

1/99

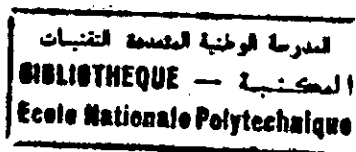
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie de l'Environnement

PROJET DE FIN D'ETUDE



**ELIMINATION EN CONTINU DU PHENOL PAR LA
 COMBINAISON :
 « ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF-BIODEGRADATION »**

DIRIGE PAR : A. NAMANE (E.N.P)
 A. FODIL CHERIF (C.R.D)

PRESENTE PAR : N. AIDOU

Soutenu le 03 juillet 1999, devant le jury :

S. BOUCHTAOUI	C.C ENP	présidente
A. NAMANE	C.C ENP	rapporteur
A. FODIL CHERIF	Eng. CRD	rapporteur
Y. DJEMAI ZOUGHLACHE	C.C ENP	examinatrice
H. LOUNICI	C.C TO	examinateur
A. CHERGUI	C.C ENP	examinateur

الدراسات المتخذة تستهدف إيجاد العوامل الفيزيائية التي تدخل في عملية إبعاد الفينول أو حمض الكربوليك من المحاليل المائية بثبته على سرير كربون منشط و تديد بيولوجي. العوامل المدروسة هي: إرتفاع السرير و التدفق الحجمي. المتغيرات المختارة لوصف تأثير العوامل هي: فعالية التكرسات للكربون - إرتفاع حيز التحويل المادي و سرعة إنتقاله.

ABSTRACT

laboratory studies were conducted to delineat the influence of various physical factors on the removal of phenol from aqueous solution by a combination of a fixed bed of granular activated carbon and biodegradation.

variables evaluated were: size of absorbent and volumetric flow.

parameters selected to describe the influence of these variables on column were: the volume and the capacities of the bed.

RESUME

Ce travail consiste en l'étude en continu de l'élimination du phenol par la combinaison de l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation.

Ce travail a pour but de déterminer l'influence des conditions opératoires (hauteur du lit, débit d'alimentation) sur les paramètres d'efficacité du procédé (la capacité fractionnaire, la hauteur de la zone de transfert de matière et sa vitesse de déplacement).

Mots clés : Phenol - Adsorption - biodégradation - Continu - charbon - charbon actif - microorganisme .

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à tous ceux qui par leur aide, leurs conseils, leurs compétences et leurs intérêts ont participé à la réalisation de ce mémoire.

J'exprime ma gratitude à M. A. NAMANE et M. A. FODIL CHERIF pour avoir dirigé mon travail, pour leurs critiques constructives et leurs encouragements..

Messieurs les membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également M. A. LANGO pour son accueil au sein du CRD-SONATRACH.

M. S. BENBATA , M^{me} N. BOUTMEUR.

M^{lle} A. HADOU pour m'avoir assisté au laboratoire et pour son aide précieuse.

J'adresse une mention toute spéciale à l'ensemble des professeurs pour la formation qu'ils m'ont assurée le long de ces années.

SOMMAIRE

I-INTRODUCTION

II-PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE 1 GENERALITES SUR LES REJETS PHENOLES

- 1 -DEFINITION
- 2 -ORIGINES DES REJETS PHENOLES
- 3 -TOXICITE DU PHENOL
- 4 -NORMES DES REJETS PHENOLES

CHAPITRE 2 PROCEDES DE TRAITEMENT DES REJETS PHENOLES

- 1 -INTRODUCTION
- 2 -PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES
 - A- OZONATION
 - B-TRAITEMENT PAR RADIATIONS U.V
 - C- TRAITEMENT PAR L'OZONE +U.V
 - D-TRAITEMENT PAR LE PYROXYDE D'HYDROGENE
 - E-TRAITEMENT PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF
- 3 -TRAITEMENT BIOLOGIQUE

CHAPITRE 3 TRAITEMENT PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

- 1- GENERALITES SUR L'ADSORPTION
- 2- TYPES D'ADSORPTION
- 3- FACTEURS INFLUENCANT LE PHENOMENE D'ADSORPTION
- 4- L'EQUILIBRE D'ADSORPTION
- 5- CLASSIFICATION DES ISOTHERMES
- 6- EQUATIONS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION
- 7- ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

CHAPITRE 4 TRAITEMENT BIOLOGIQUE DES PHENOLS

- 1- BESOINS NUTRITIFS
- 2- ASSIMILATION DES ALIMENTS
- 3- FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES DE CROISSANCE
- 4- COURBE DE CROISSANCE BACTERIENNE
- 5- MODELE MATHEMATIQUE DE CROISSANCE MICROBIENNE
- 6- APPLICATION DU TRAITEMENT BIOLOGIQUE AUX PHENOLS
- 7- CONCLUSION

III-PARTIE EXPERIMENTALE

1- INTRODUCTION

2- ETUDE EN BATCH

- A- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ADSORBANT
- B- ISOTHERME D'ADSORPTION
- C- CINETIQUE D'ADSORPTION
- D- CINETIQUE DE LA BIODEGRADATION
- E- CINETIQUE DE LA BIOADSORPTION

3- ETUDE EN CONTINUE

- A- PRODUCTION DE LA BIOMASSE
 - a- ECHANTILLONAGE
 - b- ENSEMENCEMENT
 - c- CONSERVATION
 - d- PRODUCTION DE LA SUSPENSION
- B- PREPARATION DE L'EAU A TRAITER
- C- ADSORPTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LE CHARBON ACTIF
- D- DISPOSITIF EXPERIMENTAL
- E- COURBES DE PERCEES
 - a- INFLUENCE DU DEBIT D'ALIMENTATION
 - b- INFLUENCE DE LA HAUTEUR DU LIT

4- EXPRESSION DES RESULTATS

5- INTERPRETATION DES RESULTATS

A- CARACTERISTIQUES DE LA Z.T.M

a- LA CAPACITE FRACTIONNAIRE

b- LA HAUTEUR DE LA Z.T.M

c- LA VITESSE DE DEPLACEMENT DE Z.T.M

B- LA D.C.O

C- L'OXYGENE DISSOUS

III- CONCLUSION

V- ANNEXE

V- BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION



Au cours des dernières années, beaucoup de pays ont exprimé leurs préoccupations à l'égard des problèmes économiques que peut engendrer l'activité humaine.

Beaucoup s'accordent à dire, qu'à long terme, la détérioration continue de l'environnement pourrait avoir des conséquences sociale et économique néfastes pour l'humanité.

De toutes les pollutions anthropogénique ou naturelle, la pollution d'origine industrielle constitue de loin la source de dégradation de l'environnement la plus importante et la plus dangereuse en raison de son caractère toxique et insidieux. Car l'évolution de la politique d'industrialisation et celle relative à la protection de l'environnement n'ont pas suivi le même rythme.

Parmi les grandes industries polluantes recensées, l'industrie du pétrole pose de grands problèmes à tous les niveaux, de l'exploitation au transport des hydrocarbures. En fait, il a été démontré que « la pollution par les hydrocarbures constitue la source la plus importante de contamination des sols, des eaux souterraines et de surface ». (1)

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

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.

Dans cette présente étude, nous nous proposons de traiter les phénols par bioadsorption sur colonne ; Qui est une combinaison entre un traitement physique (adsorption sur charbon actif) et un traitement biologique (dégradation par des micro-organismes).

L'intérêt de ce procédé est que l'on ne fait plus un transfert de pollution comme dans le processus adsorption simple, mais c'est une élimination qui nous permet une régénération facile du charbon.



PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES REJETS PHENOLES

1-DEFINITION

Le terme de phénol englobe un ensemble de composés hydroxylés du benzène généralement considéré comme indice de pollution industrielle.

2-ORIGINE DES REJETS PHENOLES

Les phénols susceptibles de se trouver dans les eaux sont généralement d'origine industrielle.

Cependant, la quantité de dérivés hydroxylés rejetés journalièrement par l'organisme humain est évaluée à près de 300 mg/l. (2)

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

Les revêtements bitumineux des canalisations peuvent conduire à l'émission de produits phénolés. (3)

TABLEAU 1 : teneur moyenne en phénol de certaines eaux résiduaires. (4,5)

	Cokerie	Usine pétrochimique	Raffinerie de pétrole
PHENOLS(mg/l)	70	93	22

3-TOXICITE DU PHENOL

On distingue deux types d'intoxication. (6)

- Intoxication aiguë

Les intoxications aiguës sont rares et interviennent essentiellement par voie cutanée (produit répandu sur la peau). La gravité de l'intoxication cutanée est fonction du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration de la solution et de la susceptibilité individuelle du sujet.

L'inhalation donne en plus des signes d'irritation respiratoire avec toux.

Les projections sur l'œil de phénol ou de solutions concentrées provoquent une irritation sévère qui peut aller jusqu'à la destruction de la cornée s'il n'y a pas de décontamination immédiate.

- Intoxication chronique

Elle se caractérise par des troubles digestifs (vomissement, difficulté à avaler, diarrhée, anorexie), des troubles nerveux (maux de tête, évanouissement, vertiges, troubles mentaux) et des troubles cutanés (eczémas); Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phéniqué. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale. Certaines issues fatales ont été rapportées.

4-NORMES DE REJETS DU PHENOL

Selon le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 publié au journal officiel de la République algérienne réglementant les rejets industriels la valeur limite maximale des phénols est de 0.5mg/l.

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

Les normes américaines donnent une concentration limite dans l'eau de 1µg/l.(2)

CHAPITRE 2

**PROCEDES DE TRAITEMENT
DES REJETS PHENOLES**

1-INTRODUCTION

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

La première a pour but la récupération des phénols. 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.

Nombreuses méthodes de récupération existent: l'extraction liquide-liquide, l'évaporation des phénols par insufflation de vapeur dans les eaux phénoliques portées à ébullition.

La deuxième permet leur élimination. En effet, pour les petites exploitations où le volume n'atteint que quelques mètres cubes par jour, la récupération n'est pas rentable.

L'élimination des phénols peut se faire soit par des procédés physico-chimique ou biologique.

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

- les procédés physico-chimiques.
- les procédés biologiques.

2-LES PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES

a-Ozonation

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

Plusieurs auteurs ont montré que l'ozone peut induire la polymérisation des composés phénoliques. (3)

J.P.DUGUET et **COLL** (4) ont montré l'efficacité de coupler l'ozonation avec la filtration.

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.

C.YURTERI et **M. D.GUROL** (7) 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**.(8)

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

Le pH joue un rôle important dans la détermination des doses d'ozone à utiliser ; elles doublent quand le pH passe de 7 à 12. (9)

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. (4)

b-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.

M. D.GUROL et R.VATISTAS (10) ont montré que les rayons U.V. donnent dans l'eau, en présence d'oxygène, des réactions radicalaires en chaîne produisant des radicaux tels que OH^\bullet et $\text{O}_2\text{H}^\bullet$ (hydroxyde et hydroperoxyde).

A.P.DAVIS et C.P.HUANG (11) 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.

Y. T.WANG (12) a pour sa part montré que les produits d'ozonation de plusieurs composés phénoliques s'apprêtent bien à la dégradation en anaérobiose.

c-Traitement par l'ozone + U.V. (10)

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

M.D.GUROL et R. VATISTAS ont constaté qu'une chaîne de réactions radicalaires commence par l'attaque de l'ozone par les photons des rayons U.V., activant sa décomposition en oxygène libre O_2 et oxygène radical O^\bullet . Ce dernier réagit avec l'eau pour donner des radicaux hydroxylés OH^\bullet , qui réagissent très vite avec les phénols.

