

République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique



Ecole Nationale Supérieure Polytechnique

Département Génie De l'Environnement

PROJET DE FIN D'ETUDES

Présenté par : Mr LAIB Radouane

Thème

**Etude de la Biosorption du phénol sur charbon actif
ensemencé par *Pseudomonas aeruginosa* en système batch**

Proposé et encadré par :

M^{me} S.ZEBOUDJ

Soutenu devant le jury composé de :

Mme A. HELLAL	Professeur, (ENSP)	Présidente de jury
Mr. A. NAMANE	Chargé de cours, (ENP)	Examineur
Mr. A.MAZIGHI	Chargé de cours, (ENSP)	Examineur
Mme J.ARRAR	Maître de conférence, (ENSP)	Examinatrice
M ^{me} S.ZEBOUDJ	Maître de conférence, (ENSP)	Rapporteur

2008-2009

ENP 10 Avenue Hacen Badi El-Harrach Alger

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة تأثير بكتيريا البسودوموناز أيروجينوزا سعة امتصاص الفحم المنشط للفينول و المساحة الخصوصية للفحم. تجارب الامتصاص جرت في نظام ثابت، الوصول إلى حالات التوازن كانت أسرع نسبيا عند استعمال الفحم لوحده أو في حالت الفحم و البكتيريا الميتة. امتصاص الفينول على الفحم لوحده يتبع حركية شبه درجة أولى عكس الفحم المنشط زائد البكتيريا حية التي تتبع حركية شبه درجة ثانية. تمثيل نتائج ايزوتارم الامتصاص دلت بان طريقة امتصاص الفلينول من نوع الامتصاص الفيزيائي بدون تشكيل روابط كيميائية. السعات القصوى للامتصاص المحصل عليها من خلال معادلة لانغموير هي 11.88 مغ/غ فحم لوحده، 7.68 مغ/غ فحم زائد 10 مل بسودوموناز حية، 5.48 مغ/غ فحم زائد 20 مل بسودوموناز حية، 3.53 مغ/غ فحم زائد 30 مل بسودوموناز حية، 12.12 مغ/غ فحم زائد بسودوموناز ميتة.

الكلمات المفتاحية: تصفية المياه، بيو امتصاص، فحم منشط، البسودوموناز أيروجينوزا، فينول، فحم منشط بيولوجي، حركية، ايزوتارم.

Résumé :

L'objectif de ce travail est de savoir qu'elle est l'influence des bactérie pseudomonas aeruginosas sur la capacité d'adsorption sur charbon actif du phénol et sur la surface spécifique du charbon. Les essais d'adsorption sont effectués en système batch. L'état d'équilibre est atteint relativement plus vite avec charbon seul et charbon plus bactéries mortes (3 heures), et 4 heures pour charbon avec bactéries vivantes, L'adsorption du phénol sur le charbon actif seul suit une cinétique de pseudo – premier ordre contrairement à celle sur le charbon actif avec de pseudomonas vivante qui suit une cinétique de pseudo – second ordre. La modélisation des résultats des isothermes d'adsorption a montrer que le procédé d'adsorption du phénol est du type physisorption sans formation de liaisons chimiques. Les capacités maximales d'adsorption obtenues selon l'équation de Langmuir sont de : 11.88 mg.g-1 (charbon seul), 7,68mg.g-1(charbon plus 10 ml de pseudomonas vivantes), 5,48 mg.g-1(charbon plus 20ml de pseudomonas vivantes) , 3,53 mg.g-1 (charbon plus 30 ml de pseudomonas vivantes) et 12.12mg.g-1 (charbon plus pseudomonas mortes) .

Mots clés : Traitement de l'eau, Adsorption, biosorption, charbon actif, pseudomonas aeruginosas, phénol. charbon actif biologique, Cinétique, Isotherme.

Abstract:

The objective of this work knows the effect of pseudomonas aeruginosas bacteria of the adsorption of phenol on the activated carbon and its specific surface. The adsorption tests have been done in a batch system, the equilibrium is reached relatively more quickly with the carbon only (3 hours), and 4 hours with the carbon and lived bacteria. The adsorption of phenol by carbon only follows a kinetics of pseudo-first order, but the adsorption of phenol by carbon and lived bacteria follows a kinetic of pseudo - second order. The modelling of the equilibrium data indicates a physisorption process without formation of chemical links. According to the evaluation using Langmuir equation, the maximum adsorption capacities were: 11.88 mg.g-1(carbon only), 7.68mg.g-1(carbon and 10 ml lived bacteria), 5.48 mg.g-1 (carbon and 20 ml lived bacteria), 3.53 mg.g-1(carbon and 30 ml of lived bacteria) 12.12mg/l (carbon and killed bacteria).

Key words: Water treatment, Adsorption, biosorption, activated carbon, pseudomonas aeruginosa, phenol, biologic activated carbon, Kinetic, Isotherm.

Remerciements

Dieu merci pour le courage et la volonté sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Madame S. ZEBOU DJ pour avoir bien voulu encadrer ce mémoire et pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail, ainsi que pour sa disponibilité dans tous les instants et ses nombreux et précieux conseils.

Je tiens également à adresser mes remerciements à Madame A. HELLAL, pour avoir bien voulu présider le jury de ce mémoire.

Je suis très reconnaissant à tous les membres du jury à savoir, Mademoiselle J .ARRAR et Monsieur A. MAZIGHI et Monsieur A.NAMANE pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail. Sans oublier bien sur Mademoiselle D. HANK pour son aide précieuse tout au long de ce travail.

Enfin, je ne saurai jamais remercier assez mes parents, mon frère Ammar et tous les membres de ma famille qui m'ont toujours aidé et soutenu dans l'effort.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
Chapitre i : généralités sur le phénol.....	2
I-1 Définition du phénol :.....	3
I-2 Propriétés physiques :.....	3
I-3 Principe de fabrication :	3
I-3 Production mondiale :.....	4
I-4 Utilisation et origine des rejets :.....	4
I-5 Normes des rejets :	5
I-6 Comportement du phénol dans l'environnement :	5
Chapitre II : La biodégradation du phénol par la pseudomonas aeruginosas	10
II-1 Le métabolisme bactérien.....	10
II-2 La courbe de croissance bactérienne :	11
II-3 Métabolites de dégradation du phénol :.....	12
II-4 Définition et caractéristique des pseudomonas aeruginosas :	13
Chapitre III : généralité sur l'adsorption et la biosorption.....	15
III-1 Définition :	15
III-2 Application de l'adsorption :.....	15
III-3 Structure de charbon actif en gain :	15
III-4 Application industrielle du charbon actif :	16

III-5 Les types d'adsorption:	17
Adsorption physique : physisorption	17
Adsorption chimique : ou chimisorption.	17
III-6 Parametre influant l'adsorption	17
III-7 Cinétique d'adsorption	21
III-8 Mecanismes de la biosorption	24
Chapitre IV : Matériel et méthodes	29
IV-1 Produits chimiques utilises :	29
IV-2 Matériels utilises :	30
IV-3 Methodologies :	32
Chapitre V : Résultats et discussions :	33
V-I Cinétique d'adsorption et de la biosorption:	33
V-II Isothermes d'adsorption :	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
Conclusion générale	46
Annexes	48
Annexe .1 :	48
Courbe d'etalonnage du phénol :	48
Courbe d'etalonnage de la biomasse a 600nm :	48
Annexe.2 : résultats experimentaux de la cinétique d adsorption :	50
Annexe.3 : résultats expérimentaux des isothermes	51
Références bibliographiques	

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : structure du phénol

Figure II-1 : mécanisme du métabolisme aérobie .

