique de MICHAELI



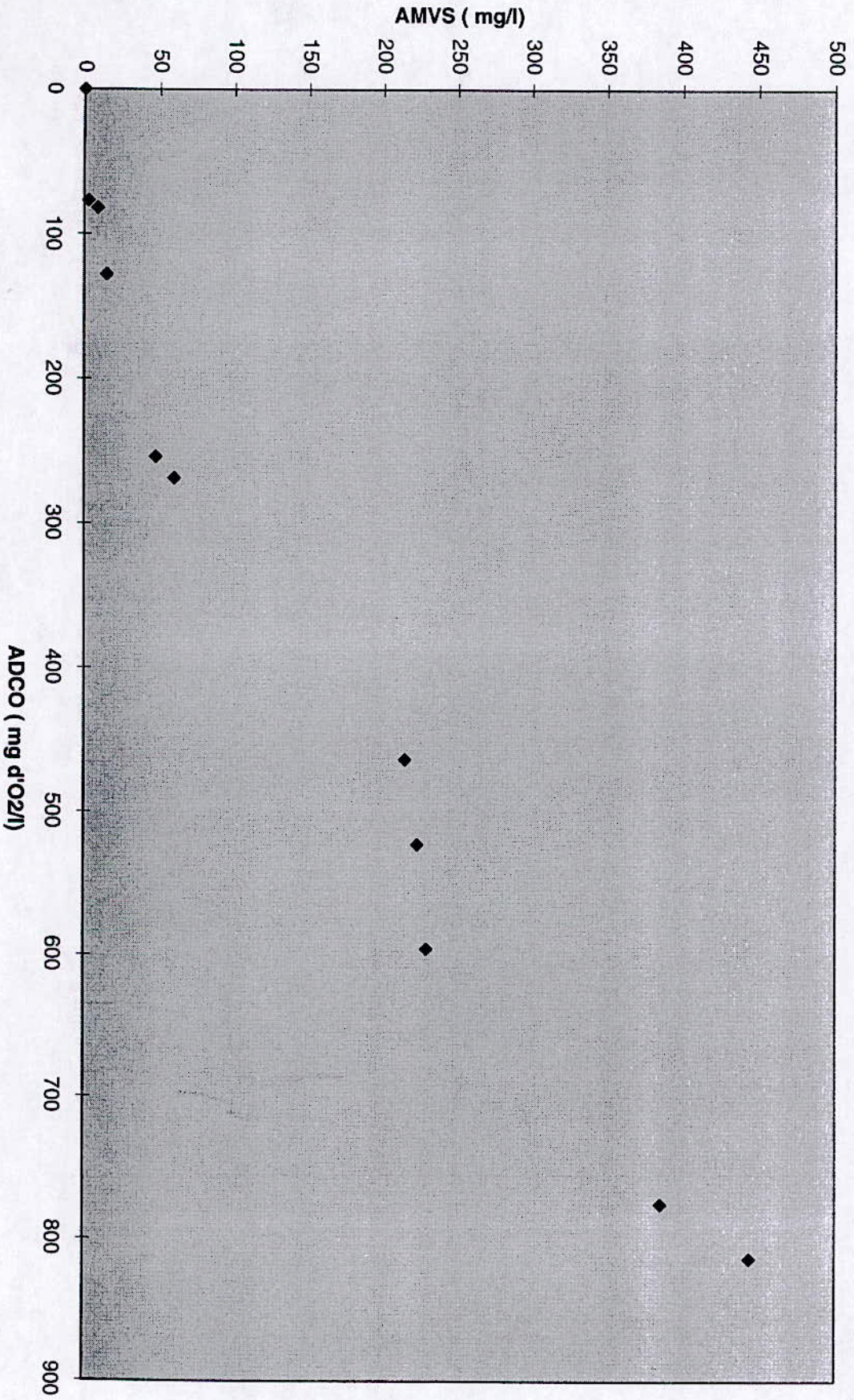
-FIGURE 19-1 - Influence de la concentration du phénol sur sa vitesse de dégradation.



- figure 20 - détermination de la constante d'inhibition K_i

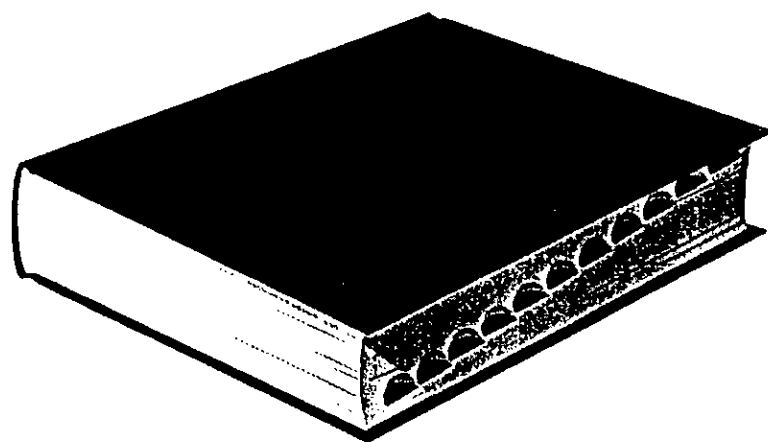


- FIGURE 21 - Evolution du taux de conversion Y pour le traitement biologique.



CHAPITRE

- V -



CHAPITRE V

ELIMINATION DU PHENOL PAR TRAITEMENT COMBINE

V.1.INTRODUCTION.

V.2.MATERIEL & METHODE.

V.3.RESULTATS & INTERPRETATIONS.

V.4.CONCLUSION.

V-1) INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous nous proposons de traiter le phénol par la combinaison des deux procédés :

- ☛ chimique ,par adsorption sur charbon actif
- ☛ biologique.

V-2) MATERIEL & METHODES :

a) DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

L'essai combiné en mode batch est effectué dans un erlen en verre de 3 litres contenant, la solution de phénol à 200 mg/l, 5 g de charbon actif en grains et 300 ml d'une biomasse produite de la même façon que pour le traitement biologique.

Le tout est soumis à une agitation faible.

b) PRELEVEMENTS ET ANALYSES :

Périodiquement, on prélève des échantillons dont le volume ne dépasse pas 5 ml afin de les analyser.

Nous avons analysé les paramètres suivants :

- ⌘ Le pH
- ⌘ La turbidité
- ⌘ La demande chimique en oxygène : DCO
- ⌘ La concentration en phénol
- ⌘ Le logarithme de l'absorbance Ln DO.

Les méthodes de dosage sont décrites en annexe 2.

V-3) RESULTATS ET INTERPRETATIONS :

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 18.

-TABLEAU 18-

Traitement combiné d'une eau chargée en phénol [phé] = 200 mg/l

TEMPS (heures)	pH	TURBI DITE (FTU)	DCO (mg d'O ₂ /l)	[phé] (mg/l)	LnDO	Rd(%)	Rp (%)
0	5.10	36	942	200	0.142	0.0	0
1	4.88	40	890	60	0.147	5.5	70
2	4.84	41	867	5.4	0.162	7.9	97.3
4	4.29	48	784	0.52	0.200	16.8	99.8
29	4.07	58	766	0.00	0.210	18.7	100
30	4.03	59	611	0.00	0.207	35.1	100
48	4.17	57	604	0.00	0.196	35.9	100
50	4.11	61	584	0.00	0.190	38.0	100
54	4.82	79	417	0.00	0.148	55.7	100
72	4.64	100	284	0.00	0.204	69.8	100
74	4.59	116	225	0.00	0.257	76.2	100

Les premières applications réalisées avec une combinaison des deux types de traitement (biologique & physique) font qu'après 4 heures de traitement la concentration en phénol est réduite de 100 % passant de 200 ppm à 0 ppm , alors qu'avec un traitement biologique simple le même résultat n'est obtenu qu'après une durée de traitement de 74 heures.

Les figures 22,23,24,25 et 26 montrent l'évolution du pH, de la turbidité , de la DCO; de la teneur en phénol et du trouble au cours du temps.

Le taux de croissance μ maxc des micro-organismes dans un tel dispositif était de 0.0214 h^{-1} (figure 29) ;cette valeur est légèrement inférieure à celle retrouvée durant le traitement biologique simple (à 200 ppm).

Ce qui nous amène à penser que l'abattement du temps requis pour l'élimination du phénol dans le procédé combiné est plutôt dû à l'effet synergique du phénomène d'adsorption et de biodégradation, en effet les molécules de phénol sont d'abord adsorbées sur charbon actif puis dégradées sous l'effet des micro-organismes.