Ils ont montré aussi 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.

d-Traitement par le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un composé à fort pouvoir oxydant ; il est utilisé pour traiter différents types d'eaux résiduaires industrielles et urbaines. L'emploi du peroxyde d'hydrogène est particulièrement intéressant, car ce dernier agit comme décolorant, désodorisant et désinfectant.

R.HUGH-EISENHAUER (13) en 1964 développa le mécanisme d'oxydation des phénols par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur, l'ion ferreux.

Il a été montré que l'oxydation du phénol engendre la formation du PYROCATECOL et de L'HYDROQUINONE qui par action de l'ion ferrique forme la QUINONE.

e-Traitement par adsorption sur charbon actif

Le charbon actif possède la faculté d'adsorber une multitude de composés organiques ou inorganiques se trouvant dans l'eau ; cette faculté est due principalement à la structure des pores et à la grande surface spécifique qu'il peut développer.

son coût de fabrication est faible et sa régénération est facile ; il est de par ce fait largement utilisé dans le domaine du traitement des eaux.

3-TRAITEMENT BIOLOGIQUE

Les phénols sont métabolisés par de nombreuses espèces appartenant aux genres pseudomonas, vibrio actinomycètes.

La dégradation se fait par passage au PYROCATECOL puis par l'ouverture du cycle aromatique et oxydation en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

CHAPITRE 3

TRAITEMENT PAR ADSORPTION
SUR CHARBON ACTIF

1- Généralités 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. (14)

Les procédés d'adsorption sont utilisés depuis deux siècles pour la séparation des substances en phase liquide ou gazeuse. Introduite en 1890 dans 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. (15)

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.

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. (14)

2- Les types d'adsorption(14 .15)

On distingue deux types d'adsorption: l'adsorption physique(physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

1-L'adsorption physique : ce type d'adsorption est dû aux liaisons de VAN DER WAALS, elles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre l'adsorbât et l'adsorbant deviendraient supérieures aux forces reliant les molécules de l'adsorbât 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 serait limité par une diffusion dans les pores.
L'adsorption physique est complètement réversible, la chaleur libérée par mole de gaz adsorbé est de l'ordre de 2 à 6 kcal/mole.

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, le processus est généralement irréversible, il n'y a donc pas de désorption ; les molécules adsorbées subissent généralement des changements dans leur structure chimique. La chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mole.

3- Facteurs influençant le phénomène d'adsorption (16)

Comme pour la plupart des phénomènes de transfert de masse, les paramètres influant l'adsorption sont :

a-La nature de l'adsorbant

En règle générale, les solides de nature polaire, telle que l'alumine et le silicagel, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Les solides de nature non polaire tel que le charbon actif adsorbent de préférence des substances non polaires.

b-Type de l'adsorbant

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, ces caractéristiques sont : La surface spécifique, le volume des pores et leurs distributions, les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

c-Nature des substances à adsorber

Comme pour l'adsorbant la nature polaire ou non polaire, ainsi que le poids et la structure moléculaire des substances à adsorber influent sur le phénomène d'adsorption.

d-Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables.

e-Les facteurs physiques

Le pH ainsi que la température jouent un rôle très important dans le phénomène d'adsorption. En effet, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

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. C'est ainsi que l'on définit une isotherme d'adsorption, qui à une température donnée, pour une adsorption définie, exprimée en fonction de la concentration de l'adsorbât, donne la quantité fixée sur la surface du solide. (15)

f- Les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange

La vitesse relative entre les deux phases ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent d'une manière considérable sur le phénomène d'adsorption quand l'adsorption se fait en continues.

4- L'équilibre d'adsorption (17)

L'adsorption atteint après un certain temps un état d'équilibre où les concentrations de l'adsorbât dans la phase solide ne varient plus. Cet état d'équilibre peut être décrit par une isotherme d'adsorption où l'on représente la concentration de l'adsorbât dans la phase solide en fonction de sa concentration dans la phase liquide.

Ces isothermes peuvent prendre différentes formes comme le montre la figure1.

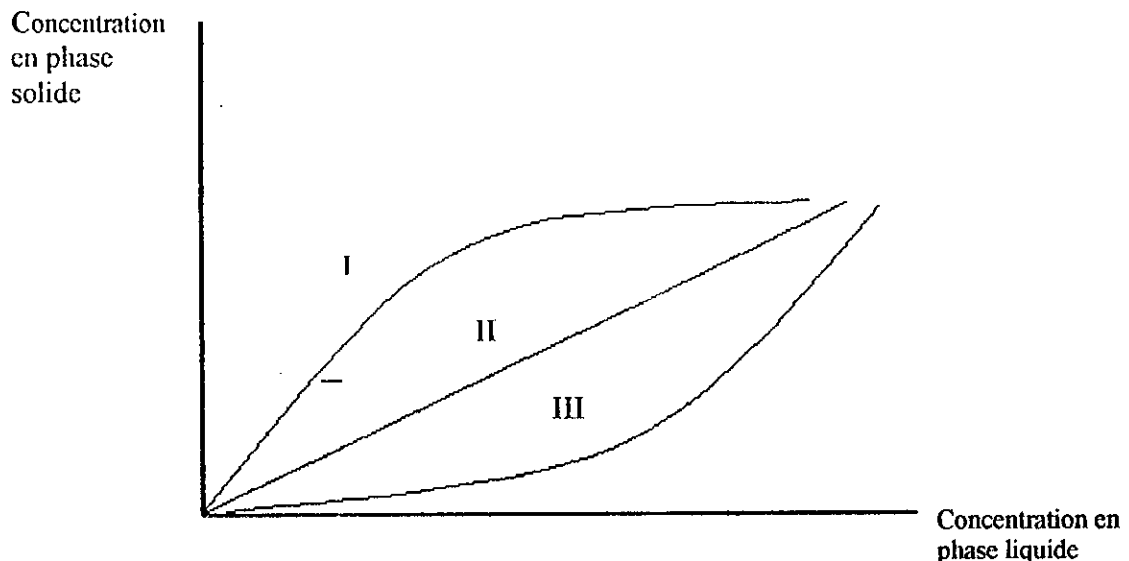


Figure-1 isothermes d'équilibre

forme I: C'est la forme où l'on a une isotherme convexe en bas. Cette adsorption est dite favorable.

forme II: C'est la forme linéaire, où la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration dans le fluide. Cette adsorption est dite linéaire.

forme III: C'est la forme où l'on a une isotherme concave en bas. Cette adsorption est dite défavorable.

5- Classification des isothermes (14.15)

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** et **TELLER** de proposer cinq types d'isothermes (figure 2).

Isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à la formation d'une couche monomoléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à micro pores de diamètre inférieur à 25 Å, ordre de grandeur des molécules gazeuses

Isotherme de type II

Elle se rencontre très fréquemment et s'obtient sur des solides non poreux ou à macro-pores de diamètre supérieur à 500 Å.

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.

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 ne soit pas homogène et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attractions sont les plus intenses.

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

Isotherme de type IV

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

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 pallier.

Lors de la désorption, on observe un phénomène appelé hystérisis, la courbe de désorption ne coïncide pas avec la courbe d'adsorption.

Isotherme de type V

Cette isotherme aussi, comme l'isotherme de type IV, donne lieu à une hystérisis. 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, caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV.

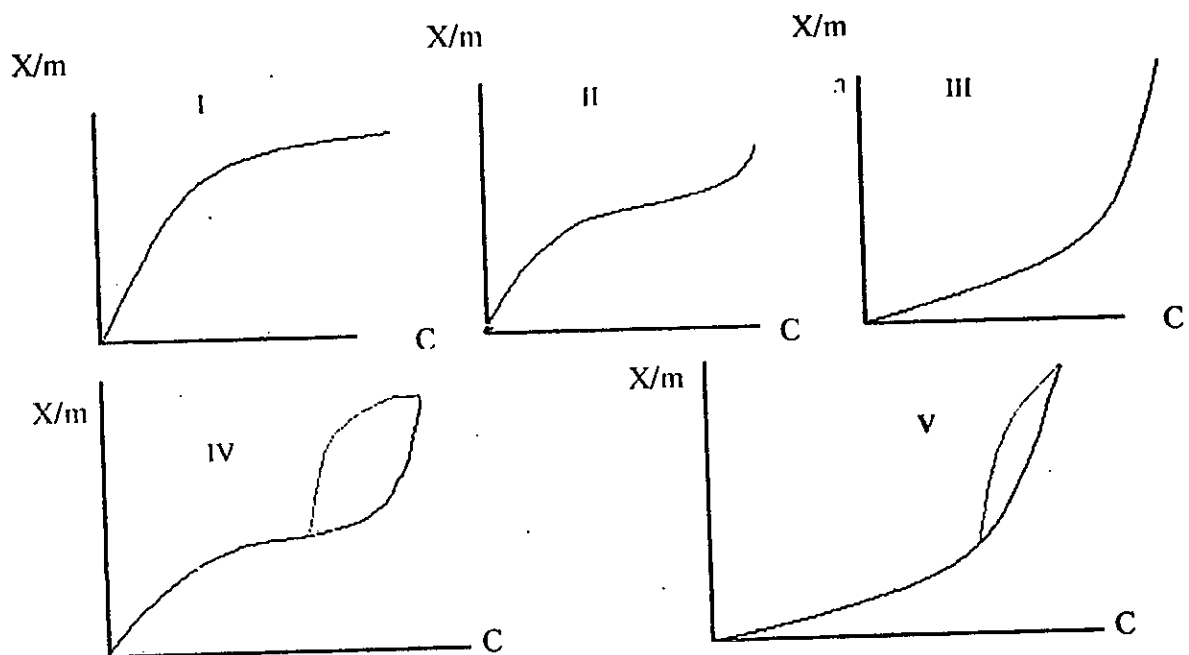


Figure-2 Les isothermes d'adsorption

6- Equations des isothermes d'adsorption (14,15)

Adsorption en monocouches localisées

1-Equation de FREUNDLICH

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

$$X/m = K \cdot C^n$$

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, fonctions de la température de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant

2-Equation de LANGMUIR

La théorie de LANGMUIR repose sur deux hypothèses fondamentales :

-l'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés ; on considère que chaque centre d'adsorption peut fixer seulement une molécule d'adsorbât.

-les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles ; la nature du lien d'une molécule donnée avec un centre donné n'est conditionnée que par la nature du centre et ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécules sur les centres voisins.

WOLKEINSTEIN introduit deux hypothèses supplémentaires :

le nombre de sites d'adsorption est une constante donnée, caractéristique 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.

-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 changent pas.

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.

Adsorption en multicouches

Théorie de **BRUNAUER** , **EMETT** et **TELLER**

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

-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.

-les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

-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.

7- L'adsorption dynamique

La plus grande partie des opérations d'adsorption se fait en continue, soit en lit fixe soit en lit mobile. Ces opérations consistent à faire passer le liquide dans une colonne garnie de charbon actif et de récupérer à sa sortie un liquide traité.

Pour mieux cerner le phénomène, des études en laboratoire doivent être effectuées à l'aide de mini-colonnes ; Pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques intervenant dans le processus de transfert.

Il est communément admis dans ce genre d'études de réaliser une courbe montrant les caractéristiques de l'effluent en fonction de paramètres tels que le temps de fonctionnement ou le volume de l'effluent traité. Cette courbe est dite **courbe de percée**.