Figure II-2: L'évolution de la croissance bactérienne en fonction du temps

Figure II-3: Métabolites et enzymes des deux chemins oxydatifs « meta » et « ortho » pour la dégradation du phénol

Figure II-4 : Images microscopiques de la pseudomonas aëruginosas

Figure III-1 : Schématisation de la structure du charbon actif

Figure III.2 Utilisation de charbon actif au niveau d'une STEP

Figure III-3 : représentation graphique des isothermes de type I, II, III, VI et V

Figure III-4 : Etapes de l'adsorption

Figure III-5 : Mécanisme d'adsorption

Figure III-6 : Fixation de biofilms bactériens sur le support (charbon actif en grains).

Figure III-7 : Formation d'un biofilm par pseudomonas aëruginosas.

Figure V.I : Cinétique d'adsorption et de biosorption à $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{PH}=6.5 \pm 0.4$.

FiguresV-2 : Ordres des cinétiques à $T=22 + 3^\circ\text{C}$ et $\text{PH}=6.5 + 0.4$

Figures V.3 : Application du modèle de Lagergren à $22 + 3^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6.5 + 0.4$ pour le charbon seul et celui avec des bactéries mortes

Figure V.4 : modèle de Ho et McKay $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$.

Figures V.5 : Isothermes d'adsorption du phénol sur le charbon actifensemencé par les bactéries à $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{PH}=6.5 \pm 0.4$.

Figures V.6 : Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actifensemencé par des Pseudomonas aëruginosa selon le modèle de Langmuir à $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$.

Figure V.7 : Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actifensemencé par des pseudomonas selon le modèle de Freundlich $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$.

Figure V.8 : Isothermes d'adsorption du phénol selon le model de Tempkin. $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{PH}=6.5 \pm 0.4$

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III-1 : différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau IV-1 : caractéristique du charbon utilisé d'après le producteur.

Tableau IV-2 :Appareil utilisés

Tableau V-1 : paramètres des cinétiques

Tableau V.2 : Paramètres d'adsorption du phénol selon le modèle de Langmuir à $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$.

Tableau V.3: Paramètres des isothermes d'adsorption du phénol selon Freundlich

Tableau V.4: Paramètres des isothermes d'adsorption du phénol selon Tempkin : $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$

Introduction générale

Le développement économique et industriel implique une exploitation naturelle de l'eau. Cependant, le problème de rejets des eaux usées ajouté à d'autres types de nuisances, font que le milieu environnemental récepteur, meurt constamment chaque jour.

Dans l'étude de l'élimination de la pollution organique dans l'eau telle que celle du phénol, les procédés physico-chimiques classiques de traitement, tels que l'ozonation, le traitement par les radiations U.V et par l'ozone couplé à UV (Procédés d'oxydation avancée), l'adsorption sur le charbon actif, ainsi les traitements biologiques sont largement utilisés pour l'élimination du phénol dans l'eau et des hydrocarbures en général.

L'adsorption sur charbon actif demeurera la technique de choix dans ce domaine et ce malgré le prix élevé des matériaux adsorbants surtout pour les pays en voie de développement. Ce problème peut être contourné par l'utilisation de produits naturels ou la valorisation de déchets riches en matière carbonée.

Les traitements biologiques d'élimination de ce type de polluants prennent de plus en plus de place surtout qu'ils ne sont pas coûteux, et qu'ils permettent une minéralisation totale des composés phénoliques, et la souche bactérienne pseudomonas est efficace pour dégrader le phénol présent dans l'eau.

La biosorption par l'utilisation des pseudomonas aeruginosas fixées sur charbon actif est un moyen très utilisé à l'échelle industrielle.

Ce travail, consiste en l'étude de l'influences de la fixation des bactéries pseudomonas que se soit mortes ou vivantes sur l'adsorption du phénol sur charbon actif et sur la surfaces spécifique de ce type d'adsorbant.

La première partie présente une synthèse de données bibliographiques sur la structure, et caractéristique du phénol et ses différents traitements, les caractéristiques de la bactérie pseudomonas aeruginosas, ainsi qu'une étude bibliographique sur l'adsorption et la biosorption avec ses mécanismes.

La seconde partie recense les produits, matériels et méthodes et techniques d'analyses utilisés au cours de l'étude de l'adsorption et la biosorption.

Les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion sont présentés dans la troisième partie. Elle expose les résultats obtenus lors des cinétiques d'adsorption et la biosorption du phénol sur charbon actifensemencé par des bactéries vivantes ou mortes, ajustés par les modèles des équations de pseudo - premier ordre de Lagergren (1898), de pseudo second - ordre de Ho et McKay (1998) et celui de la diffusion intra – particulaire de Weber et Morris (1963). Elle donne aussi les résultats des isothermes d'adsorption qui ont été classées et ajustées selon les modèles de Freundlich (1906), de Langmuir (1915), de Tempkin (1940) .

Chapitre I : Généralités sur le phénol

I-1 Définition du phénol :

Les phénols désignent habituellement un ensemble de composés hydroxyles liés à un groupe aromatique tel que le benzène. Dans notre cas c'est le mono hydroxyde de benzène dont la formule générale est Ar-OH [Ouahes, 1988]

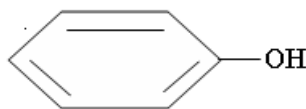


Figure I-1 : structure du phénol

I-2 Propriétés physiques :

- Les phénols sont peu solubles dans l'eau mais très solubles dans les solvants organiques [Ouahes, 1988]. Le phénol devient complètement miscible dans l'eau au-delà de 68,4°C [Pichard, 2003].