Ce dispositif paraît compatible avec de fortes concentrations de phénol , et fournit un support aux bactéries à croissance lente un support sur lequel elles peuvent demeurer plus longtemps que dans d'autres systèmes.

De plus, les rendements d'élimination du phénol augmentent très rapidement (figure 27) alors que ceux de la DCO augmentent lentement au cours du temps (figure 28)

Nous avons calculé le taux de conversion Y_c pour le traitement combiné et qui est égal à 0.10 (figure 30) .

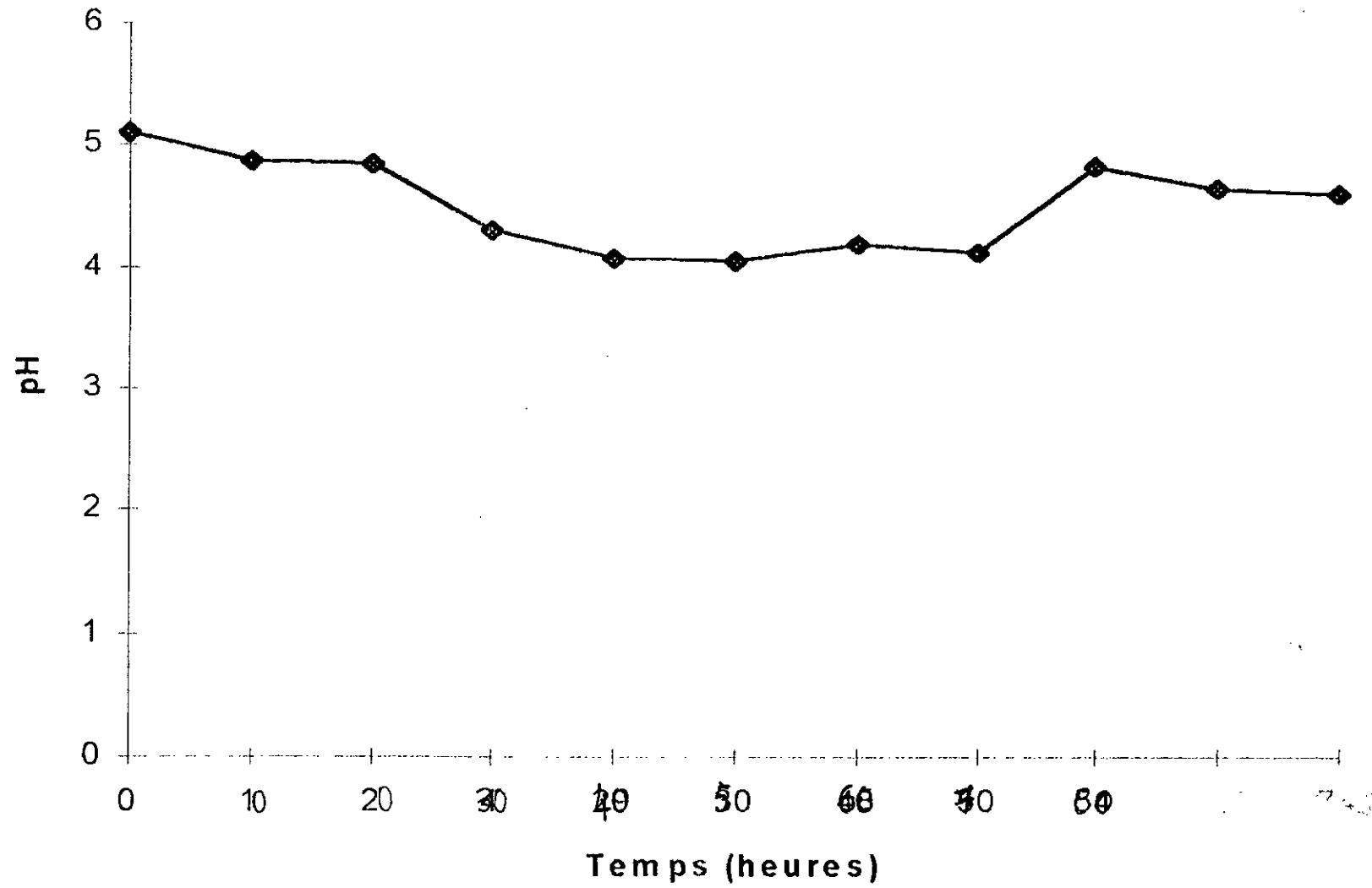
X

V-4) CONCLUSION :

Le couplage du traitement chimique et biologique donne des résultats inestimés quant à la rapidité d'action (histogrammes 1 & 2).

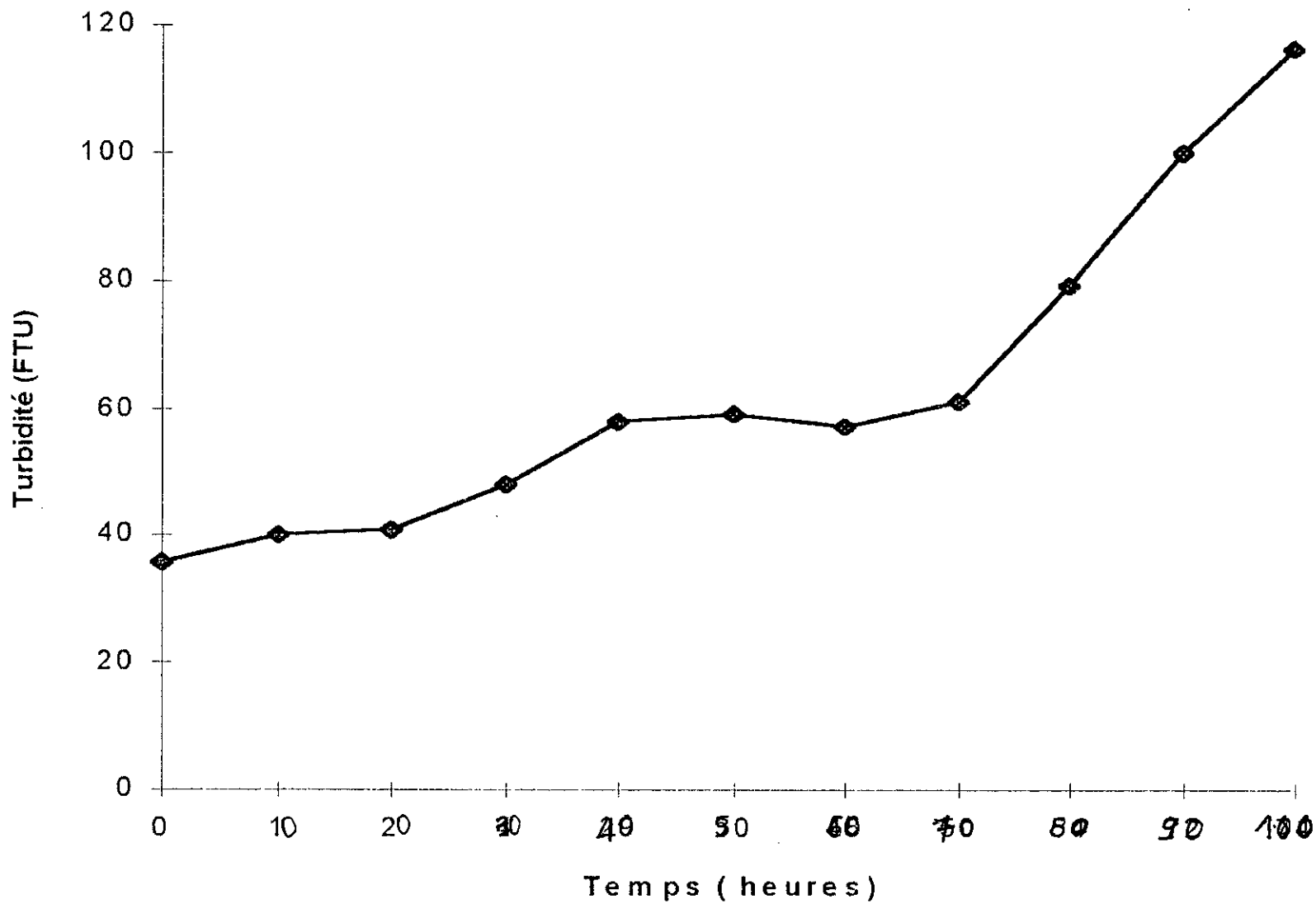
Ainsi, la combinaison entre les traitements chimiques et biologiques nous a permis d'effectuer une dépollution rapide (4 heures) et avec un excellent rendement.