La dynamique d'adsorption peut être visualisée en terme de zone d'adsorption active qui se déplace le long de la colonne en laissant derrière elle une zone de saturation, ce phénomène a été pour la première fois mis en évidence par A.S.MICKAELS(18) pour les résines échangeuses d'ions et adapté par G. M.LUKCHIS(19) pour les lits d'adsorbants.

Cette méthode, appelée **méthode de la zone de transfert de matière (Z.T.M)**, est certes assez simple puisque permettant une exploitation rapide des résultats obtenus. Son application nécessite la vérification de certaines hypothèses qui sont :

- un lit uniforme.
- un débit volumique et une concentration uniformes pour la phase liquide.
- pas de changement de phase.
- une énergie d'adsorption négligeable.
- pas d'interaction entre les molécules.

Une fois la courbe de percée obtenue, on peut déterminer l'efficacité de notre filtre en mesurant la capacité fractionnaire du lit, la hauteur de la zone de transfert de matière et sa vitesse de déplacement.

a-La capacité fractionnaire: elle mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Elle indique qu'elle est la fraction du solide qui participe au phénomène d'adsorption. On la définit comme étant la quantité d'adsorbât effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la ZTM.

Considérons la figure suivante :

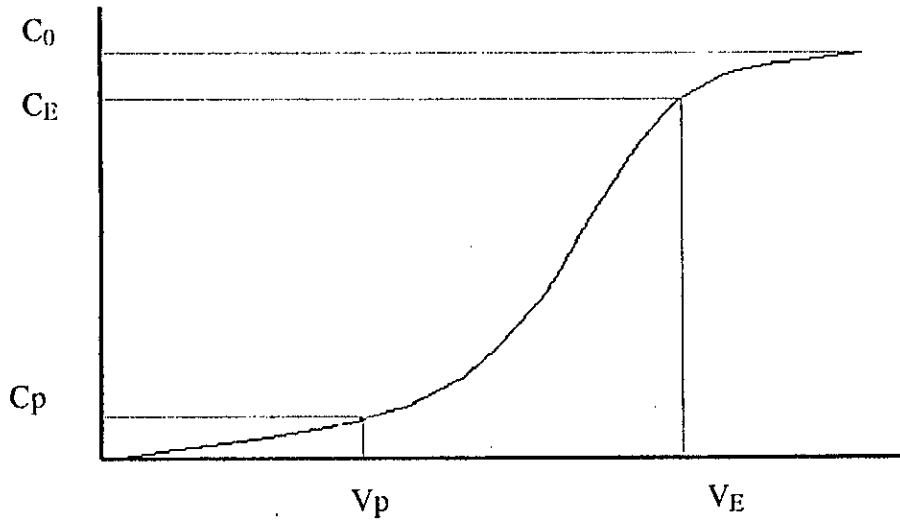


Figure -3 courbe de percée

C_0 : concentration initiale.

C : concentration instantanée.

C_p : concentration au point de percée. C'est une valeur arbitraire prise habituellement comme concentration maximale admissible du rejet.

C_E : concentration au point d'épuisement, elle est comprise habituellement entre 0.75 et $0.95C_0$.

F est donnée par la relation :

$$F = \int_{V_E}^{V_p} (C_0 - C) dv / C_0 (V_E - V_p)$$

b-Hauteur de la ZTM: c'est la zone du lit où s'effectue l'adsorption et où la concentration de l'influant passe de la concentration de percée C_p à celle de saturation C_E .

Elle est donnée par la relation :

$$H_z = H (V_E - V_p) / [V_p + F (V_E - V_p)]$$

C-Vitesse de déplacement de la Z.T.M

Elle est donnée par la relation :

$$U_z = H_z \cdot Q / (V_E - V_p)$$

8- Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif se présente sous forme de poudre ou de grain. Le charbon actif en poudre a été utilisé pour la première fois pour le traitement de l'eau à CHICAGO en 1920, alors que celui en grain ne l'a été qu'en 1929 en Allemagne.

Souvent un charbon convient particulièrement pour enlever une substance ou un groupe de substances (phénols, pesticides, colorants) et est alors moins efficace pour d'autres molécules. Le charbon actif enlève bien les traces de métaux lourds, il ne convient pas pour enlever l'huile, car elle finit par enrober les grains et fait diminuer l'enlèvement des autres substances. (20)

Structure du charbon actif

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 de 10 à 2000 Å. les parois de ces pores interviennent dans le phénomène d'adsorption grâce à la dimension importante de la surface développée par ces parois qui varie entre 700 et 1500 m²/g.

Les pores du charbon actif sont classés en :

-micropores : ils constituent généralement 95 % de la surface spécifique du charbon actif. Leurs rayons varient de 5 à 20 Å. C'est dans ces micropores que se développent les phénomènes d'adsorption.

-mésopores, leurs tailles varient de 25 à 200 Å.

-macropores, ils constituent les pores les plus nombreux du charbon actif. Leurs tailles varient de 200 à 2000 Å. Leurs faibles surfaces spécifiques (0.5 à 2m²/g) fait qu'ils n'ont pas un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. Ils jouent en fait, le rôle de couloirs de passage pour les molécules.

Mécanisme d'adsorption sur charbon actif (15)

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

- 1-Transport de la substance depuis la solution jusqu'à la surface de la particule à travers la couche limite ; la résistance associée est appelée résistance externe.
- 2-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.
- 3-La diffusion dans les milieux poreux.

CHAPITRE 4

TRAITEMENT BIOLOGIQUE DES PHENOLS

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

1-Besoins nutritifs (21)

Les micro-organismes se multiplient à partir des aliments ou nutriments présents dans les milieux de culture. Les bactéries trouvent dans ce dernier deux types de besoins :

b-Besoins élémentaires (de base) .

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

b-Besoins spécifiques.

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

2-Assimilation des aliments (21)

Le métabolisme : c'est l'ensemble des transformations chimiques et physiques que subissent les constituants biologiques au sein d'une cellule ou d'un organisme, transformations qui permettent de satisfaire les besoins matériels, structuraux et les besoins énergétiques des êtres vivants. Il se divise en anabolisme et catabolisme.

-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.

-Catabolisme : c'est la combustion immédiate ou différée des substrats, pour libérer leur énergie libre. Grâce à une série de réactions d'oxydoréduction complexes, on obtient finalement du CO_2 , H_2O et NH_4^+ .

En fait, le métabolisme ne va pas toujours jusqu'à la formation exclusive de H_2O et CO_2 , mais s'arrête parfois au niveau de produits intermédiaires appelés *métabolites*. Certains sont solubles et biostables et constituent une DCO résiduelle.

3-Facteurs physico-chimiques de croissance

a-La température

Selon la température optimale de développement, on distingue trois catégories de micro-organismes :

- mésophiles : dont la température optimale se situe entre 20 et 40 °C.
- psychrophiles : température optimale entre 0 et 20 °C.
- thermophile : température optimale entre 45 et 60°C.

b-Le pH

les bactéries se multiplient pour la plupart à pH neutre, entre 7 et 7.5. Cependant, il existe celles qui se développent à pH acide, appelées acidophiles et celles à pH basique, appelées basophiles.

On remarque que les milieux de culture usuels sont aptes aux démarrages de croissance d'une bactérie donnée, mais des modifications chimiques peuvent survenir suite à la dégradation d'un substrat (acidification ou alcalinisation importante) ; dans ce cas on a recours à une solution tampon.

c-L'oxygène

Selon ce facteur on distingue :

- bactérie aérobic stricte : ce sont celles qui ne peuvent vivre qu'en présence d'oxygène.
- bactérie aérobic anaérobic facultative : qui peuvent vivre aussi bien en présence qu'en absence d'oxygène.
- bactérie anaérobic stricte : qui ne peuvent vivre en présence d'oxygène.
- bactérie micro-aérophile : celles qui préfèrent une faible tension d'oxygène.

d-Pression osmotique

La plupart des bactéries sont insensibles aux variations de la pression osmotique car elles sont protégées par leur paroi. Exception faite des bactéries marines qui se sont adaptées à la concentration de 35 g/l de sel ; elles sont appelées halophiles.

4-Courbe de croissance bactérienne (21)

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

La croissance d'une bactérie placée dans des conditions idéales de culture peut être définie par deux constantes : le temps de génération et le taux de croissance.

1-Le temps de génération (G) : il correspond à l'intervalle de temps compris entre deux divisions successives ; ou le temps nécessaire au doublement de la population.

$$G = t / n$$

Où : t : temps

n : nombre de divisions

2-Le taux de croissance μ : il correspond à la vitesse d'accroissement du nombre bactérien

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

a-Croissance en discontinu

En milieu non renouvelé, la croissance bactérienne est limitée et suit différentes phases (voir figure 4).

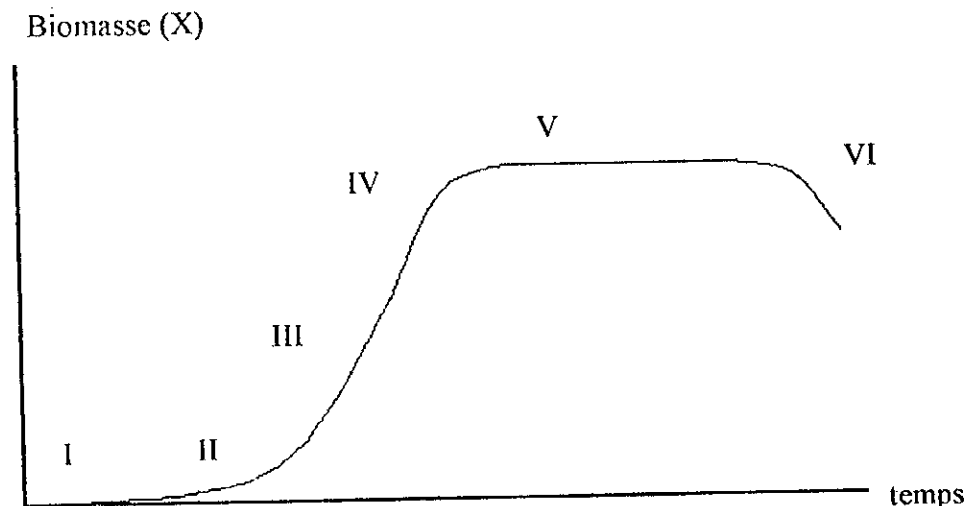


Figure -4 courbe de croissance microbienne

I : Phase de latence ou d'adaptation, elle suit immédiatement l'ensemencement du milieu de culture. Il s'agit d'une période d'adaptation au cours de laquelle la cellule synthétise les enzymes nécessaires pour métaboliser le substrat.

La vitesse de croissance est nulle ($\mu = 1/X * dX/dt = 0$).

II : Phase d'accélération, elle représente le début de la croissance microbienne. La concentration cellulaire augmente et la vitesse de croissance augmente aussi ($\mu > 0$).

III : Phase exponentielle, elle correspond au maximum de la croissance microbienne. La vitesse de croissance augmente et atteint son maximum ($\mu = \mu_{max}$).

IV : Phase de ralentissement, elle montre la diminution de la croissance microbienne. La vitesse de croissance diminue.

V : Phase stationnaire, la croissance microbienne s'arrête et X atteint son maximum ($\mu = 0$).

VI : Phase de déclin, le nombre de cellule viable diminue du fait de l'augmentation progressive du taux de mortalité ($\mu < 0$).

b-Croissance en continu

La phase exponentielle ne peut durer que quelques heures dans les conditions habituelles de culture, dans les milieux naturels. Dans un but pratique, dans les cultures industrielles, il est souhaitable de la prolonger. Ceci est faisable si le milieu de culture est continuellement renouvelé, tandis qu'en même temps les produits métabolisés sont éliminés.