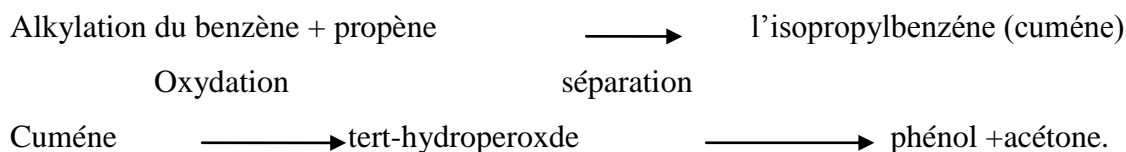
Le phénol est aussi caractérisé par :

- ✓ Un poids moléculaire de 94,11 g/mole ;
- ✓ Un point d'ébullition de 181,8°C à 1013 hPa ;
- ✓ Une densité de 1,132 g/cm³ à 25 °C et de 1,05 g/cm³ à 50 °C ;
- ✓ Une solubilité dans l'eau de 84 g/l à 20 °C ;
- ✓ Une constante de dissociation pKa = 9,89 à 20 °C ;
- ✓ Une pression de vapeur de 0,2 hPa à 20 °C.

I-3 principe de fabrication :

Il existe plusieurs méthodes industrielles pour la production du phénol, les deux méthodes les plus connues sont :

a. **La méthode de Hock** : qui comporte trois phases :



b. la méthode « dow » : consiste à oxyder le toluène pour former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante permettant d'obtenir du phénol. [**Willaert ,1996**].

I-3 Production mondiale :

La capacité mondiale de production est voisine de 8 000 Kt/an en 2000, dont environ 3 500 Kt/an en Europe, 3 000 Kt/an en Amérique du Nord et 1 500 Kt/an en Asie. Durant la période 1995-2000, les prix du phénol ont fluctué entre 380 et 990 Euros le tonne. [**Mathiau ,2004**].

I-4 Utilisation et origine des rejets :

Environ deux millions de tonnes de phénol sont utilisées dans la Communauté européenne annuellement. [**Brenond et Vuichard ,1973**].

Il constitue la matière première pour la production de bisphénol A (2,2-bis-1 hydroxyphénylpropane) utilisé dans la fabrication des résines phénoliques, de caprolactame utilisé dans la fabrication du nylon, d'alkylphénols, d'acide salicylique, de diphenyl-éther, de chlorophénols et d'autres substances chimiques telles que l'acide adipique, la phénolphtaléine et l'acide picrique. Il est également utilisé pour la désinfection, dans la fabrication de dissolvants pour peintures et vernis, dans la fabrication de laques, de peintures, de caoutchoucs, d'adhésifs, de durcisseurs, de matériaux isolants et dans l'industrie pharmaceutique. [**Mathiau ,2004**].

-Le phénol est utilisé principalement comme intermédiaire dans la synthèse organique. Il constitue la matière première pour la production des résines phénoliques.

-La présence de phénol dans l'eau le plus souvent est d'origine industrielle telle que, usines chimique, cokerie, industrie papeterie, raffinerie, pétrochimie...et parfois il vient de la décomposition des produits végétaux comme la lignine, et les eaux résiduares industrielles de cellulose peuvent conduire à l'émission de produits phénoliques. Et aussi le phénol peut apparaitre par la dégradation des produits phytosanitaires (pesticides, fongicides, herbicides...etc.) [**Rodier ,1978**].

Et également rejeté par le métabolisme humain, la quantité rejet est estimée entre 200 et 300 mg/l par jour. [**Rodier ,1978**]

I-5 Normes des rejets :

Selon l'organisation mondiale de la santé OMS, la quantité de phénol rejeté Maximale ne doit pas dépasser la valeur de 0.1 µg/l ,et selon la direction du conseil des communauté européennes qui donne comme indice du phénol dans l'eau destiné à la consommation humaine une concentration maximale de 0.5 µ g/l , à l'exclusion du phénol naturel qui ne réagit pas avec le chlore [**Rodier ,1978**]

I-6 Comportement du phénol dans l'environnement :

le phénol naturel qui ne réagit pas avec le chlore ne présente pas le même degré de toxicité que les autres types de phénol qui peuvent réagir avec le chlore pour donner des acides humiques ou des chlorophénols qui ont l'inconvénient principal de leur saveur extrêmement désagréable et très persistante [**Rodier, 1978**].

a. Milieux aquatiques et solides :

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. signalons aussi qu'au dessus de 68,4°C, le phénol est complètement miscible dans l'eau [**Bisson et Didiriche,2004**].

b. Sols :

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium).

c. Atmosphère :

Dans l'atmosphère, le phénol réagit avec les radicaux hydroxyles formés photo -chimiquement. Un temps de demi-vie de 14 heures pour la dégradation photochimique dans l'atmosphère est obtenu en utilisant une concentration atmosphérique en radicaux OH égale à 5×10^5 molécules/cm³ .

La dégradation par les radicaux NO₃ peut aussi jouer un rôle important dans l'atmosphère. Un temps de demi-vie approximativement égal à 44 minutes peut être calculé pour le phénol. [**Quach.2003**]

d. Chaîne alimentaire:

La biodégradation des phénols simples est en général très bonne, de sorte qu'une accumulation dans la flore ou la faune est peu probable.

En revanche, la biodégradabilité des phénols synthétiques est plus faible, car un grand nombre d'entre eux ont une action bactéricide.

L'accumulation du phénol dans les produits alimentaires est limitée. Les personnes à risques sont les fumeurs, car la fumée de cigarette contient des phénols.

La présence de phénol dans la nappe phréatique a pour effet de polluer l'eau potable et ceci par sa combinaison avec des teneurs même extrêmement faibles en chlore dans l'eau qui implique l'apparition des chlorophénols qui provoquent des odeurs et des goûts désagréables. Pour ce qui est du phénol pur, une réduction de la teneur à 1 µg/l est suffisante pour être à l'abri des goûts. Quant aux chlorophénols, on peut déceler des traces de goût avec une teneur de 0,01 à 0,1 µg/l. Le seuil de Détection organoleptique des chlorophénols étant largement inférieur aux valeurs dangereuses pour la santé, l'élimination de ces substances se fait jusqu'à les rendre indétectables par le goût [Degrement ,1978].

e. La toxicité du phénol :

Le phénol est un produit caustique dangereux, il exerce une action générale sur différents organismes vivants (hommes et animaux).

➤ Toxicité pour l'homme :

Le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition. Le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale sont les principaux sites de métabolisation du phénol. Ceux-ci dépendent de la voie d'exposition. Le phénol est essentiellement éliminé par voie urinaire.

✓ Toxicité aiguë :

Par voie cutanée :

La gravité de l'intoxication cutanée est fonction du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration et de la sensibilité individuelle au sujet. Les symptômes apparaissant très rapidement sont: Maux de tête, faiblesse musculaire, trouble de la vision, respiration rapide et irrégulière.

Les effets locaux rapportés sont des érythèmes ou des dépigmentations cutanées et, dans les cas les plus sévères, des lésions ou corrosions pouvant même atteindre le stade de nécrose

[Bremond et Vuichard ,1973].