-figure 22- variation du pH en fonction du temps

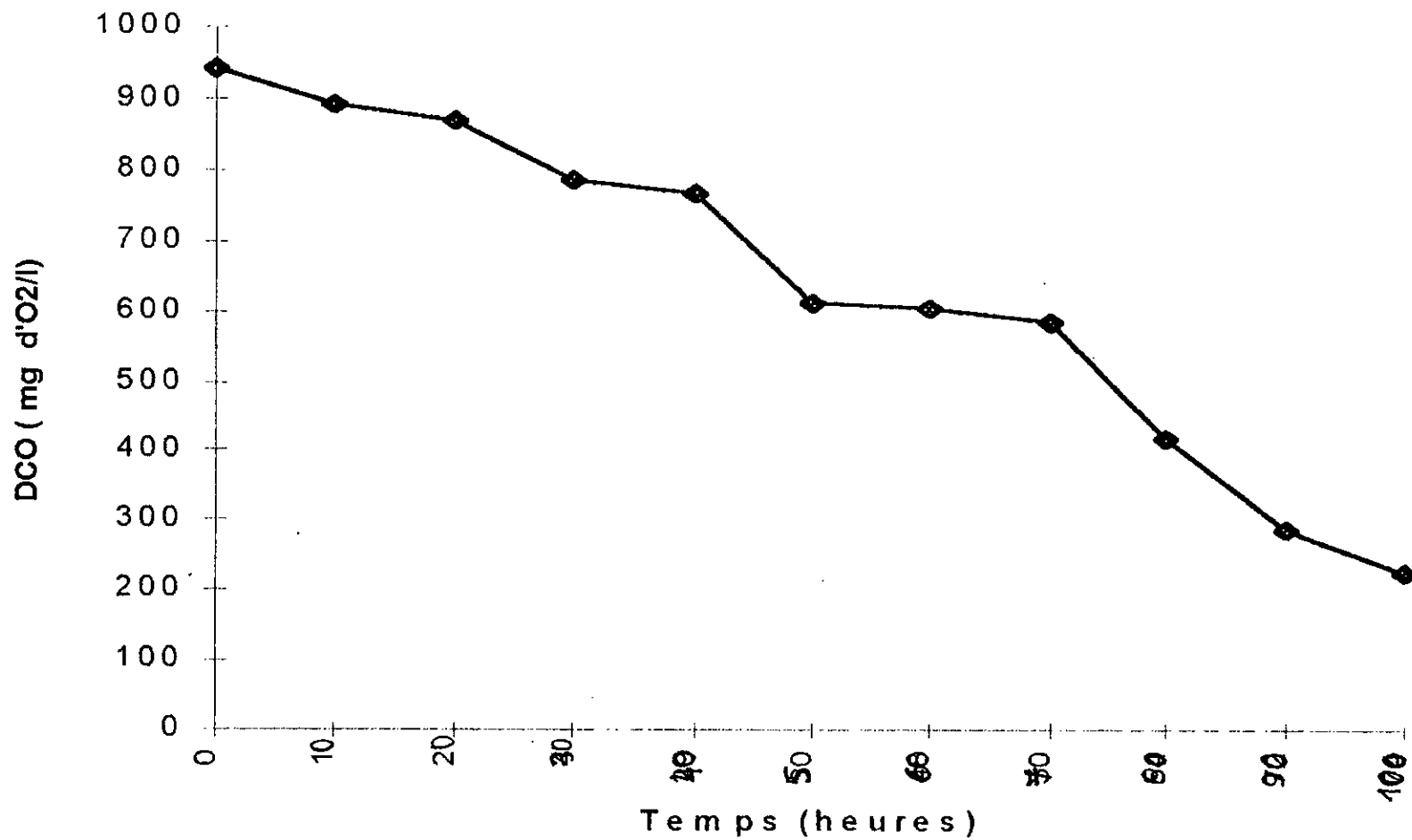


X

- Figure 23- Variation de la turbidité en fonction du temps

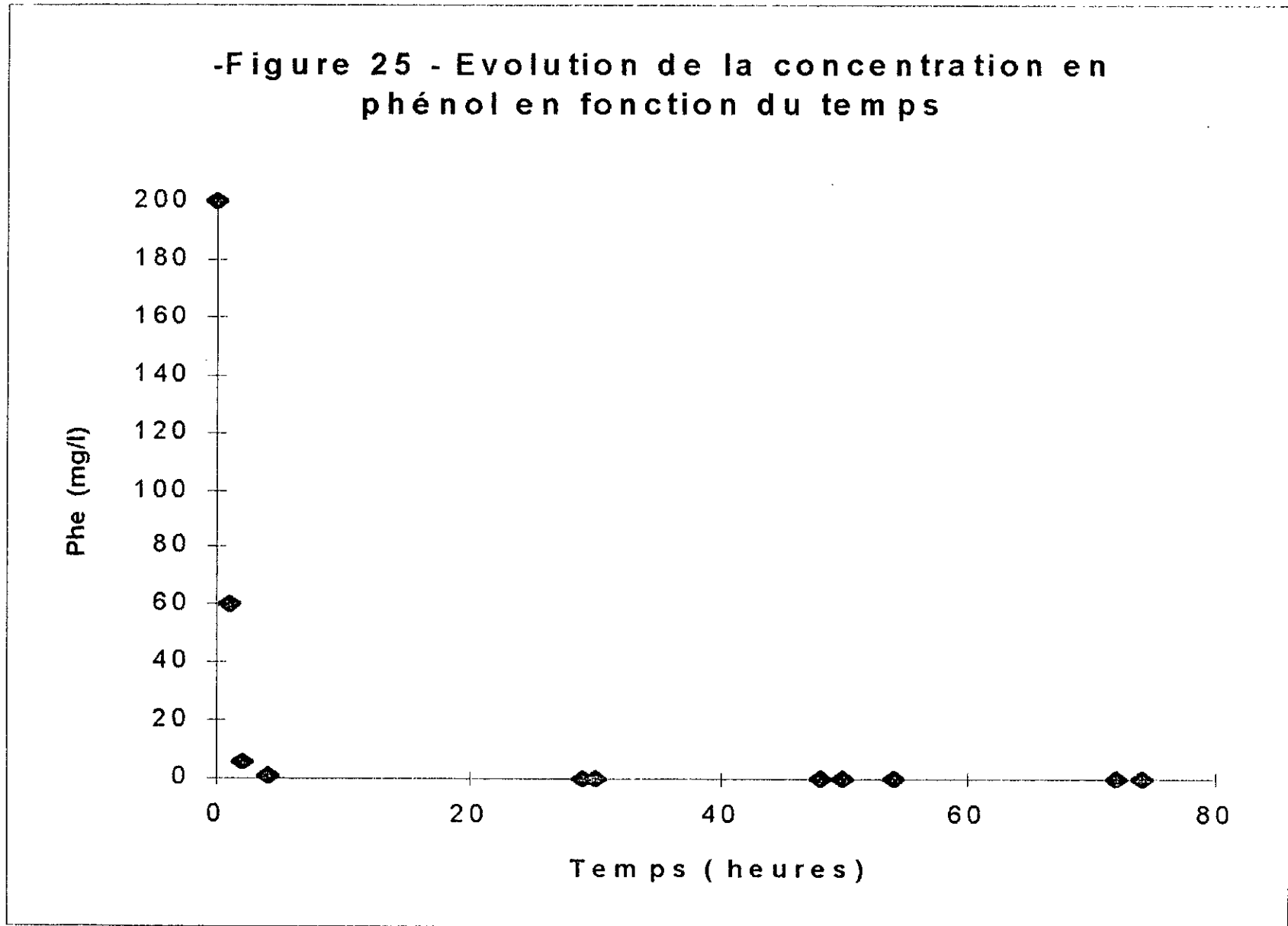


-figure 24- Evolution de la DCO en fonction du temps