Dans un tel système où la culture microbienne reste sous un volume constant V, tout en recevant un débit D (taux de dilution) de milieu neuf; la concentration cellulaire va varier en fonction du taux de croissance cellulaire mais en même temps en fonction du débit.

$$dX/dt = (\mu - D) X$$

5-Modèles mathématiques de croissance microbienne (22)

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

1-Modèle de MONOD

Ce modèle est historiquement le plus ancien, il est aussi le plus connu et le plus utilisé.

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 de substrat.

2-Modèle de HALDANE

C'est un modèle qui tient compte de la présence d'un substrat inhibiteur :

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \{S / (S+K_S+S^2/K_i)\}$$

K_i : constante d'inhibition

L'expérimentation a montré que pour les substrats non toxiques, la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration en substrat, contrairement au substrat toxique.

6-application du traitement biologique aux phénols

L'élimination des produits phénolés par voie biologique peu se faire en anaérobie. Cette méthode présente l'avantage de produire peu de biomasse et beaucoup de gaz énergétique.

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

Le procédé de 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 peut être injecté dans le mélange par différents systèmes.

En fait on peut considérer le système à boues activées comme une extension des phénomènes d'épuration naturels dans les cours d'eau et les rivières.

De multiples recherches se sont intéressées aux différents aspects des systèmes à boues activées, comme la détermination des constantes cinétiques, l'acclimatation des boues en produits phénolés.

Ainsi, afin d'étudier l'acclimatation des boues au phénols, W.ARBAC& M.KENEDY (23), ont étudié l'influence de la présence du lactose en transition avec le paraphénol. Ils ont obtenu alors les résultats suivants :

- plus l'interruption de l'alimentation du réacteur en paraphénol est longue plus le taux de dégradation est faible.
- en interrompant l'alimentation en paraphénol, la DCO augmente.

D'autres études se sont intéressées à la biodégradabilité du phénol. J.MICHAEL HOBSON & F.N MILLIS (24), ont trouvé les paramètres cinétiques de la croissance microbienne selon les espèces bactériennes.

Sur le tableau 2 sont mentionnés les principaux résultats.

TABLEAU 2 : Paramètres cinétiques de la biodégradation du phénol

Culture Bactérienne	μ_{max} (h ⁻¹)	K _s (mg/l)	K _i (mg/l)
Candia tropicalis	0.22	110	1200
Espèce Nocardia	0.29	<1	730
Pseudomonas	0.56	2.38	106
Putidia	7		

Le traitement biologique des eaux de raffineries a été largement expérimenté. M.REBHUM & N. GALIL (25), se sont intéressés au caractère d'inhibition apparaissant dans les eaux de rejets de raffinerie de pétrole.

TABLEAU 3 : Caractéristiques des eaux de rejets de raffinerie avant et après traitement par boues activées (période de recherche 1984-1985).

	Influent	Effluent
DCO (mgO ₂ /l)	443	165
DBO (mg O ₂ /l)	143	7
Phénols (mg /l)	9	0.2
Hydrocarbures (mg /l)	40	4.8

7-CONCLUSION

Le phénol est présent dans de nombreuses eaux résiduaires industrielles. Pour éviter ces effets toxiques, les rejets devraient être traités le plus en amont possible.

L'utilisation du charbon actif en grain comme support de développement biologique étant possible. La combinaison entre un traitement biologique et physique pourrait s'avérer très efficace.

PARTIE EXPERIMENTALE

11/15

1-INTRODUCTION

Nous proposons de traiter le phénol en continue par la combinaison des deux procédés suivants :

- physique, par adsorption sur charbon actif.
- biologique, dégradation du phénol par une biomasse bactérienne issue de la raffinerie de SIDI-ARCINE (BERAKI).

2-ETUDE EN BATCH

Avant d'entamer l'étude de la bioadsorption en continue, il est à signaler qu'une étude en batch a été faite (projet de fin d'études en génie de l'environnement par W.KOUADRI, ENP 1998) en vue de déterminer les principales caractéristiques du système adsorbant-adsorbat- bacteries. Les principaux résultats obtenus sont consignés ci-dessous.

A- Propriétés physico-chimiques de l'adsorbant

TABLEAU-1 : caractéristiques du charbon actif.

Propriétés	Valeurs
Masse volumique réelle	1.55 g/cm ³
Humidité	2.08 %
Masse volumique apparente	1.27 g/cm ³
Porosité	29 %
Volume poreux total	0.14 cm ³ /g
Diamètre moyen	1879.29 µm
Coefficient d'uniformité	1.69
Indice d'iode	1524 mg d'iode/g de charbon actif
Surface spécifique	1325 m ² /g
Densité des particules	1.14 g/cm ³

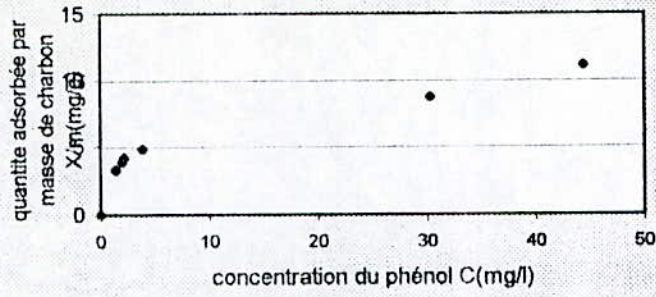
B-Isotherme d'adsorption : L'isotherme obtenue est de type I (graphe- 1). Elle suit la loi de LANGMUIR tel que : $X/m = 20.92(0.088C_e)/(1+0.088 C_e)$

C-Cinétique d'adsorption : L'étude de la cinétique (graphe- 2) montre que 80% du phénol est éliminé au bout de 24h.

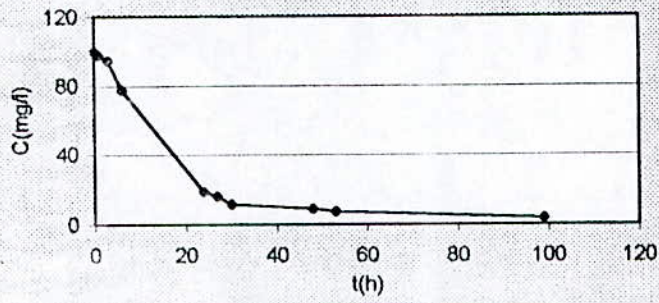
D-Cinétique de la biodégradation : Les résultats obtenus pour une concentration initiale de 200mg/l (graphe- 3) montrent qu'au bout de 24h plus de 80% du phénol a été dégradé, et qu'au bout de 50h tout le phénol est éliminé.

E-Cinétique de la bioadsorption : Les résultats obtenus pour une concentration initiale de 200mg/l (graphe- 4) montrent que le phénol est totalement éliminé au bout de 4h. D'après les résultats, la combinaison adsorption-dégradation est plus efficace que l'adsorption simple.

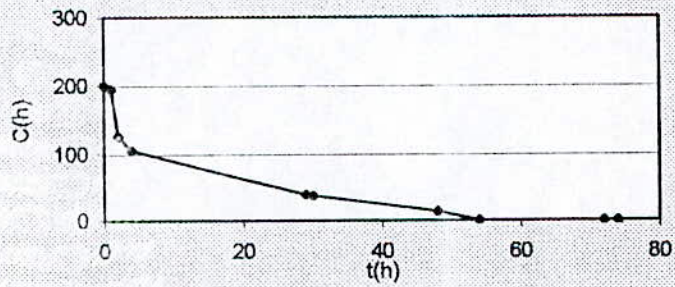
GRAPHE-1 : ISOTHERME D'ADSORPTION DU PHENOL SUR CHARBON ACTIF



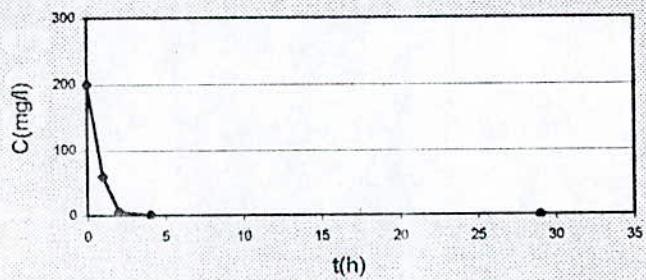
GRAPHE-2 CINETIQUE D'ADSORPTION DU PHENOL



GRAPHE-3 CINETIQUE DE BIODEGRADATION DU PHENOL



GRAPHE-4 CINETIQUE DE BIOADSORPTION



3-ETUDE EN CONTINUE

A- production de la biomasse

a- Echantillonnage

Les prélèvements des échantillons d'eau polluée sont effectués stérilement au niveau du décanteur à la sortie des effluents de NAFTEC vers l'oued ADDA.

Ces échantillons sont mis dans une caisse glacière puis transportés au laboratoire.

b- Ensemencement

Nous prenons des tubes à essai contenant de l'eau physiologique stérile que nous numérotions de 1 à 10.

A l'aide d'une pipette graduée stérile, nous prélevons 1 ml de notre échantillon que nous mettons dans le tube N° 1 qui correspond à la solution mère. Nous continuons ainsi les opérations de manière à obtenir des dilutions de plus en plus grandes jusqu'à la dilution 10^{-9} . 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 de la gélose nutritive.

Après incubation de 24h à 30°C, les boîtes sont examinées (figure- 5). Nous observons des colonies de couleur claire pas très différentes les unes des autres ; nous pouvons supposer avoir une seule souche. L'observation au microscope (figure- 6) de type METALLUS 3 leitz a montré que les bactéries sont des bacilles, Gram -.

La méthode de détermination du gramme est précisée dans l'annexe-1.

c- Conservation

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

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

Pour ensemer sur des boîtes pétris, en prélevant quelques colonies à l'aide de l'anse en platine et l'ensemencement se fait en stries

d- Production de la suspension

A partir de la boîte de pétri solution mère 4% et à l'aide d'une anse à platine stérile, nous prenons quelques colonies et nous les mettons dans un erlen de 500 ml déjà rempli à 1/3 d'un milieu nutritif stérile et les 2/3 restant de l'air.

Nous fermons stérilement l'érlene avec du coton, et nous le mettons en incubation à 30°C pendant 24h sous agitation de 100 tpm.

Le milieu utilisé est le suivant :

K₂HPO₄ 5g/l
KH₂PO₄ 2g/l
MgSO₄ 2g/l
NaCl 0.1g/l
NaNO₃ 5g/l
Glucose 15g/l
Extrait de levure 3g/l

B-Préparation de l'eau à traiter

On utilise une solution phénolée à 200 mg/l qu'on enrichit avec :

sulfate d'ammonium 250 mg/l
chlorure ferrique 0.25mg/l
sulfate de magnésium 50mg/l
chlorure de calcium 3.75mg/l
solution tampon (pH=7.2) 10 ml
glucose 10mg/l
eau du robinet

C- Adsorption des micro-organismes sur le charbon

Nous pesons une quantité de charbon correspondant à la hauteur de lit choisie que nous mettons dans l'erlenmeyer contenant la suspension. Nous mettons à incubation à 30°C sous agitation de 100 tpm pendant 8h.

D- Dispositif expérimental

Nous avons utilisé une colonne de diamètre 3.5 cm qui est placée verticalement sur un portoire, elle est alimentée en continue par une pompe dont les débits varient de 0.4 à 1 l/h (figure- 8).

L'eau recueillie à la sortie de la colonne est analysée par la suite.