Par ingestion accidentelle :

En plus de l'effet toxique sur le tube digestif, on observe des troubles neurologiques, Cardio-vasculaires et une cytolysse hépatique **[Inrs.1997].**

✓ Toxicité chronique :

Plusieurs études réalisées en milieu professionnel rapportent des cas d'intoxication chronique qui se caractérisent par des troubles digestifs (vomissements, difficultés à avaler, ptyalisme, diarrhées), des troubles nerveux (vertiges, maux de tête) et des troubles cutanés (érythèmes, eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans le cas sévère, on note une atteinte hépatique et rénale **[Bremond et Vuichard ,1973].**

➤ Étude chez l'animal :

Le phénol est toxique (réduit l'activité enzymatique) ou mortel pour les poissons même à des concentrations très basses, par exemple, 5 à 25 mg **[Wallece, 1993].**

Parmi les effets sensibles observés chez les animaux de laboratoire, il y a des transformations histo-pathologiques du foie et du thymus, la réduction du nombre de certaines cellules du sang, la suppression de la réaction immunitaire et des effets sur le système nerveux.

Aucune DL50 (dose létale) n'a été publiée **[Bremond et Vuichard ,1973].**

f. Les procédés de traitement des rejets phénoliques :

Les procédés de traitement des rejets d'eaux phénoliques se repartissent en deux grandes catégories.

La première catégorie vise à la récupération des phénols par des méthodes d'extraction et d'évaporation. En effet, si le volume d'eau rejeté par jour est élevé et si les conditions techniques sont présentes, la récupération du phénol s'avère être la meilleure solution.

Par contre, la deuxième catégorie permet leur élimination. Ainsi, pour les petites exploitations où le volume n'atteint que quelques mètres cube par jour, la récupération n'est pas rentable.

L'élimination des composés phénoliques peut se faire par le biais de procédés physico-chimiques ou biologiques. Cependant les techniques physico-chimiques s'avèrent assez coûteuses comparées aux méthodes biologiques [Viala, 1998].

➤ **Les procédés de traitements physico-chimiques :**

✓ **Adsorption sur charbon actif :**

L'adsorption sur charbon actif est un procédé de plus en plus employé pour le traitement des eaux résiduaires, surtout pour éliminer les micropolluants toxiques. Le charbon actif peut être ajouté à l'eau à traiter sous forme de poudre, ou bien l'eau passe à travers des colonnes remplies de charbon actif en grains. Dans une colonne, le charbon est constamment en contact avec la solution, et la vitesse d'adsorption dépend de la concentration des substances à éliminer [Koller.1987].

✓ **Traitement par l'ozone:**

L'ozone présente une action directe sous sa forme moléculaire qui oxyde, par cycloaddition.

La décomposition de l'ozone entraîne la formation de radicaux libres qui lui confèrent une action oxydante très puissante [Cardot. .1999].

Plusieurs auteurs ont montré que l'ozone peut induire l'oxydation des composés phénoliques et les produits d'ozonation de ces derniers sont plus biodégradables que les composés à l'état initial [Fabre et Truhaut, 1985].

✓ **Traitement par les radiations U.V :**

Une partie de l'action globale de ce traitement consiste en l'activation du composé

oxydé au moyen des photons introduits dans le milieu, ont montré que les rayons U.V, donnent à l'eau, en présence d'oxygène, des réactions radicalaires en chaîne produisant des radicaux tels que OH° et O_2H° (hydroxyde et hydro peroxyde) [Gurol et Vatistas 1987].

✓ **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. Son emploi est particulièrement intéressant, car il agit comme décolorant, désodorisant et désinfectant.

➤ **Les précédés de Traitements physiques :**

✓ **Procédé à membranes :** le but de ce procédé est de retenir le côté concentrât des matières dissoutes dans l'eau brute (sels, impuretés organiques, métaux lourds) pour obtenir un perméat qui n'en contienne plus [Koller.1987].

✓ **Dégazage physique :** le stripping, ou désorption, est une opération par laquelle un soluté gazeux est chassé de l'eau par l'action d'un autre gaz appelé gaz laveur (air, vapeur d'eau, gaz carbonique, gaz naturel, etc.). Effectué à température ambiante ou à des températures supérieures à 100°C (en utilisant la vapeur d'eau comme gaz laveur), le stripping réalisé dans des colonnes à garnissage concerne essentiellement l'élimination des phénols volatils [Koller.1987].

✓ **Extraction liquide-liquide :** cette technique est mise en œuvre dans certains cas pour l'élimination et la récupération des rejets organiques toxiques tels que le phénol au moyen d'un solvant non miscible à l'eau (benzol, acétate de butyle). On extrait de cette dernière le polluant ou certaines substances ayant une valeur commerciale qui s'y sont dissous. Cette technique, peu pratiquée, trouve une application dans l'épuration de rejets particulièrement concentrés en composés phénolés.

Les procédés conventionnels de précipitation, d'échange d'ions, électrochimique et/ou membranaire sont communément appliqués au traitement des effluents industriels.

Cependant, l'application de tels procédés est parfois restreinte par des contraintes techniques ou économiques [Bal et Lallam.2002].

➤ **Les procédés de traitements biologiques :**

La nocivité d'un produit toxique pour l'environnement dépend largement de sa durée de vie. La plupart des polluants sont instables: l'action combinée des micro-organismes et de facteurs physico-chimiques provoquent la décomposition de ces produits en substances non polluantes. Plusieurs microorganismes appartenant à diverses espèces ont prouvé leur capacité à utiliser le phénol comme source de carbone et d'énergie pour le maintien de leur métabolisme de base et le transformer en substance non toxique suite à un ensemble de réactions catalysées par des enzymes [Koller.1987].

Chapitre II : la biodégradation du phénol par la pseudomonas aeruginosas

II-1 Le Métabolisme bactérien

Le métabolisme de la matière organique dans un procédé biologique aérobie peut être décrit comme suit :

- Matière organique + O₂ + N + P → microorganismes + CO₂ + H₂O + résidu soluble non dégradabile.
- Microorganismes + O₂ → CO₂ + H₂O + N + P + résidu cellulaire non dégradabile [Ecknfelder, 1982].