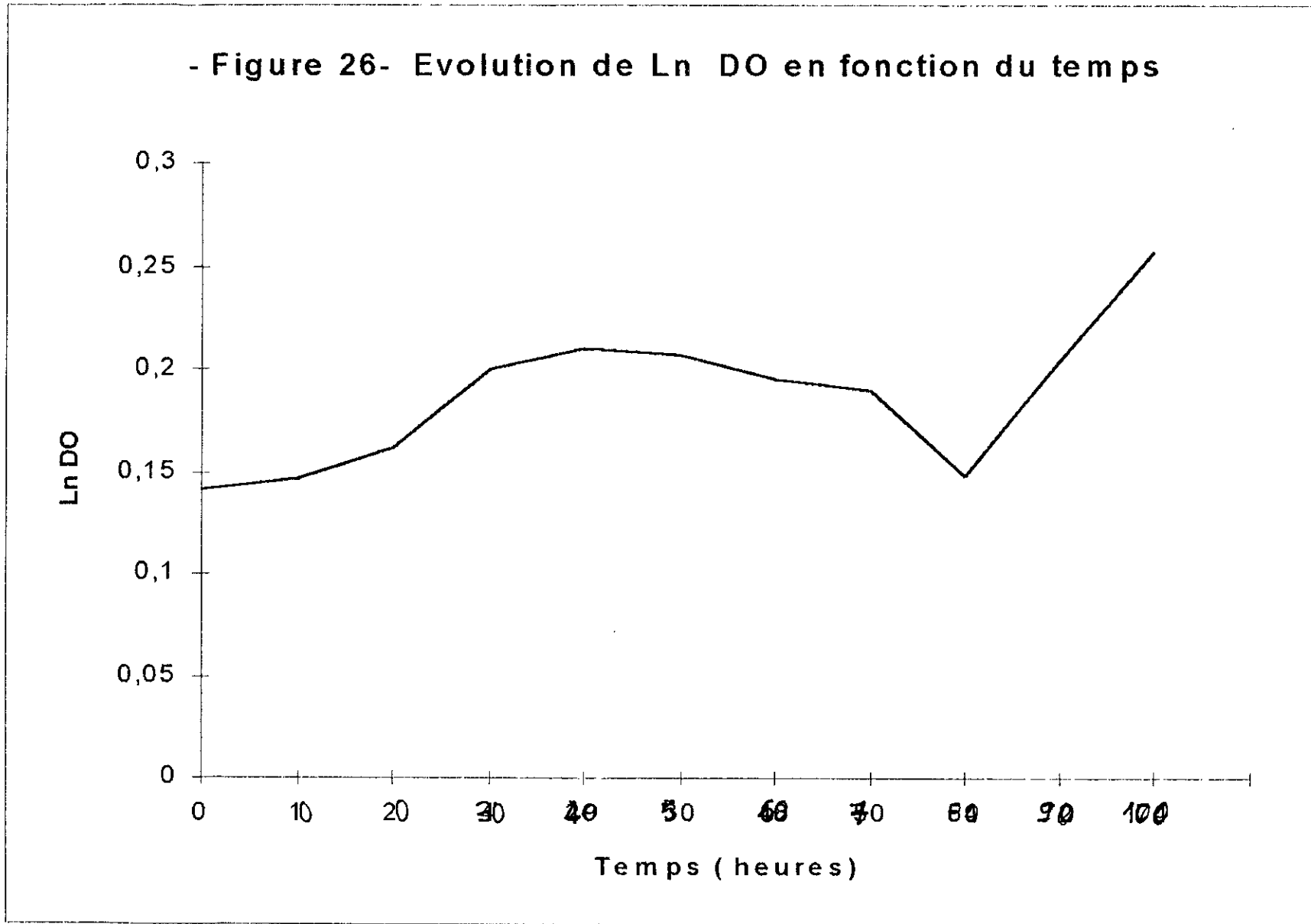
X

-Figure 25 - Evolution de la concentration en phénol en fonction du temps

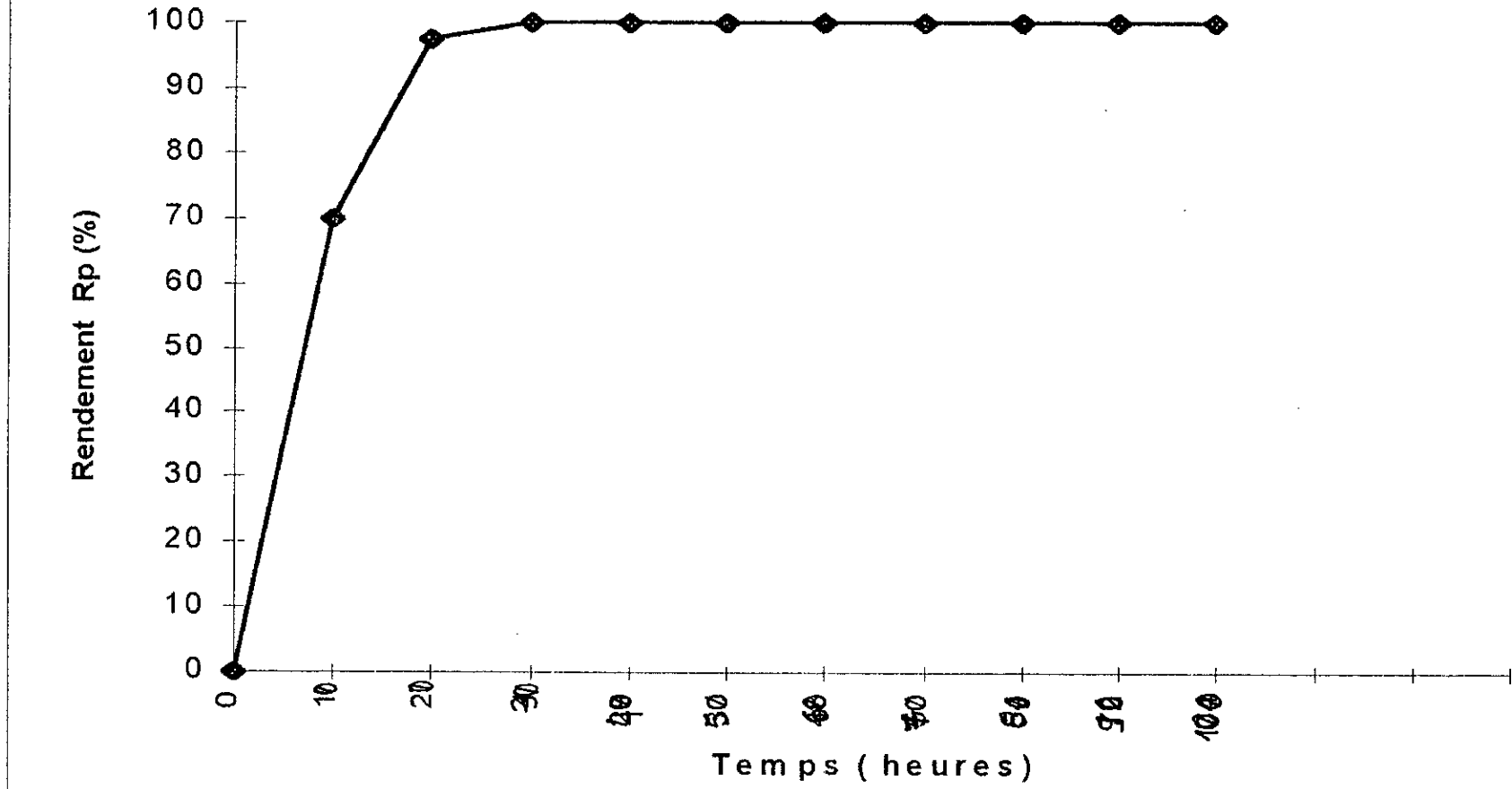


X

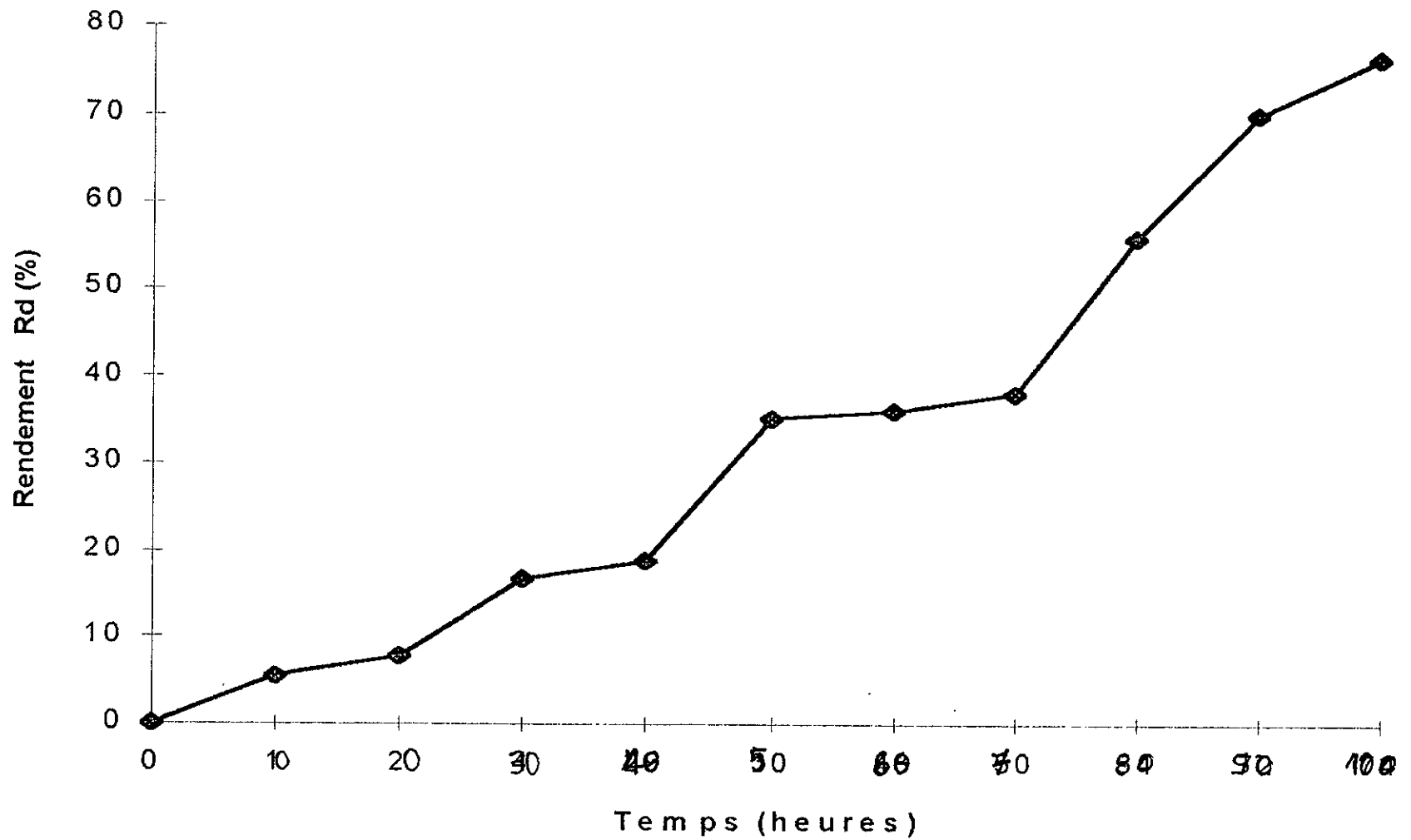
- Figure 26- Evolution de Ln DO en fonction du temps