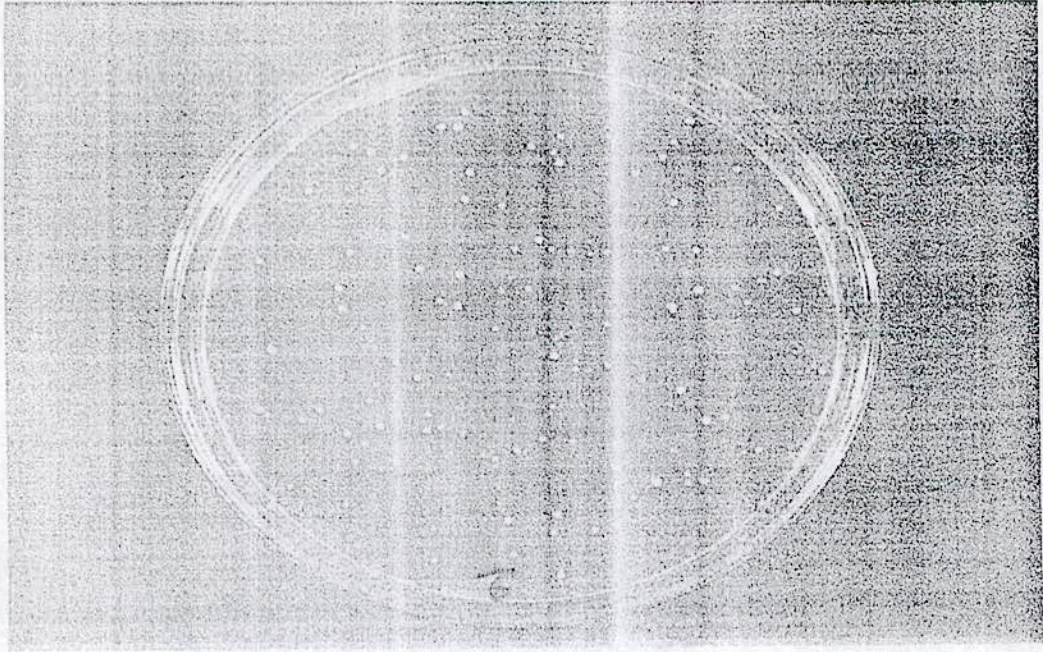


FIGURE-5 Boîte de pétrie : Solution mère à 4%

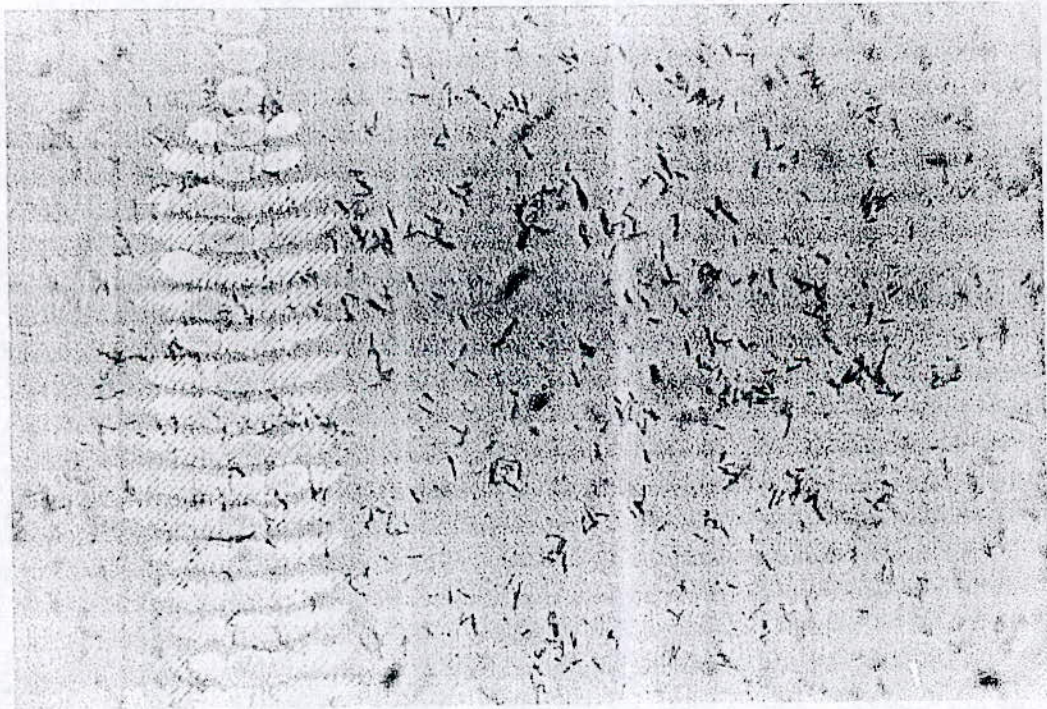
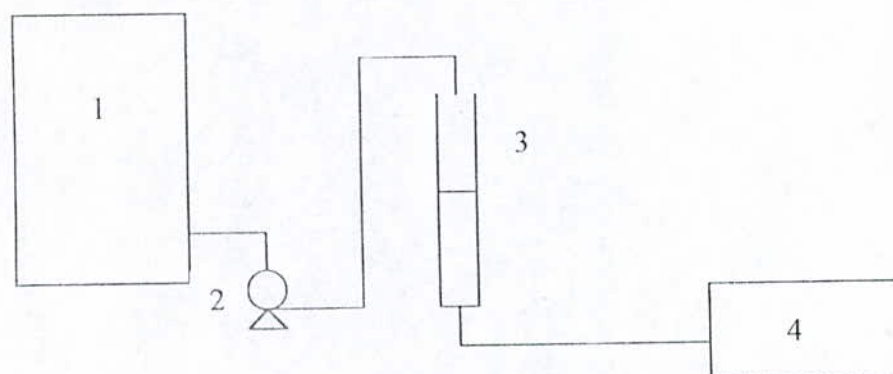


Figure-6 Observation microscopique de bacilles Gram -



- 1 : réservoir
- 2 : pompe péristaltique
- 3 : colonne
- 4 : analyseur

Figure-8 dispositif expérimentale

E- Courbes de percées

Nous avons étudié l'influence du débit d'alimentation et de la hauteur du lit sur la cinétique d'élimination du phénol.

Les analyses portent sur les paramètres suivants :

- DCO
- Concentration en phénol
- Oxygène dissout

Le phénol est dosé par spectrophotométrie U.V. la méthode d'analyse est consignée dans l'annexe- 2.

a- Influence du débit d'alimentation

Pour une hauteur de lit(H) de 15 cm, correspondant à 46.29g de charbon actif, nous suivons l'évolution de la réaction d'élimination du phénol au cours du temps en faisant varier le débit d'alimentation.

La DCO de l'eau à traiter est de 618 mg/l et la valeur de l'oxygène dissout est de 9.3 mg/l de O₂

Les résultats obtenus sont rapportés dans les tableaux 2, 3, 4.

TABLEAU 2 : évolution de la concentration en phénol de la DCO et de l'oxygène dissout pour un débit Q=0.40l/h et une hauteur H=15cm.

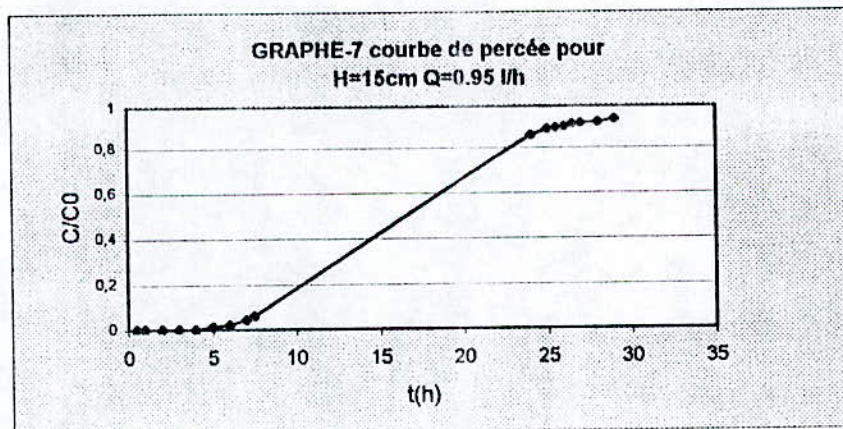
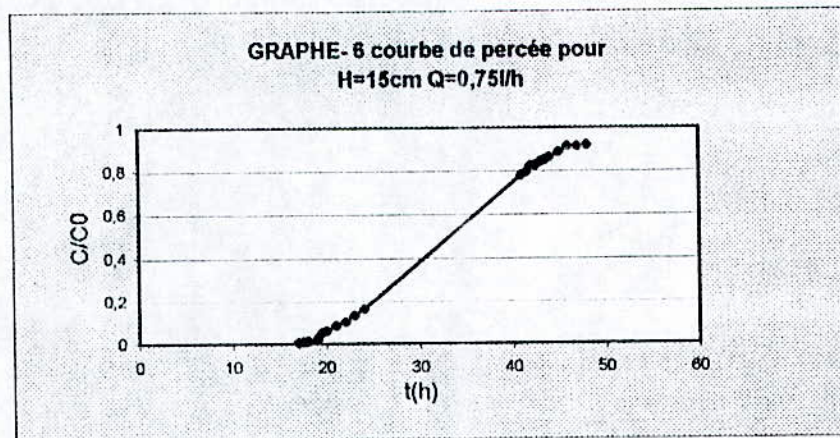
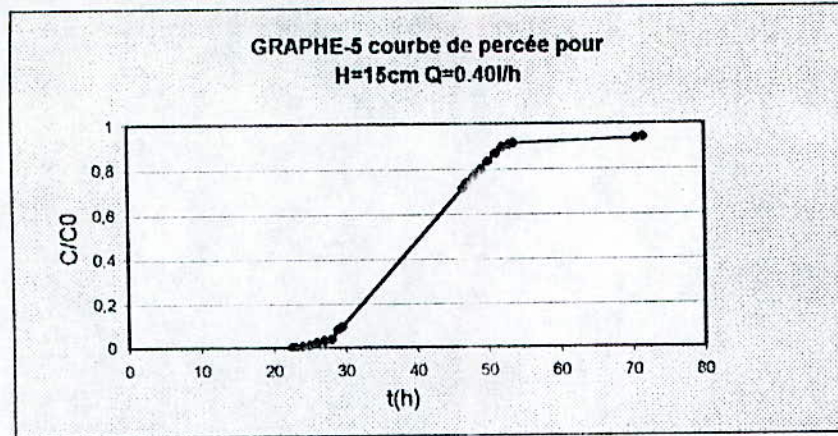
t(h)	C(mg/l)	C/C ₀	DCO (mg/l)	O ₂ dissout(mg/l)
22.5	0.593	0	153	9
23	0.547	0	-	-
24	1.285	0.006	160	8.9
25	2.243	0.011	-	-
26	4.418	0.022	180	8.9
27	6.231	0.031	-	-
28	7.671	0.038	172	8.8
29	16.76	0.084	-	-
29.5	19.237	0.096	185	8.7
46.5	143.027	0.715	347	8.3
47	147.607	0.738	-	-
48	153.691	0.768	369	8.4
49	159.623	0.798	-	-
50	166.203	0.831	-	-
51	173.187	0.866	486	8.3
52	175.37	0.897	-	-
53	181.601	0.908	-	-
53.5	182.434	0.912	511	8.3
70.5	186.52	0.933	-	-
71.5	187.716	0.938	569	7.6

TABLEAU 3 : évolution de la concentration en phénol de la DCO et de l'oxygène dissous pour un débit $Q_1 = 0.75$ l/h et une hauteur $H = 15$ cm.