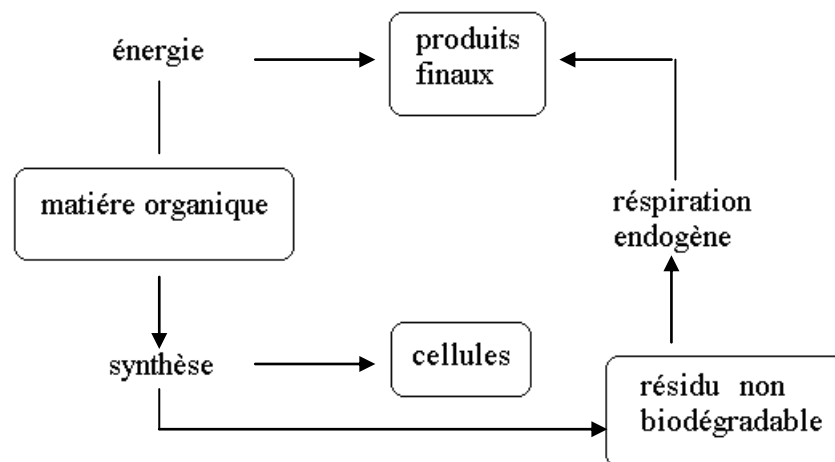


Figure II-1 : mécanisme du métabolisme aérobie [Ecknfelder, 1982]

La nutrition des microorganismes peut se décomposer en quatre phases [Edeline, 1988]:

- **Transport** des aliments du liquide jusqu'à la surface de la bactérie ;
- **Adsorption** des aliments sur la membrane cellulaire (pour les organismes incapables de se mouvoir pour prendre leur nourriture) ;
- **Prédigestion** par des exoenzymes ou des enzymes de surface, pour réduire les dimensions des molécules ;
- **Perméabilité** ou franchissement de la membrane cellulaire ; métabolismes avec ces deux aspects : anabolisme et catabolisme.

Le milieu de culture, où évoluent les microorganismes, doit par sa composition satisfaire deux fonctions [Roques, 1980].

- Mettre à la disposition des microorganismes un composé facilement dégradable dont l'énergie de dégradation pourra être récupérée par eux pour l'édification de nouvelles cellules ;
- mettre à la disposition des microorganismes les éléments indispensables à l'édification de ces nouvelles cellules : eau, carbone surtout mais aussi azote, phosphore, soufre, potassium, sodium, magnésium, etc....

La présence d'un de ces éléments en quantité insuffisante induit à une carence dans le milieu de culture. Un élément est dit limitant dans le cas où son épuisement après consommation par les microorganismes provoque un arrêt de la croissance, c'est donc cet élément qui règle la croissance.

II-2 La courbe de croissance bactérienne :

En milieu non renouvelé, la croissance bactérienne est limitée et suit différentes phases

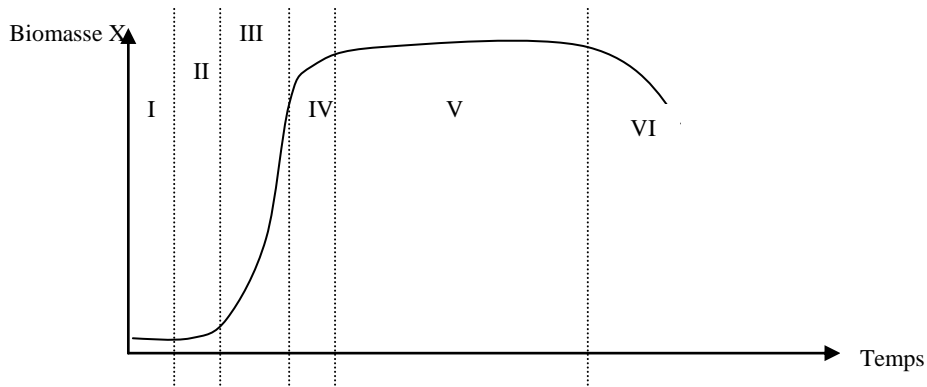


Figure. II-2: L'évolution de la croissance bactérienne en fonction du temps

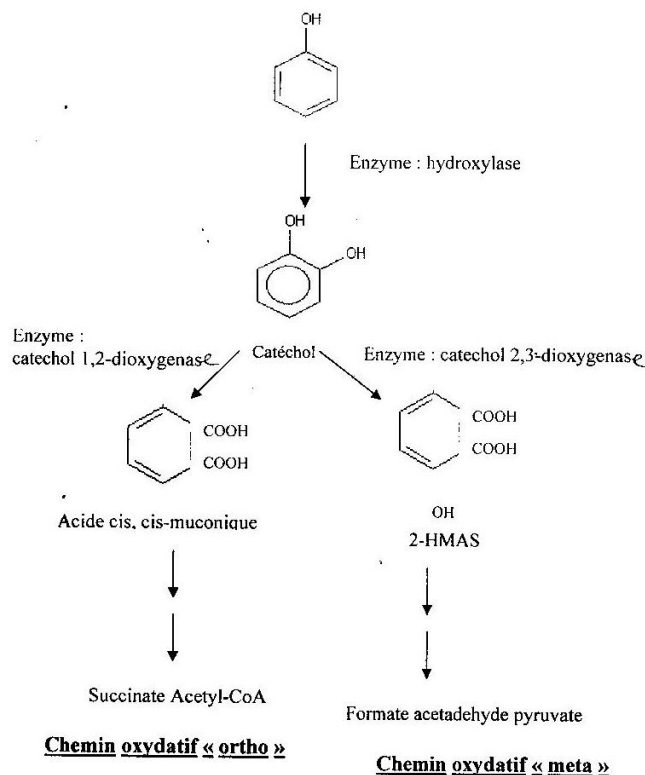
On distingue les différentes phases suivantes :

- **La phase I :** où X reste identique à X_0 c'est la phase de latence caractérisée par $\mu=0$ et G tendant vers l'infini ;
- **La phase II :** ou phase d'accélération : X augmente, μ augmente, G diminue ;
- **La phase III :** où X augmente en fonction du temps de façon exponentielle où μ est maximale et G est minimale ;
- **La phase IV :** dite de décélération : l'augmentation de X est faible, μ diminue et G augmente
- **La phase V :** où X est à son maximum et s'y maintient. C'est la phase stationnaire avec $\mu=0$ et G tendant vers l'infini ;
- **La phase VI :** où X diminue proportionnellement à t . Elle est appelée phase de déclin.

II-3 Métabolites de dégradation du phénol :

Plusieurs micro-organismes appartenant à diverses espèces ont montré leur capacité à utiliser le phénol comme source de carbone et d'énergie, par transformation en substances non toxiques suite à un ensemble de réactions catalysées par des enzymes de nature inductible. Il s'agit le plus souvent d'une mono-oxygénase fonctionnant comme hydroxylase. Cette enzyme fonctionne avec l'oxygène de l'air et une source d'électrons (ici NADH). L'un des atomes d'oxygène O₂ est incorporé dans le substrat, l'autre se trouve dans une molécule d'eau pour donner le catéchol, celui-ci est éventuellement métabolisé par un enzyme pour donner en chemin un oxydatif « ortho », succinate acetyl- COA, et en chemin oxydatif « méta » le format acétaldéhyde pyruvate.