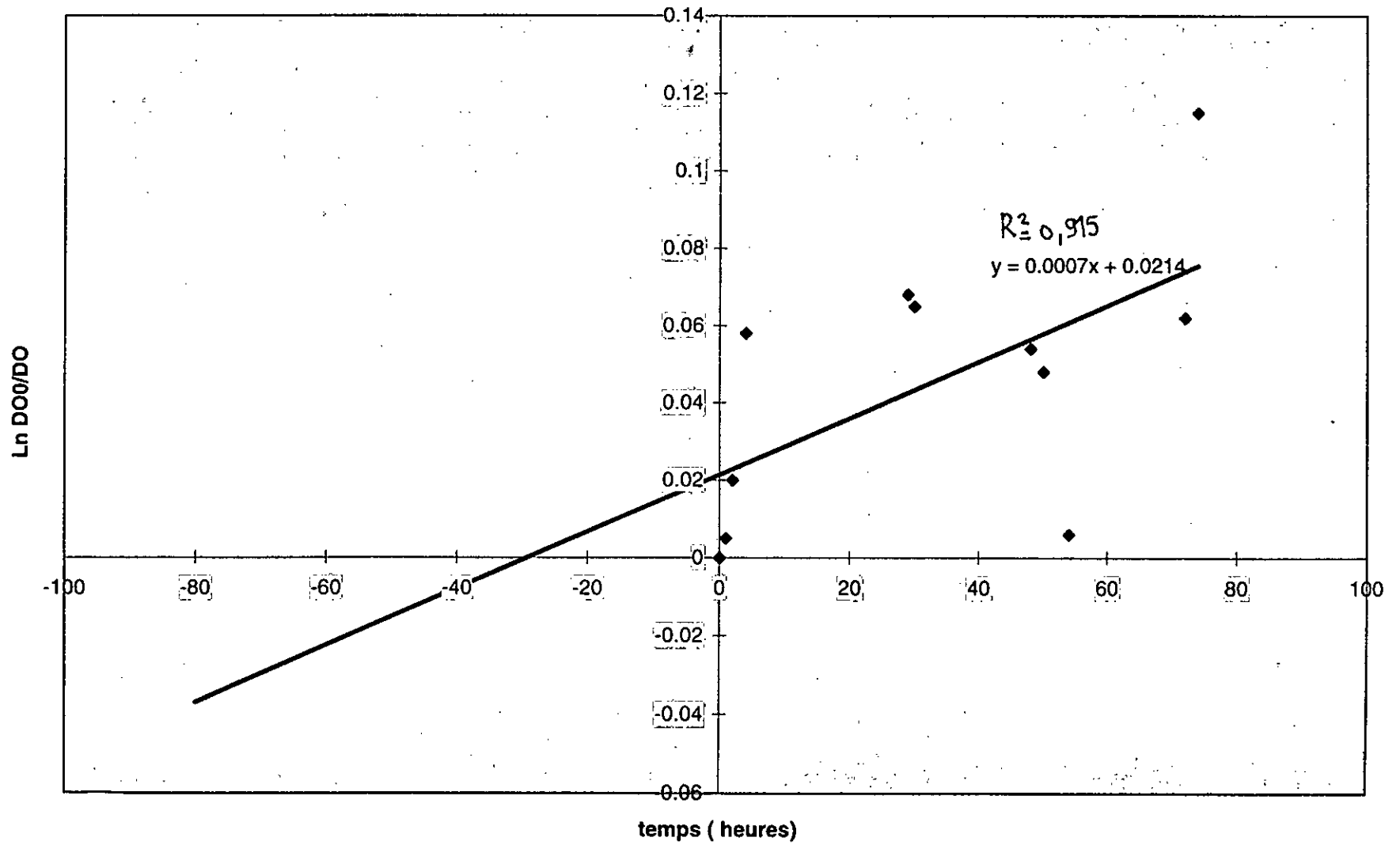
-Figure 27- Evolution du rendement d'élimination du phénol Rp en fonction du temps



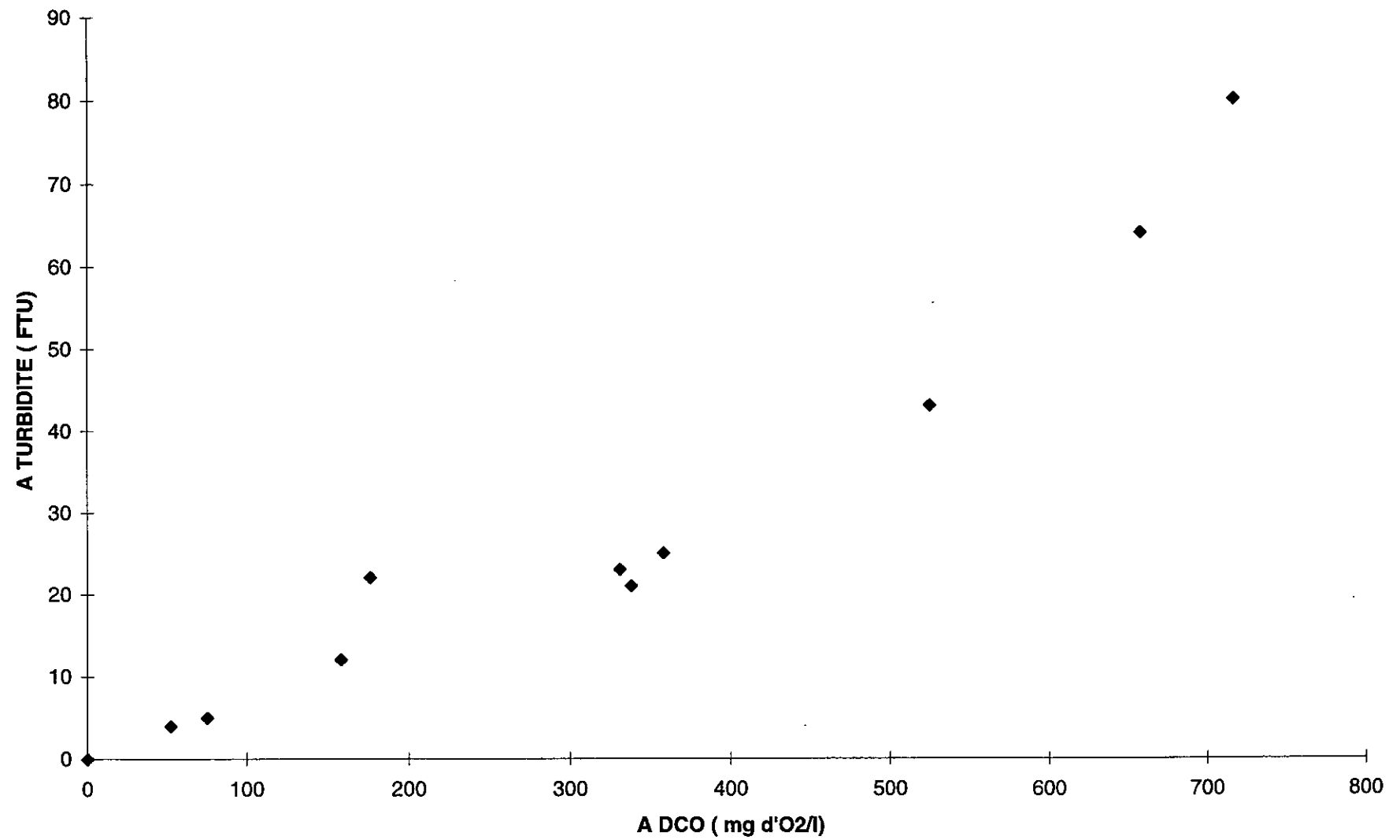
-Figure 28- Evolution du rendement d'élimination de la DCO en fonction du temps