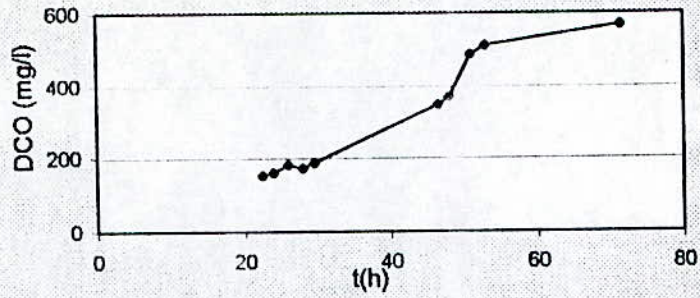
t(h)	C(mg/l)	C/C₀	DCO(mg/l)	O₂dissout(mg/l)
17	1.08	0.005	168	9.1
17.5	1.82	0.009	-	-
18	2.103	0.011	173	9.1
19	4.986	0.025	-	-
19.5	10.017	0.05	183	9.0
20	12.143	0.061	-	-
21	16.75	0.084	180	9.0
22	20.109	0.1	-	-
23	26.283	0.131	-	-
24	32.04	0.16	208	8.9
41	155.93	0.78	409	8.5
41.5	801	0.794	-	-
42	158.0	0.823	439	8.5
42.5	164.865	0.824	503	8.4
43	164.872	0.841	-	-
43.5	168.293	0.851	-	-
44	170.276	0.863	-	-
45	177.358	0.887	522	8.5
46	182.924	0.915	-	-
47	182.7	0.914	-	-
48	183.985	0.92	549	8.3

TABLEAU 4 : évolution de la concentration en phénol de la DCO et de l'oxygène dissous pour un débit $Q=0.95l/h$ et une hauteur $H=15cm$.

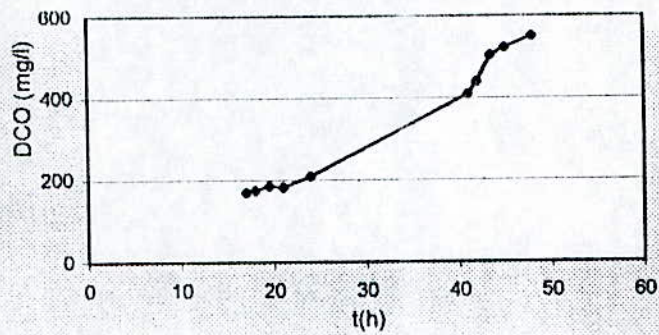
t(h)	C(mg/l)	C/C ₀	DCO(mg/l)	O ₂ dissout(mg/l)
0.5	0.601	0	78	9.6
1	0.544	0	-	-
2	0.264	0	96	9.6
3	0.865	0	-	-
4	1.06	0	180	9.6
5	2.103	0.011	-	-
6	4.201	0.021	193	9.5
7	8.421	0.042	240	9.5
7.5	11.873	0.059	-	-
24	176.4	0.86	491	8.8
25	178.237	0.891	-	-
25.5	179.42	0.897	-	-
26	180.2	0.901	538	8.7
26.5	183.07	0.915	-	-
27	183.642	0.918	-	-
28	184.661	0.923	557	8.7
29	187.602	0.938	-	-
29.5	188.2	0.941	562	8.6
30	188.61	0.943	-	-
31	189.493	0.948	-	-
31.5	189.875	0.949	589	8.6



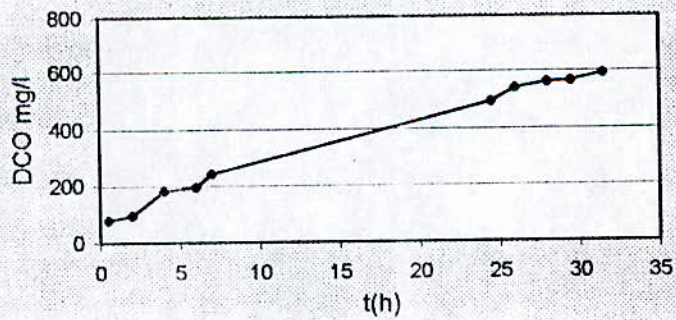
GRAPHE-8 évolution de la DCO pour H=15cm Q=0.40l/h



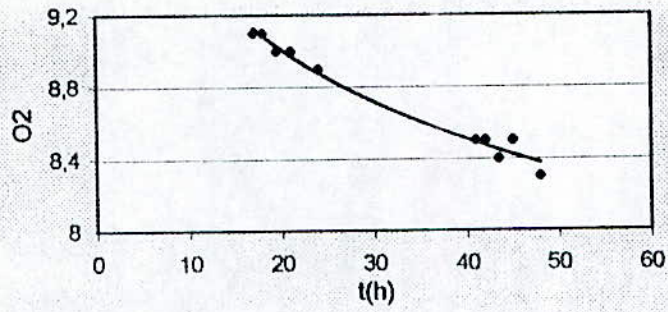
GRAPHE-9 évolution de la DCO pour H=15cm Q=0.75l/h



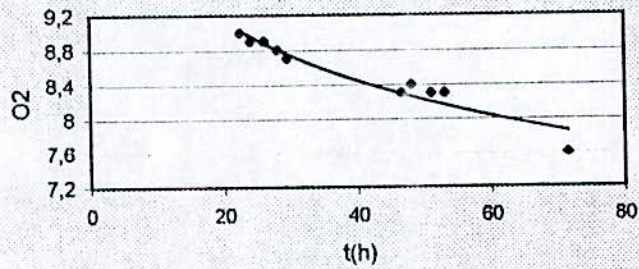
graphe-10 évolution de la DCO pour H=15cm Q=0.95 l/h



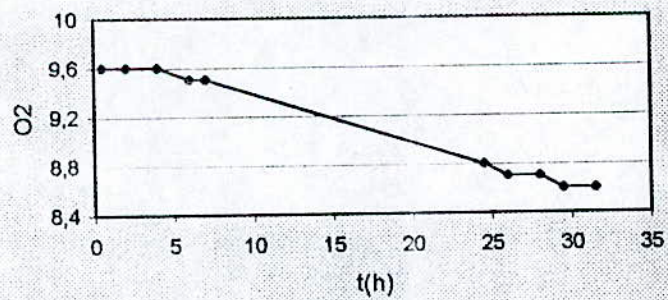
GRAPHE-12 évolution de l'oxygène dissous pour $Q=0.75$ l/h
 $H=15$ cm



GRAPHE-11 évolution de l'oxygène dissous pour $Q=0.40$
 $H=15$ cm



GRAPHE-13 variation de l'oxygène dissout pour $Q=0.95$ l/h
 $H=15$ cm



b-influence de la hauteur du lit

Pour un débit(Q) de 0.75 l/h, nous suivons l'évolution de la réaction de dégradation du phénol au cours du temps en faisant varier la hauteur du lit. Les hauteurs choisies sont 10cm qui correspondent à 29.94 g de charbon ; et 20cm qui correspondent à 61.32 g de charbon. Les résultats obtenus sont rapportés dans les tableaux 8,9.

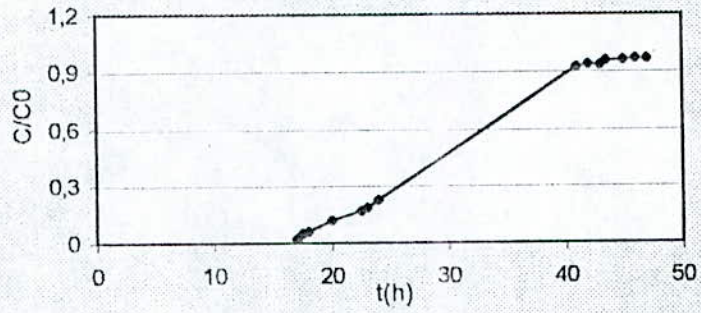
TABLEAU 8 : évolution de la concentration en phénol pour une hauteur $H_1=10\text{cm}$ $Q=0.75\text{l/h}$.

(h)	C(mg/l)	C/C ₀	DCO(mg/l)	O ₂ dissouts(mg/l)
17	5.02	0.025	176	9.2
17.5	9.964	0.05		
18	12.131	0.06	178	9.2
20	24.203	0.12		
22.5	33.769	0.169	192	9.0
23	37.23	0.186		
24	45.592	0.228	241	8.9
41	184.357	0.922	536	8.6
42	187.624	0.938		
43	186.8	0.934	551	8.6
43.5	190.932	0.955		
45	192.36	0.961	593	8.5
46	193.641	0.968		
47	193.54	0.967	597	8.4

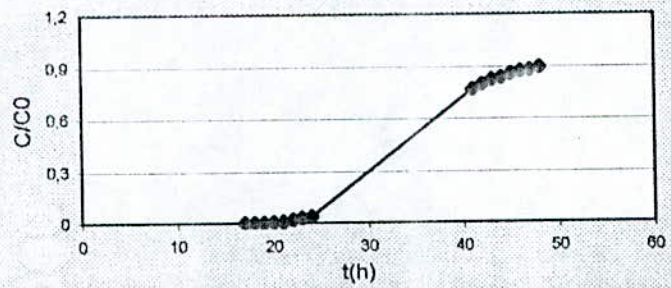
TABLEAU 9 : évolution de la concentration en phénol pour une hauteur $H_1=20\text{cm}$ $Q=0.75\text{l/h}$.

t(h)	C (mg/l)	C/C ₀	DCO(mg/l)	O ₂ dissout(mg/l)
17	0.312	0	135	9.2
18	0.632	0	-	-
19	0.596	0	134	9.0
20	0.8	0.004	139	9.1
21	1.8	0.0009	-	-
22	4	0.02	146	8.9
23	6.2	0.031	-	-
24	7.8	0.039	176	8.9
41	153.6	0.768	426	8.6
42	159.6	0.798	-	-
43	164.8	0.824	461	8.6
44	167.2	0.836	-	-
45	171.8	0.859	512	8.5
46	174.6	0.873	-	-
47	176.2	0.881	526	8.2
48	179.2	0.896	548	8.2

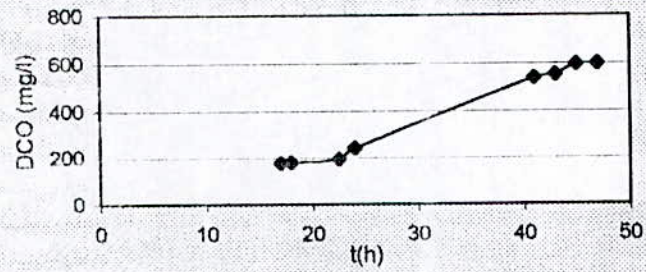
GRAPHE-14 Courbe de percée pour $Q=0.75l/h$ $H=10cm$



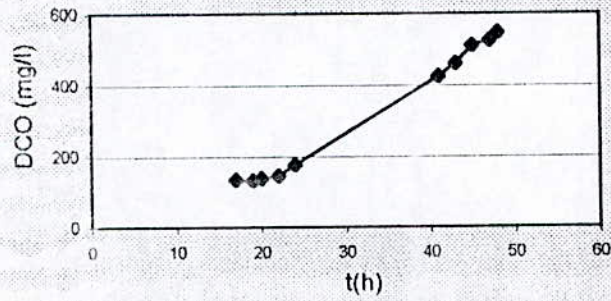
GRAPHE-15 Courbe de percée pour $Q=0.75l/h$ $H=20cm$