Les noyaux aromatiques et les composés cycliques sont d'une façon générale accessibles aux attaques bactériennes : *Pseudomonas*, *Vibrions*, *Achromobacteriae* et *Mycobacterium*, qui constituent des artisans fréquents de cette dégradation. Le phénol est oxydé [willart et Baron ,1996].



FigureII-3: Métabolites et enzymes des deux chemins oxydatifs « meta » et « ortho » pour la dégradation du phénol [R.willart ,R .baron ,1996].

II-4 Définition et caractéristique des *Pseudomonas aeruginosa* :

Famille des Pseudomonaceae qui comprend plus de 140 espèces (*Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Burkholderia cepaciae*, *Pseudomonas putida*...). Bacille à gram négatif, aérobies strictes (ne pouvant vivre et se multiplier qu'en présence d'oxygène), mobile à cause des flagelles, oxydase(+) et incapable de fermenter les sucres, *pseudomonas aeruginosa* est largement présente dans l'environnement (eau, sol, végétaux).

On les rencontre dans l'environnement hospitalier à des fréquences variables selon les lieux. Ils sont souvent la cause dans les petites épidémies d'infection nosocomiales, c'est une bactérie pathogène pour l'homme (infections cutanées postchirurgicales ; C'est une bactérie qui résiste à certains antibiotiques selon les espèces.

a- Classification de l'Arpent.2002 des *pseudomonas aeruginosa* :

- domaine** : eubactérie à gracicules gram (-).
- Classe** : proteobacteria.
- Sous classe** : γ
- Ordre** : des pseudomonadales.
- Famille** : des pseudomonadaceae.
- Genre** : *pseudomonas* avec nombreux espèces [**Delarras, 2003**].

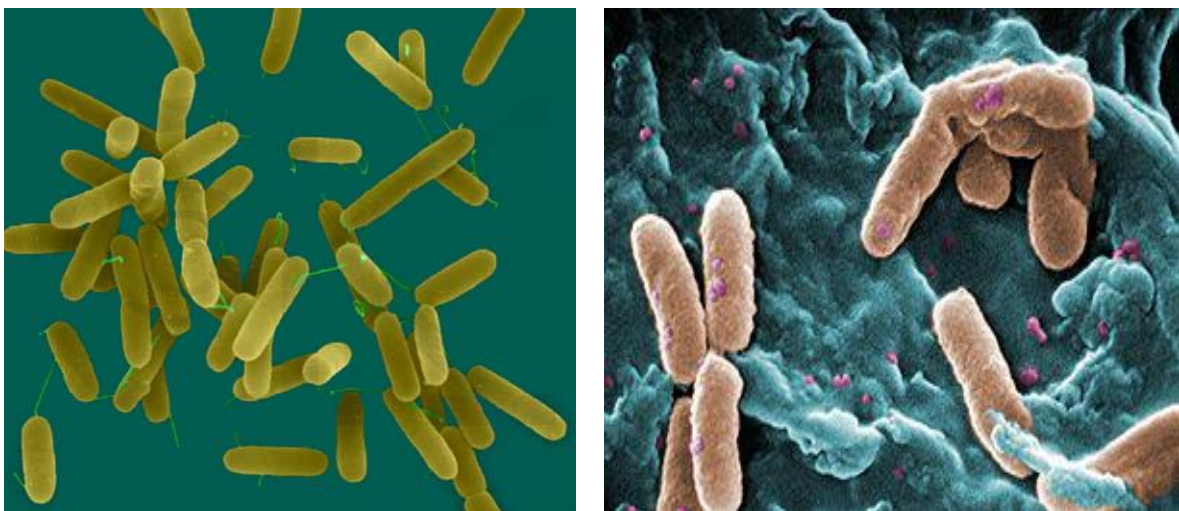


Figure II-4 : Images microscopiques de la *pseudomonas aéruginosa*

b. Mode de développement :

Pseudomonas aeruginosa dans la nature peut se développer à un PH =7.1 et à une température variante entre 4C° et -42 C° [Rodier ,1978].

-Sa croissance peut être :

- * Dans un biofilm attaché à une certaine surface ou substrat.
- * En une forme planctonique, comme cellule libre nuageuse activement mobile au moyen de flagelles.
- * En commensale dans le tube digestif de l'homme.
- * Au sein des organismes immunodéprimés dans les poumons des personnes [Delarras, 2003].

a-Caractères bactériologiques spéciaux :

Pseudomonas aeruginosa n'est pas particulièrement distinctive comme un Pseudomonad. Il a quelques caractéristiques qui sont remarquables, et qui ont une relation avec ses pathogénèses [Delarras, 2003].

- Bacille gram négatif ;
 - Très mobile grâce à des flagelles polaires (déplacement en ligne droite) ;
 - Aérobic strict ; vivre en présence total de l'oxygène.
 - Réduction des nitrates en nitrites, et du phénol.
 - Résiste peu à la dessiccation ;
 - Les facteurs de croissance organiques ne sont pas exigés ;
 - On peut utiliser plus de 30 composés organiques pour la croissance; elle peut vivre dans l'eau distillée.
 - Elle est naturellement résistante à beaucoup d'antibiotiques.
- *Norme pour les *pseudomonas aéruginosas* dans l'eaux suivant la réglementation française et de 0/250ml [Delarras,2003].

Chapitre III : Généralité sur l'Adsorption et la biosorption

III-1 Définition :

l'adsorption est un procédé physicochimique de traitement des eaux, en générale c'est l'accumulation à la surface d'un liquide ou d'un solide d'une quantité d'adsorbat que soit en liquide ou en gaz, dans notre cas c'est l'accumulation du phénol sur la surface ou à l'intérieure du charbon actif en grains, c'est un phénomène exothermique [**Oscik, 1982**].

III-2 Application de l'adsorption :

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilité des solutions éprouvées pour résoudre les problèmes spécifiques à chaque type d'industrie.

En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants:

- Séchage
- Traitement des huiles
- Traitement des gaz
- Industrie textile
- Décoloration
- Traitement des eaux [**ROBEL.1989**].

III-3 Structure de charbon actif en gain :

La texture du charbon actif se présente sous la forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbones ordonnés. Cette structure définit des pores à l'intérieur de la particule de charbon qui sont classés en trois catégories différentes représentées sur la figure 6.

[**Cardot, 1999**].