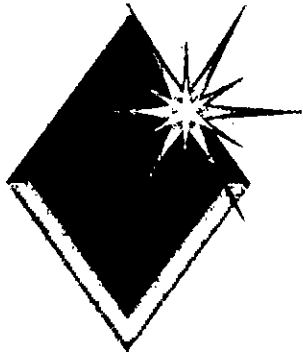


- FIGURE 29- Détermination de μ_{max} et K_{sc} .



- FIGURE 30- Evolution du taux de conversion Y_c pour le traitement combiné.





CONCLUSION
GENERALE

Notre travail a consisté à l'étude , de l'élimination du phénol par trois méthodes :

- **Une adsorption sur charbon actif;**
- **Une dégradation biologique;**
- **une combinaison entre les deux.**

L'étude du traitement physico-chimique, nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- **l'adsorption du phénol sur charbon actif en grains est du type I et qui est relative à une formation d'une couche monomoléculaire.**
- **Les constantes de l'équation de FREUNDLICH sont de l'ordre de : $n = 0.39$ et $K = 3.46$.**
- **Les constantes de la linéarisation de l'équation de LANGMUIR indiquent que : l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant est de l'ordre de 9 % et que sa capacité ultime est de 20.92 mg/g de charbon.**
- **Le pourcentage de rendement est important (plus de 90 %) après un temps de réaction de 24 heures.**

L'étude de la dégradation biologique du phénol nous a permis , quand à elle , de tirer ces conclusions :

- **le phénol peut être dégradé biologiquement, avec des rendements de dépollution très importants (plus de 95 %) et cela après un temps de contact de moins de 3 jours.**

- K
- **L'étude cinétique de dégradation biologique a permis de calculer les paramètres cinétiques suivants :**

$$\mu_{\max} = 0.034 \text{ h}^{-1}.$$

$$K_s = 40 \text{ mg/l.}$$

$$K_i = 250 \text{ mg/l.}$$

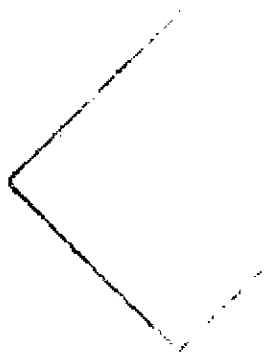
- **le taux de conversion Y est de l'ordre de 55 %.**
- **Le temps de génération varie de 26 à 48 heures.**

L'action combinée des deux traitements précédents nous a permis d'émettre les conclusions suivantes :

- **le phénol est éliminé complètement au bout de 4 heures de réaction.**
- **Le taux de conversion Yc est de l'ordre de 10 %.**
- **Le taux de croissance maximal $\mu_{\max c} = 0.0214 \text{ h}^{-1}$.**



BIBLIOGRAPHIE



BIBLIOGRAPHIE

- [1] Technique de l'ingénieur ,1997, J-2780-2043.
- [2] Institut National d'Hygiène & Sécurité: Revue Algérienne de Prévention N°9, 1976.
- [3] H.MOKRANE : Elimination du phénol par voies biologique & chimique , projet de fin d'études, génie de l'environnement, ENP 1993.
- [4] M.A.FARHI & C.A.MOREL CAVIGNEAUX : Phénol, fiche toxicologique, 1982.
- [5] F.MEINK : Les eaux résiduaires industrielles ; édition MASSON, PARIS ; 1997
- [6] J.RODIER : Analyse de l'eau ; 7^{ème} édition ; 1984.
- [7] F.FABRE & RENE TRUHAUT : Précis de Toxicologie ; tome 1 ; édition SEDES PARIS ; 1985.
- [8] J.P. DUGUET, B.DUSSERT, J.MALLEVIALE & F.FLESSINGER : Polymerization effects of ozone : applications of the removal of phenolic compounds from industrial wastewaters ; wat. sci. tech, vol 19, pp 919-930 ; 1987.
- [9] M.P.FEDORAK & E.S.HURDEY : Anaerobic treatment of phenolic coal conversion wastewater in semicontinuous cultures ; wat.res ; vol 20 ; N°1 ; pp 113-122 ; 1986.
- [10] C.YURTERI & M.D.GUROL : Evaluation of kinetic parameters for the ozonation of organic micropolluants ; wat.sci.tech ; vol 21 ; pp 465-476 ; 1989.
- [11] E.GILBERT : Biodegradability of ozonation products as a function of DOC elimination by example of substituted aromatic substances ; wat.res ; vol 21 ; N° 10 ; pp 1273-1278 ; 1987.
- [12] J.MASSCHELEIN : Ozone et ozonation des eaux ; 2^{ème} édition ; 1991.
- [13] A.P.DAVIS & C.P.HUANG : Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process ; wat.sci.tech ; vol 21 ; pp 445-464 ; 1989.
- [14] Y.T.WANG & J.L.CHAW : Methanogenic degradation of ozonation products of bioreactory or toxic aromatic compounds ; wat.res ; vol 24 ; N°2 ; pp 185-190 ; 1990.

[15] M.D.GUROL & R.VATISTAS : Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone + U.V radiation : a comparative study ; wat.res ; vol 21 ; N°8 ; pp 895-900 ; 1987.

[16] M.D.GUROL & R.VATISTAS : Photolytic ozonation of phenols ; wat.sci.tech ; vol 19 ; pp 1177-1180 ; 1987.

[17] R.HUGH -EISENHAUER : Oxidation of phenolic wastes ; journal.wat.pollut.control.fed ; vol 36 ; N°9 ; pp 1116-1128 ; 1964.

[18] S.HASSAN, J.G.SUBLETTE & A.MAULE : Porphyrin-catalysed degradation of chlorinated phenols and nitro-substituted toluenes ; journal of biotechnology ; N°24 ; pp 195-201 ; 1992.

[19] C.CHITOUR : Physico-chimie des surfaces ; volume II ; édition O.P.U ; 1992.

[20] F.EDELINE : L'épuration physico-chimique des eaux ; théorie et technologie ; 2^{ème} édition ; 1993.

[21] C.OUAHAS : Chimie organique ; pp 293-304 ; 1982.

[22] Activated Carbon Division CECA.inc ; Backwash Technical Information ; 1998.

[23] B.FERRON : Bactériologie médicale ; 10^{ème} édition ; 1979.

[24] A.J.DRAPEAU & S.JANKOVIC : Manuel de microbiologie de l'Environnement ; O.M.S ; GENEVE 1977 ; pp 191-195.

[25] H.ROQUES : Fondements théoriques du traitement biologique des eaux ; 2^{ème} édition ; tome 1 ; 1980.

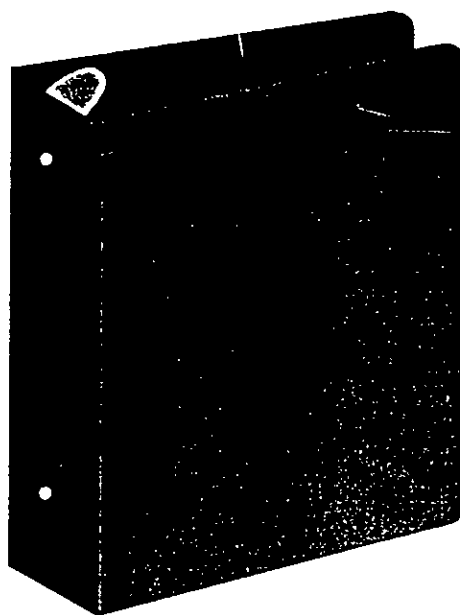
[26] W.ARBAC & S.MARK.KENNEDY : Activated sludge to a phenol transient ; journal.wat.pollut.control.fed ; vol 61 ; N°4 ; pp 476-480 ; 1989.