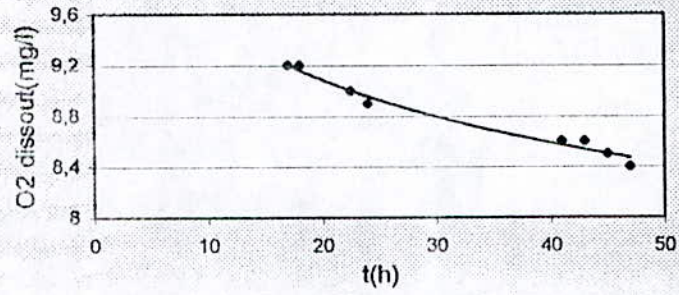
GRAPHE- 16 évolution de la DCO pour H=10cm Q=0.75 l/h



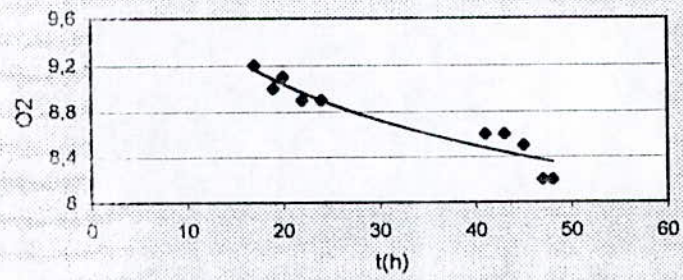
GRAPHE-17 évolution de la DCO pour Q=0.75 l/h H=20cm



GRAPHE-18 évolution de l'oxygène dissous pour H=10 cm
Q=0.75 l/h



GRAPHE-19 évolution de l'oxygène dissous pour Q=0.75 l/h
H=20cm



4-EXPRESSION DES RESULTATS

Les graphes 5,6,7,14 et 15 représentent les courbes de percée. On constate que le lit se comporte comme si on avait une adsorption dynamique du phénol sur un lit de charbon actif. Les graphes ont la même allure que celles obtenues lors des précédentes études à savoir : la formes en S.

Pour caractériser notre filtre, c'est à dire estimer son efficacité ; nous avons choisi d'utiliser la méthode de la zone de transfert de matière pour sa simplicité. C'est une méthode graphique qui permet une caractérisation rapide. Cette technique permet en suivant l'évolution de la concentration de sortie en fonction du temps de caractériser le système en évaluant la capacité fractionnaire F , la hauteur de la zone de transfert de matière H_z et la vitesse de déplacement de cette dernière.

Les valeurs de V_p et V_E relevées à partir des courbes de percées sont regroupées dans les tableaux 12, 13.

Tableau 12 : évolution du volume de percée en fonction du débit ($H=15\text{cm}$)

$Q (\text{l/h})$	$V_p (\text{l})$	$V_E (\text{l})$
0.40	8.8	21.08
0.75	11.25	34.13
0.95	2.85	24.5

Tableau 13 : évolution du volume d'épuisement en fonction de la hauteur de colonne ($Q=0.75\text{l/h}$)

$H (\text{cm})$	$V_p (\text{l})$	$V_E (\text{l})$
10	7.5	29.25
15	11.26	34.13
20	19	48

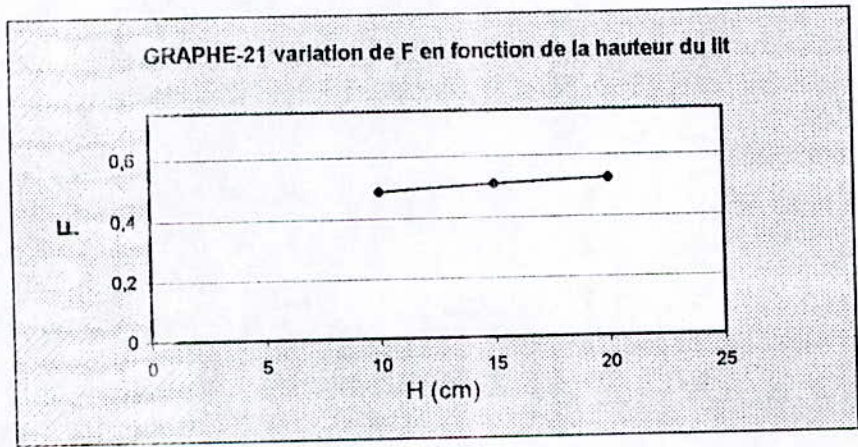
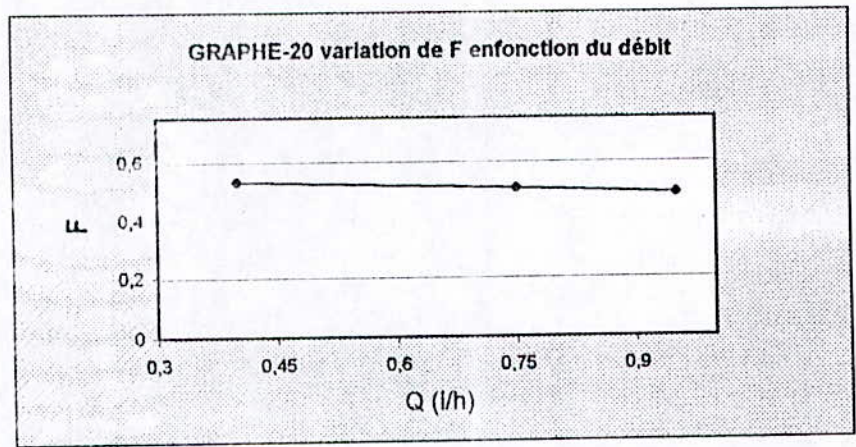
Les valeurs de F, Hz et Uz sont regroupées dans les tableaux 14 et 15.

Tableau 14: variation des caractéristiques de la ZTM avec le débit d'alimentation (H=15cm).

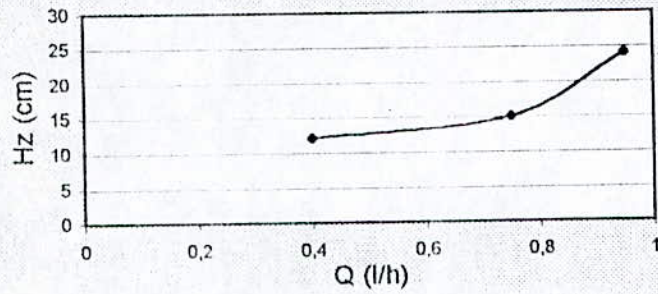
Q (l/h)	F	Hz (cm)	Uz (cm/h)
0.40	0.48	12.04	0.415
0.75	0.50	15.02	0.492
0.95	0.49	24.13	1.058

Tableau 15: variation des caractéristiques de la ZTM avec la hauteur de colonne (Q=0.75l/h).

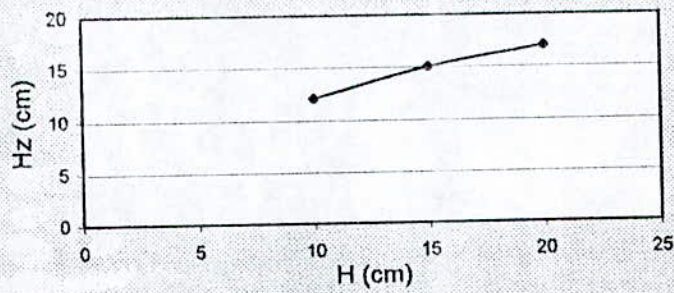
H (cm)	F	Hz (cm)	Uz (cm/h)
10	0.53	12.01	0.391
15	0.50	15.02	0.492
20	0.51	16.98	0.583



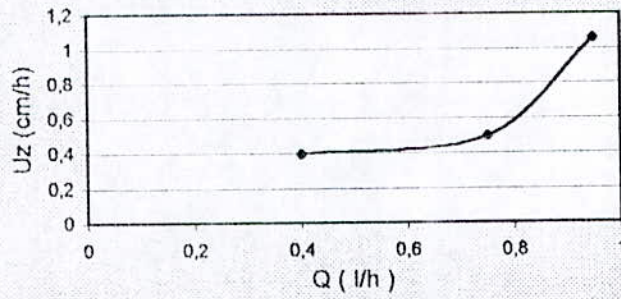
GRAPHE-22 variation de la hauteur de la Z.T.M en fonction du débit



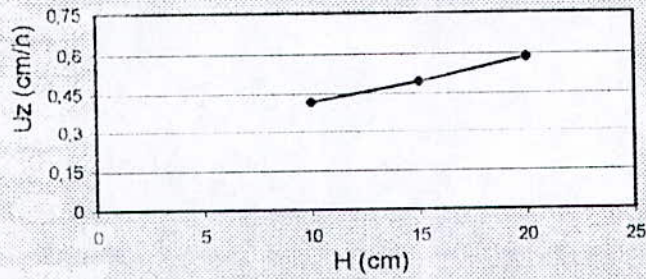
GRAPHE-23 variation de la hauteur de la Z.T.M en fonction de la hauteur du lit



GRAPHE-24 variation de la vitesse de déplacement de la Z.T.M en fonction du débit



GRAPHE-25 variation de la vitesse de déplacement de la Z.T.M en fonction de la hauteur du lit



5-INTERPRETATION DES RESULTATS

A-Caractéristiques de la Z.T.M

a- la capacité fractionnaire

Les graphes 20 et 21 donnent la variation de la capacité fractionnaire en fonction du débit et de la hauteur du lit.

La capacité fractionnaire augmente légèrement avec la hauteur et diminue de même avec le débit. Mais ces variations ne sont pas très importantes par rapport aux variations des conditions opératoires.

Dans les deux cas elle tend vers une valeur limite. Ceci est dû au fait qu'en augmentant la hauteur du lit, on permet l'établissement de la zone de transfert de matière (contrairement au cas où on accroîtrait le débit) et on améliore donc le processus d'adsorption.

b- La hauteur de la Z.T.M

Les graphes 22 et 23 représentent la variation de la hauteur de la zone de transfert de matière en fonction du débit et de la hauteur du lit.

La hauteur de la Z.T.M augmente avec la hauteur du lit. Ceci s'explique par le fait est qu'en augmentant cette variable, on augmente le temps de séjour des molécules dans la colonne.

La hauteur de la Z.T.M est un des plus importants paramètres dans la dynamique d'adsorption. Elle mesure la vitesse d'échange du soluté entre phases et par conséquent, plus rapide est cette vitesse, plus efficace est l'adsorption.

On remarque que la hauteur de la Z.T.M augmente avec le débit, cela peut être dû à l'encombrement stérique induit par l'augmentation de la charge.

c- La vitesse de déplacement de la Z.T.M

Les graphes 24 et 25 représentent la variation de la vitesse de déplacement de la Z.T.M en fonction du débit et de la hauteur du lit.

R varie peu avec la hauteur du lit. Par contre elle augmente considérablement avec le débit cela est dû au fait qu'ils sont directement liés.

La vitesse de déplacement de la Z.T.M est une caractéristique tout aussi importante que la hauteur de la Z.T.M dans l'exploitation d'unité d'adsorption ; car elle nous permet de déterminer le temps de fonctionnement du filtre.

B-La DCO

Les graphes 8,9,10,16 et 17 représentent l'évolution de la D.C.O en fonction du temps pour les différents débits et hauteurs de lit étudiés.

On constate qu'on a une reproductibilité des résultats expérimentaux.

Les courbes de DCO présentent la même allure que celles des courbes de concentration de phénol.