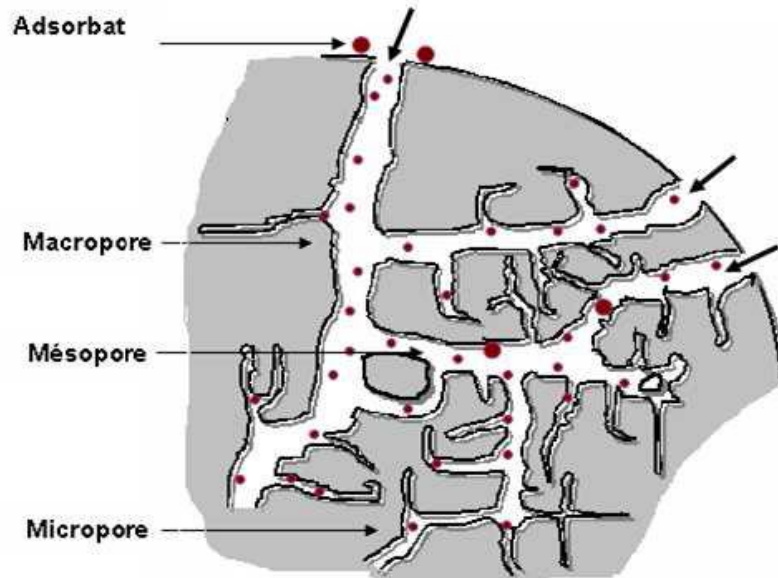


Figure III-1 : Schématisation de la structure du charbon actif [Quach .2003]

III-4 Application industrielle du charbon actif :

Le charbon actif en grains est largement utilisé pour la filtration gravitaire rapide ou lente (filtres sandwich) dans des adsorbants fixes ou mobiles. Il est utilisé dans une STEP comme le montre la figure III.2 .

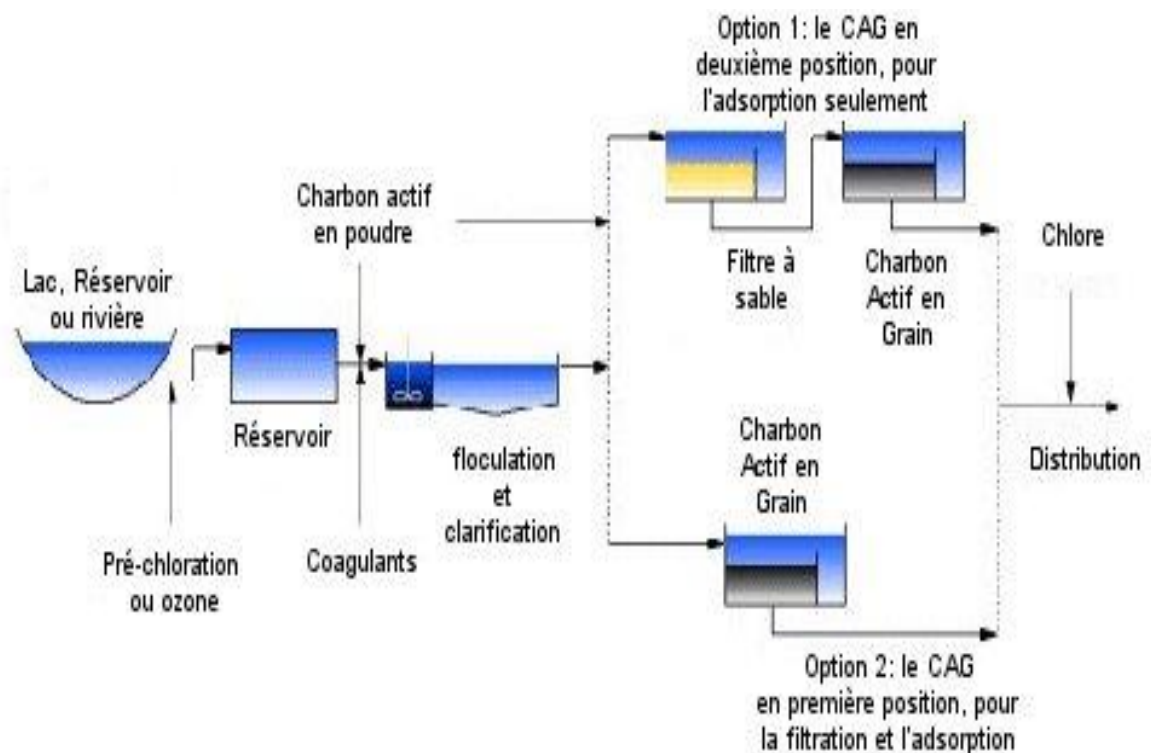


Figure III.2 : Utilisation de charbon actif au niveau d'une STEP

III-5 les types d'adsorption:

Il existe deux types d'adsorption :

Adsorption physique : Physisorption

Les forces mises en jeu pour attirer l'adsorbable sont des forces de VAN DER WAALS, de même type que celles qui assurent la cohésion des liquide c'est un phénomène exothermique réversible suivant la pression de l'adsorbat, il ya formation d'une monocouche suivie d'une multicouche avec augmentation de la pression au niveaux des micropores. La chaleur libérée est de (2 à 6 k cal/mole).

Adsorption chimique : ou Chimisorption.

C'est une véritable réaction chimique irréversible avec la formation d'une seule couche moléculaire, elle conduit à la formation de liaisons covalentes ou électrovalences entre la molécule adsorbée et la surface du solide, l'énergie libérée et plus fort que celle de la physisorption est de l'ordre 10 à 20 k cal /mole [Puri, 1980].

Tableau III. 1: Différences principales entre l'adsorption physique et chimique [48]:

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physique de VAN DER WAALS	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

III-6 Paramètre Influant L'adsorption :

a. Nature de l'adsorbant:

En règle générale, les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, les solides non polaires, tels que le charbon actif, adsorbent de préférence des substances non polaires [ROBEL , 1989].

b. Type d'adsorbant :

Le type d'adsorbant est caractérisé par:

- Le volume total des pores de charbon actif

- La distribution de la grandeur des pores.
- La surface développée du matériau.

c. Nature de l'adsorbat:

Il est caractérisé par:

- Sa polarité: un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire.
- Son poids moléculaire
- Sa taille moléculaire [ROBEL.1989]

d. Nature du milieu dont le produit devra être adsorbé:

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante

- Le diamètre et la structure des pores jouent un rôle important sur l'adsorption
- L'humidité est considérée comme compétition entre les molécules d'eau et le composé à adsorber.

e. La température:

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid.

La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique. Cependant, il est possible de rencontrer des processus de chimisorption endothermique [Weber , 1972].

f. Force ionique :

L'augmentation de la force ionique par ajout d'ions tel que NaCl par exemple diminue l'adsorption.