[27] M.J.HOBSEN & N.F.MILLIS : Chemostat studies of a mixed culture growing on phenolics ; journal.wat.pollut.control.fed ; vol 62 ; N°5 ; pp 684-691 ; 1990.

[28] A.F.ROZISH & A.F.J.R.GAUDY : Reponse of phenol acclimated activated sludge process to quantitative shock loading ; journal.wat.pollut.control.fed ; vol 57 ; N°7 ; pp 795-803 ; 1985.

[29] M.REBHUM & N.GALIL : Inhibition by hazardous compounds integrated oil refinery ; journal.wat.pollut.control.fed ; vol 60 ; N°11 ; pp 1953-1959 ; 1988.

ANNEXE



ANNEXE

- 1 -



ANNEXE 1

LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHARBON ACTIF

a) L'HUMIDITE :

Le charbon actif de masse M_0 est mis à l'étuve à 105°C pendant une heure, soit M_1 la masse de notre adsorbant après le séchage .

L'humidité est calculée par la relation suivante :

$$H = (M_0 - M_1) / M_1 \quad (\%)$$

avec :

M_0 : masse de l'adsorbant avant séchage, en g ;

M_1 : masse de l'adsorbant après séchage, en g.

b) CENDRES :

On prend l'échantillon utilisé pour l'humidité, mais on le fait sécher à 550°C pendant une heure. On fait sortir le creuset du four qu'on refroidit dans un dessiccateur pendant 15 minutes et on pèse le creuset .

La valeur des cendres est donnée par :

$$C = (M_0 - M_2) / M_0 \quad (\%)$$

où : M_0 : masse de l'adsorbant avant séchage, en g ;

M_2 : masse de l'adsorbant après séchage à 550°C , en g.

c) LA DENSITE REELLE :

On met une petite quantité du charbon dans un pycnomètre taré qu'on remplit ensuite de méthanol, ce dernier a la propriété de ne pas mouiller le charbon actif .

On ajoute ensuite la quantité de méthanol nécessaire pour remplir le pycnomètre qu'on pèse.

La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet d'accéder au poids du charbon actif utilisé et connaissant le volume du pycnomètre, on déduit la densité.

Soit :

M1 : masse du produit à analyser, en g ;

M2 : poids du méthanol à ajouter à l'échantillon M1 pour remplir le pycnomètre ;

M3 : poids du méthanol remplissant le pycnomètre ;

d : densité du méthanol, $d=0,792 \text{ g/cm}^3$.

La densité réelle de notre échantillon est donnée par :

$$d_r = (M1.d) / (M3-M2)$$

d) LA DENSITE APPARENTE :

On pèse 1 gramme de charbon qu'on verse dans un bêcher et qu'on mouille avec de l'eau distillée.

On chasse l'air présent dans les grains en faisant bouillir et en agitant pendant 5 minutes.

Après refroidissement, on enlève l'eau, puis on pèse le matériau mouillé soit P.

On l'introduit ensuite dans une éprouvette de 5ml contenant 2 ml d'eau. Soit V le volume lu sur l'éprouvette.

La densité apparente est donnée par :

$$d_{app} = 1 / (V-P-1)$$

e) LE VOLUME POREUX TOTAL :

Le volume poreux total est déterminé à partir de la densité apparente du solide adsorbant et de la densité réelle de la phase constitutive de l'adsorbant par :

$$V.P.T = (1/ d_{app}) - (1/d_r) \quad (\text{cm}^3/\text{g})$$

f) LA POROSITE :

La porosité est définie comme étant le rapport du volume du vide (V1) sur le volume total (VT) .

Pour la mesure de la porosité (§), on utilise une éprouvette de 10 ml qu'on remplit jusqu'à un volume de 2 ml.

Soit alors une masse totale M1.

On ajoute du méthanol jusqu'à un volume de 4 ml , soit alors la masse M2.

La porosité se calcule par la relation suivante :

$$\xi = V1/VT = (((M2-M1)/d)-V2)/VT$$

$V_T = 4$ ml,

$V_2 = (4-2)$ ml,

0,792

j) INDICE D'IODE :

On pèse 0,2 gramme de charbon, puis on verse sur celui-ci 20 ml d'iode (0,1N), on laisse en contact 4 minutes en agitant fréquemment.

On filtre sur papier filtre puis on prélève 10 ml du filtrat qu'on titre avec du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1N) jusqu'à décoloration.

Soit A le nombre de thiosulfate utilisé.

L'indice d'iode est donné par la relation :

$$I = (20 - A) \cdot 12,7$$

exprimé en gramme d'iode par 100g de charbon ou en %.

L'indice d'iode mesure la non saturation des acides gras des huiles végétales . L'iode se fixe sur les doubles liaisons . Le nombre obtenu après calculs , est quantité de milligrammes d'iode fixé sur un gramme du produit essayé . Il mesure la capacité d'adsorption pour les particules de diamètre $< 40\text{\AA}$.

h) LA SURFACE SPECIFIQUE :

La mesure de la surface spécifique de notre adsorbant a été réalisée sur un appareil appelé B.E.T à L'E N I T A.

i) Le diamètre moyen, le coefficient d'uniformité et la densité des particules ont été réalisés par le granulomètre LASER au service préparation géologique au sein du CRD/ SH.

Quand le coefficient d'uniformité est compris entre 1 et 2 , ceci veut dire que notre charbon actif est homogène.

ANNEXE

- 2 -



ANNEXE 2

DOSAGE DU PHENOL [6]

PRINCIPE :

En milieu alcalin (pH=9,4 environ) et après extraction à l'éther, le phénol et ses homologues immédiatement supérieurs (crésols- naphtols) donnent avec la 2,6-dibromoquinone- chloroïmide des indophénols susceptibles d'une évaluation colorimétrique.

REACTIFS :

- Alcool à 90°
- Ether éthylique
- Sulfate de cuivre (Cu SO₄, 5H₂O)
- Solution d'hydroxyde de sodium, 1N.
- Solution d'acide chlorhydrique.
- Solution tampon.

Borate de sodium ;	10g,
Solution d'hydroxyde de sodium,	1N ; 30 ml ;
Eau distillée	q.s.p 500 ml
-Solution concentrée d'indicateur coloré,	
2,6-Dibromoquinone-chloroïmide	200 mg
Alcool à 90°	50 ml

Cette solution ne se conserve qu'une semaine seulement au réfrigérateur.

-Solution diluée d'indicateur coloré (à préparer extemporanément au plus dix minutes avant l'emploi).

Solution concentrée d'indicateur	1 ml
Alcool à 90°	q.s.p 20 ml.

-Solution mère étalon de phénol à 1 g/l ;

Phénol pur	1g ;
Eau distillée	q.s.p 1000 ml ;

-Solution fille étalon de phénol à 2 mg/l.

Solution mère	2 mg ;
Eau distillée	q.s.p 1000 ml.

On effectue la lecture au spectromètre deux heures après l'addition du dernier réactif à la longueur d'onde de 625 nm sur un appareil de type PERKIN ELMER Lambda 2.

Tableau 19 : Composition des eaux résiduaires de la raffinerie de BARAKI

pH	8.4
MES	58 mg/l
DCO	900 mg/l
PHENOLS	48 mg/l
HYDROCARBURES	60 mg/l
DETERGENTS	30.2 mg/l

- Eteindre le réacteur. Attendre environ 20 minutes le refroidissement des tubes à 120°C au dessous.
- Retourner chaque tube plusieurs fois pendant qu'il est encore chaud. Placer les tubes sur un portoir. Attendre que les tubes soient refroidis.

Lecture par colorimétrie:

Pour la gamme de 0 - 150:

- Entrer le numéro de programme mémorisé pour la demande chimique en oxygène (DCO), faible. Presser : **430 READ / ENTER**. L'affichage indique : **REGLER nm à 420**.
- Tourner le bouton de réglage de longueur d'onde jusqu'à ce que l'affichage indique : **420 nm**.
- Presser : **READ / ENTER**. L'affichage indique : **mg / l DCO L**.
- Placer l'adaptateur de tube DCO dans le puits de mesure avec la marque vers la droite.
- Essuyer l'extérieur du tube d'essai à blanc avec un tissu propre.
- Placer le blanc dans l'adaptateur avec le logo HACH dirigé vers l'opérateur. Placer le couvercle de l'adaptateur.
- Presser : **ZERO**. L'affichage indique : **ATTENDRE**. puis **0 mg / l DCO L**.
- Essuyer l'extérieur d'un tube d'échantillon avec un tissu propre.
- Placer le tube d'adaptateur avec le logo HACH dirigé vers l'opérateur. Placer le couvercle sur l'adaptateur.
- Presser : **READ / ENTER**. L'affichage indique : **ATTENDRE**. puis le résultat en mg / l de DCO s'affiche.