La présence de DCO résiduelle est décelée même dans le cas où le phénol serait totalement éliminé. Cette DCO résiduelle traduit la présence de sous produits de la biodégradation du phénol.

C-L'oxygène dissous

Les graphes 11,12,13,18 et 19 représentent l'évolution de l'oxygène dissous en fonction du temps.

Les courbes d'oxygène dissous n'ont pas la même allure que celle des courbes concentration.

La diminution de l'oxygène dissous prouve qu'il y a effectivement croissance ; car les micro-organismes aérobies consomment l'oxygène pour leur prolifération.

Nous remarquons que l'évolution de l'oxygène dissous est fonction du temps ; Cela peut s'expliquer par le fait que les micro-organismes possèdent un temps de dédoublement qui est propre au système.

CONCLUSION

De l'étude de la biosorption sur colonne nous tirons les conclusions suivantes :

- La capacité fractionnaire est une caractéristique du système considéré pratiquement invariable avec les conditions opératoires (débit d'alimentation, hauteur du lit).
- La hauteur de la zone de transfert de matières est indépendante de la hauteur du lit, mais elle dépend du débit (elle augmente avec le débit).
- Les valeurs de la DCO et de l'oxygène dissous montrent qu'il y a bien prolifération des micro-organismes et dégradation du phénol.

Il serait préférable de faire une étude en parallèle sur charbon seul (dans les mêmes conditions opératoires) pour déterminer les proportions de l'adsorption et de l'élimination biologique.

L'anaérobiose étant plus intéressante que l'aérobiose du point de vue énergétique ; une étude en anaérobiose devra être faite pour comparer son efficacité au système aérobie.

De même que pour la bioadsorption en batch la mise en route en continue du système est possible.

ANNEXE 1 DETERMINATION DU GRAMME

TECHNIQUE DE COLORATION

Le frottis doit être parfaitement froid.

- 1- Recouvrir totalement la lame de violet de gentiane soigneusement filtré.
Verser de préférence le colorant en bout de lame plutôt que directement sur le frottis.
- 2- Laisser le violet environ 20 secondes (le temps peut varier de 10 secondes à 1 minute suivant la force du colorant utilisé, il sera précisé).
- 3- Saisir la lame avec une pince, l'incliner légèrement.
- 4- Rejeter le violet en l'entraînant avec la solution de Lugol (solution d'iode dans l'iodure de potassium) à aucun moment la lame ne doit rester découverte.
- 5- Laisser la solution de Lugol quelques secondes puis la renouveler trois fois. Ce temps de la coloration, le mordantage, qui fixe le violet et augmente son action, doit durer en tout de 20 à 30 secondes. Il doit être plus long que le temps de coloration par le violet.
- 6- Décolorer à l'alcool. Ce temps de coloration, le plus délicat, sera décomposé de la manière suivante :
 - a- Rincer à l'alcool puis à l'eau par un jet de pissette l'extrémité de la pince.
 - b- rincer également à l'alcool puis à l'eau l'envers de la lame, cette face ne porte pas de Frottis mais elle est souvent colorée par contact avec le porte-lames.
 - c- décolorer le frottis lui-même : laisser couler l'alcool pendant 3 à 4 secondes et rincer immédiatement.
 - d- vérifier la décoloration : verser quelques gouttes d'alcool sur le frottis, aucune trace de colorant ne doit être entraîné, rincer aussitôt, cette vérification doit être très rapide.
- 7- Recolorer à la fuchsine (colorant rouge intense). Recouvrir la lame d'eau et verser quelques gouttes de fuchsine à chaque extrémité jamais au-dessus du frottis (risque de dépôt, coloration trop intense). On peut également préparer dans un tube à essais une dilution de fuchsine au 1/10^e environ et la verser sur la lame ; laisser la fuchsine 10 à 20 secondes.
- 8- Rincer à l'eau, sécher en épongeant délicatement entre deux feuilles de papier filtre.

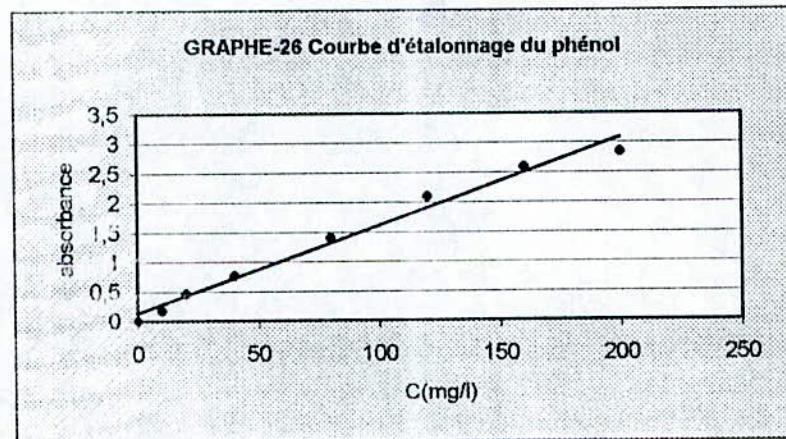
Pour l'observation au microscope, on met une goutte d'huile à immersion sur le frottis coloré et parfaitement sec.

ANNEXE 2 DOSAGE DES PHENOLS

La mesure de la concentration est faite directement par lecture sur spectrophotomètre U.V de type PERKIN ELMER Lambda 2.

Auparavant une détermination de la longueur d'adsorption spécifique du phénol a été faite, et la longueur obtenue est de 268 nm. (figure- 9)

Pour l'analyse spectrophotométrique une courbe d'étalonnage a été établi. La courbe obtenue est portée sur le graphe 26.



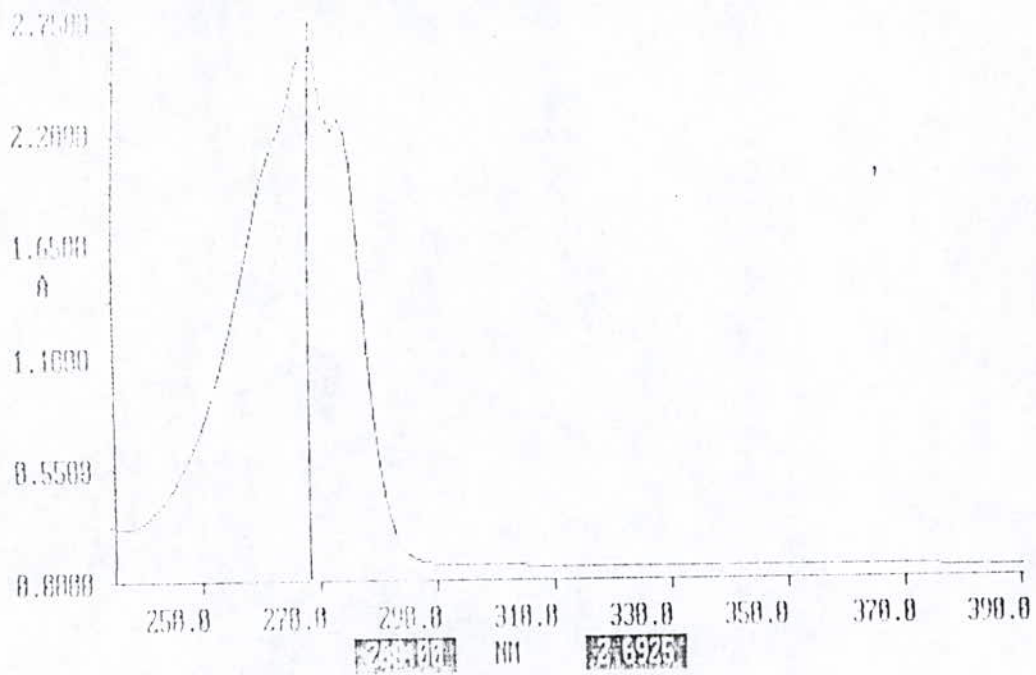


Figure-9 spectre du phénol dans le domaine de l'UV.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) : S.CHERID ; biodégradation des hydrocarbures ; techniques de bio-réhabilitation des sols pollués ; communication JST 3 ; Alger ; Avril 1998.
- (2) : J.RODIER ; Analyse de l'eau ; 7^{ème} édition ; 1984.
- (3) : F.FABRE & R.TRUHAUT ; Précis de toxicologie ; tome 1 ; édition SEDES PARIS ; 1985.
- (4) : J.P.DUGUET, B.DUSSERT, J.MALLEVIALE & F.FLESSINGER ; Polymérisation effects of ozone : application of the removal of phenolic compound from industrial wastewaters ; Wat.Sci.Tech ; vol.19 ; pp. 919-930 ; 1987.
- (5) : 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.
- (6) : Fiche toxicologique du phénol ; HACH.
- (7) : C.YURTERI & M.D.GUROL ; Evaluation of kinetic parameters for the ozonation of organic micropolluants ; Wat.Sci.Tech ; vol.21 ; pp.465-476 ; 1989.
- (8) : E.GILBERT ; Biodegradability of ozonation products as a function of DOC elimination by exemple of substituted aromatic substances ; Wat.Res ; vol.21 ; pp.1273-1278 ; 1987.
- (9) : J.MASSCHELEIN ; Ozonation des eaux ; 2^{ème} édition ; 1991.
- (10) : M.D.GUROL & R.VATISTAS ; Photolytic ozonation of phenols ; Wat.Sci.Tech ; vol.19 ; pp.1177-1180 ; 1987.
- (11) : A.P.DAVIS & C.P.HUANG ; Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process ; Wat.Sci.Tech ; vol.21 ; pp.454-464 ; 1989.

- (12) : 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.
- (13) : R.HUGH-EISENHAEUER ; Oxidation of phenolic wastes ; Journal.Wat.Polut.Control.Fed ;vol.36 ; N°9 ; pp.1116-1128 ; 1974.
- (14) : S.E.CHITOUR ; Physico-chimie des surfaces ; vol.2 ; édition O.P.U ; 1992.
- (15) : F.EDELINE ; L'épuration physico-chimique des eaux ; théorie et technologie ; 2^{ème} édition ; 1993.
- (16) : D.M. RUTHVEN ; Principles of adsorption and adsorption processes ; 1984.
- (17) : W.J.WEBER ; simulation and design models for adsorption processes ; Env. Sci. Tech ; vol . 19 ; pp. 1140-1158 ;1987.
- (18) : A.S.MIKAELS ; Ind.Eng.Chem ; Vol.44 ; pp .1922 ; 1952.
- (19) : G.M.LUKCHIS ; Chem. Eng ; Vol.80 ; N°6 ; pp.111 ;1952.
- (20) : C.OUAIHAS ; Chimie organique ; pp.293-304 ; 1982.
- (21) : Y.DJEMAI ZOUGHLACHE ;Cours de microbiologie ; génie de l'environnement ; 4^{ème} année ; ENP 1997.
- (22) : H.MOKRANE ; Cours de réacteur biologique ; génie de l'environnement ; 5^{ème} année ; ENP 1998.
- (23) : W.ARBACKE & S.M.KENEDY ;Activated slud to a phenol transient ; journal.wat.polut.control.fed ;vol.61 ; N°4 ; pp.476-480 ; 1989.
- (24) : M.J.HOBSEN & N.F.MILLIS ;Cemostat studies of a mixed culture growing on phenolics ; Journal.Wat.Polut.Control.fed ;Vol.62 ; N°5 ; pp.1684-691 ; 1990.
- (25) : M.REBHUM & N.GALIL ; Inibition by hazardous compounds integrated oil rafinery ; Journal.Wat.Polut.Control.Fed ;Vol.60 ; N°11 ; pp.1953-1959 ; 1988.