Pour la gamme de 0 - 1500:

- Entrer le numéro de programme mémorisé pour la demande chimique en oxygène (DCO), faible. Presser : **435 READ / ENTER**. L'affichage indique : **REGLER nm à 620**.
 - Tourner le bouton de réglage de longueur d'onde jusqu'à ce que l'affichage indique : **620 nm**.
 - Presser **READ / ENTER**. L'affichage indique : **mg / l DCO H**.
 - Placer l'adaptateur de tube DCO dans le puits de mesure avec la marque vers la droite.
 - Essuyer l'extérieur de tube d'essai à blanc avec un tissu propre.
 - Placer le blanc dans l'adaptateur avec le logo HACH dirigé vers l'opérateur. Placer le couvercle de l'adaptateur.
 - Presser : **ZERO**. L'affichage indique : **ATTENDRE**. Puis **0 mg / l DCO H**.
 - Essuyer l'extérieur du tube d'échantillon avec un tissu propre.
 - Placer le tube dans l'adaptateur avec le logo HACH dirigé vers l'opérateur. Placer le couvercle sur l'adaptateur.
 - Presser : **READ / ENTER**. L'affichage indique : **ATTENDRE**. Puis le résultat en mg / l de DCO s'affiche .
-

DETERMINATION DE LA TURBIDITE PAR ABSORPTION:

Référence: Méthode HACH adaptée de FXPCA Methods For Chemical Analysis Of Water and Wastes, 275 (1969)

Réactifs:

- Néant.

Appareillages:

- Cellules en verre de 25 ml de capacité.
- Spectrophotomètre de type DR 2000.

Mode opératoire:

- Mettre en marche le DR 2000 en appuyant sur la touche POWER.
- Introduire le numéro de programme mémorisé pour la turbidité; Presser : **750 READ / ENTER**, l'affichage indique : **REGLER nm à 450**, tourner le bouton de réglage des longueurs d'ondes jusqu'à ce que l'affichage indique : **450 nm**.
- Presser : **READ / ENTER**, l'affichage indique : **FTU TURBIDITE**.
- Remplir une cellule avec 25 ml d'eau désionisée; Placer le blanc dans le puits de mesure; Fermer le capot.
- Presser : **ZERO**, l'affichage indique : **ATTENDRE puis 0 FTU TURBIDITE**.
- Verser 25 ml d'eau à analyser dans la seconde cellule et placer là dans le puits de mesure; Fermer le capot.
- Presser : **READ / ENTER**, l'affichage indique **ATTENDRE** puis le résultats en unités formazine de turbidité (FTU) s'affiche.

MESURE DU pH PAR METHODE ELECTROMETRIQUE:

Référence: NF T 90 008

Réactifs:

- Néant.

Appareillages:

- Electrode de verre: A l'intérieur se trouve l'électrode formant le relais (calomel - KCL) La partie utile de l'électrode de verre est formée par une ampoule sphérique de 1cm de diamètre.
- Dispositif potentiométrique: Spécialement conçu pour la mesure du pH, alimenté en courant continu constant.
- Pipette de précision de 50 ml de volume.
- Agitateur magnétique.

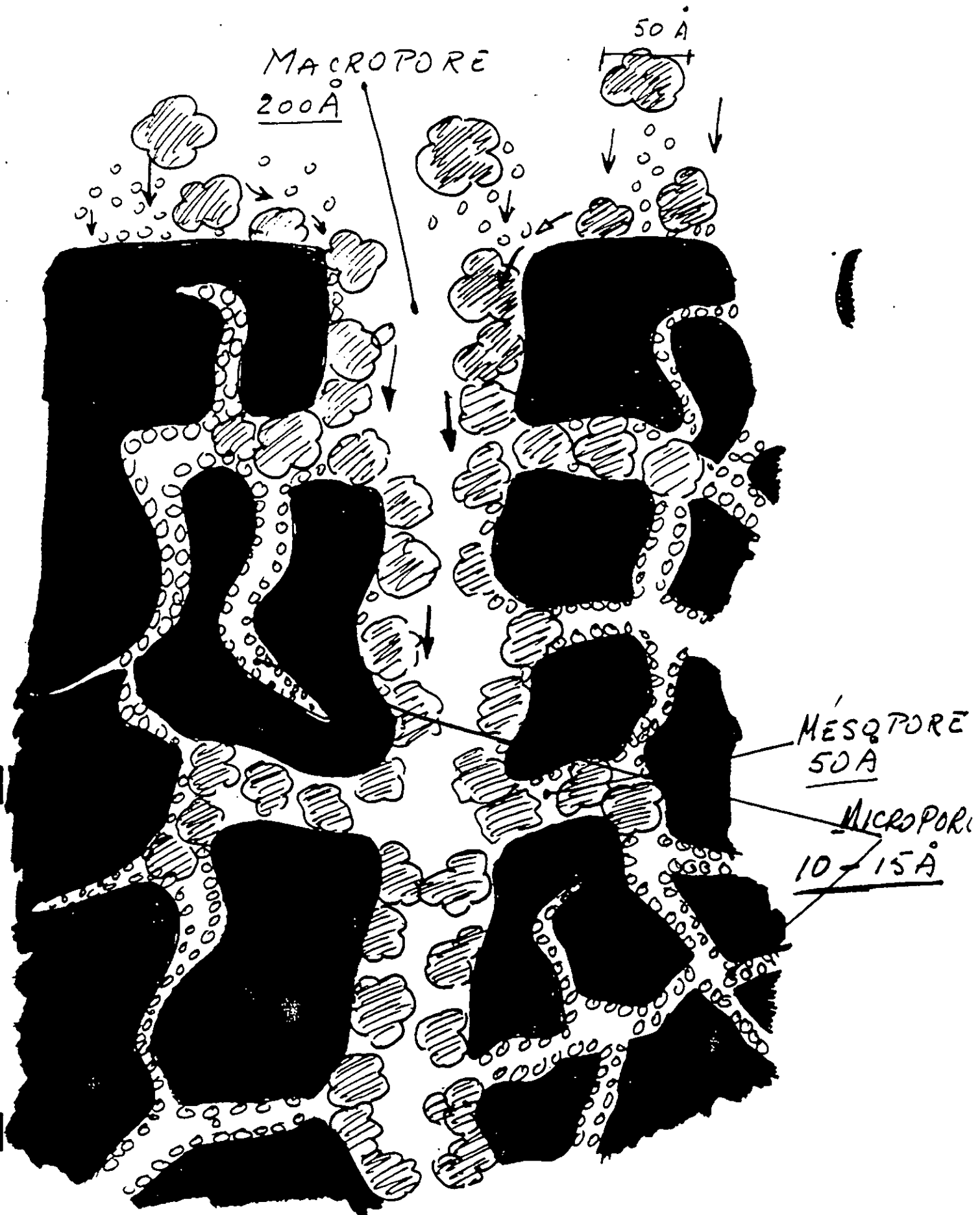
Mode opératoire:

- Prélever à l'aide d'une pipette une prise d'essai de 50 ml et l'introduire dans un bêcher propre.
- Rincer abondamment l'électrode avec de l'eau distillée.
- Placer le bêcher sous agitateur magnétique.
- Introduire l'électrode dans la solution à analyser.
- Mettre en marche le potentiomètre.
- Lire la valeur affichée par le potentiomètre après stabilisation.

~~AMSE 3~~

ANNEXE 3

STRUCTURE POREUSE DU CHARBON ACTIF
EFFET DE TAMISAGE MOLECULAIRE
CONCURRENCE ENTRE GRANDES ET PETITES MOLECULES



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ELIMINATION DES
COMPOSES PHENOLES ISSUS DES UNITES DE RAFFINAGE
DU PETROLE**

**Thème proposé et réalisé au sein du laboratoire
«ANALYSE ET PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT »
CENTRE DE RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT
(CRD) SONATRACH..**

**Dirigés par : Mrs A. FODIL CHERIF (CRD)
A. NAMANE (ENP)**

Présenté par : Melle KOUADRI WIDAD

**PROMOTION 1998-
ENP, 10 Avenue Hacen Badi . EL HARRACH - ALGER**