III-7 Isothermes d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse de charbon et la concentration d'impuretés en solution à une température donnée [Desjardins, 1997]. Elles sont classées en cinq catégories :

- **Isotherme de type I** : elle représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée à la surface de solides à micropores inférieurs à 25Å°.
- **Isotherme de type II** : lors de ce type d'isotherme, il y a formation d'une polycouche après saturation de la surface d'une couche monomoléculaire. Ceci se produit pour des solides dont les dimensions des pores sont supérieures à 500Å°.
- **Isotherme de type III** : l'existence de sites énergétiques préférentiels induit à la formation de polycouche dès le début de l'adsorption avant même la saturation de la première couche.
- **Isotherme de type IV et V** : elles sont similaires respectivement aux isothermes de type II et III et s'obtiennent pour des solides poreux (diamètres entre 15 et 500Å°). Lors de la formation des couches polymoléculaires à l'intérieur des pores, il y a rencontre des épaisseurs de la couche adsorbée pour former un ménisque. Au moment de la désorption, pour une même valeur de la pression, la quantité de liquide évaporée est supérieure à celle adsorbée. C'est ce qui est appelé phénomène d'hystérésis que l'on observe aux pressions élevées.

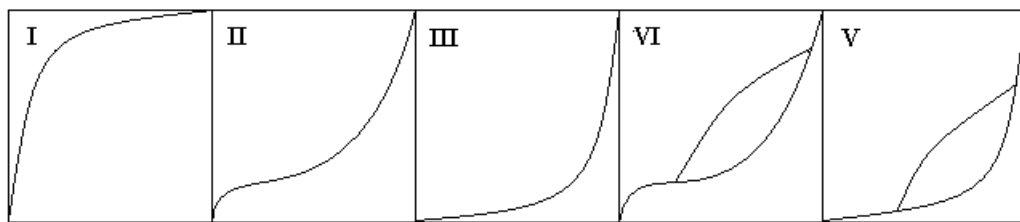


Figure III-3 : représentation graphique des isothermes de type I, II, III, VI et V

a. Les lois des isothermes :

1- Equation de Freundlich :

Selon Freundlich,

$$x/m = k C_e^{1/n} \quad (1)$$

x : quantité d'adsorbat adsorbée ;

m : quantité du solide adsorbant ;

Ce: concentration à l'équilibre ;

k et n : constantes expérimentales positives, fonctions de la température, de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante:

$$\text{Log } (x/m) = \log K + 1/n \log C_e \quad (2)$$

Cette équation est celle d'une droite de pente 1/n, et d'ordonnée à l'origine log K.

En général, n est compris entre 0.8 et 2, et est proportionnel à la force d'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour les quelles il est recommandé.

L'équation représente une adsorption en monocouches localisées sans interactions [Desjardins, 1997].

b- Equation de Langmuir :

Selon Langmuir,

$$V = (V_m \cdot a \cdot P) / (1 + a \cdot P) \quad (3)$$

Cette équation peut être mise sous une autre forme (Desjardins, 1997) :

$$P/V = (P/V_m) + (1/(a \cdot V_m)) \quad (4)$$

V : volume adsorbé à la pression P

V_m : volume pour lequel tous les sites sont occupés

a : constante de Langmuir

L'équation de Langmuir est établie selon les hypothèses suivantes :

1. existence de plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon actif ;
2. l'affinité pour le soluté est la même pour tous les sites ;
3. l'activité à un site n'affecte pas celle aux sites adjacents ;
4. un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (Q_m) et la constante de Langmuir K_d = 1/b (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat), cette linéarisation est donnée par la relation suivante:

$$1/x/m = 1/(q_m \cdot b C_e) + 1/q_m \quad (5)$$

Si on trace $C_e/(x/m)$ en fonction de C_e on aura une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée $1/q_m \cdot b$ et on calcul a le facteur de séparation telque :

$$a=1/(1+BC_0) \quad (6)$$

c. Isotherme de Tempkin :

Contient un facteur qui prend en compte explicitement les interactions d'adsorption espèces-adsorbant. Il suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche décroît linéairement avec le recouvrement due à la répulsion adsorbant – adsorbant et que l'adsorption est une distribution uniforme de l'énergie maximale d'agglutinions.

Il est utilisé le plus souvent sous sa forme linéaire [Temkin, 1936], suivant la forme :

$$Q_e = B \log A + B \log C_e \quad (7)$$

$$B = RT/b \quad (8)$$

A : est la constante de l'isotherme de Tempkin en l/g

b : est la constante relative à la chaleur de sorption en j/mole

R : est la constante des gaz parfaits = 8.314 J/mol.k

T : est la température absolue en K

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g.

C_e : la concentration dans la solution a l'équilibre en mg/l.

III-8 Cinétique d'adsorption :

a. Définition de la cinétique:

L'évolution en fonction du temps de la quantité adsorbée de soluté sur la surface du charbon actif en grains est nommé cinétique d'adsorption. Elle a pour objectif principal la mesure du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre.

. et permet de comprendre le mécanisme d'adsorption [Desjardins, 1997].

b. Modèles des cinétiques :

Plusieurs modèles de cinétiques ont été proposés pour expliquer le mécanisme :

➤ Model cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (9)$$

La forme linéarisée de cette équation par intégration entre l'état initial $t=0$ et l'état final $t=t$:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2,303} \quad (10)$$

Où :

- Q_e est la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (en mg/g)
- Q_t est la quantité d'adsorbat fixée par l'adsorbant à l'instant t (en mg/g)
- K_1 est la constante de vitesse d'adsorption.

➤ **Modèle de pseudo-second ordre de HO et McKAY :**

C'est un modèle qui caractérise la modélisation des résultats d'adsorption avec des matériaux d'origine biologique. Cette équation s'écrit comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (11)$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \quad (12)$$

Elle est aussi utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (13)$$

- K_2 est la constante de vitesse d'adsorption (en g/mg.mn)

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra-particulaire.

➤ **Modèle de Weber et Morris :**

$$Q_t = K_p t^{1/2} \quad (14)$$

Q_t est la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (en mg/g)

K_p est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (en mg/g.min)

c. Mécanisme de l'adsorption.

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes:

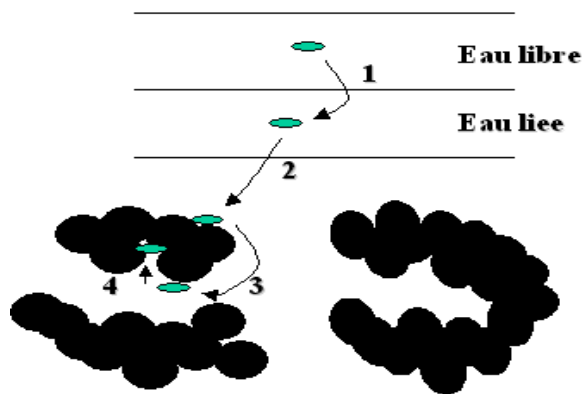


Figure III-4 : Etapes de l'adsorption

Etape1 : Transfert de la particule. (très rapide)

Etape2 : Déplacement du soluté jusqu'à être en contact avec le charbon. (rapide)

Etape3 : Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration.
(lente)

Etape4 : Adsorption dans un micropore. (très rapide)

Le niveau d'activité de l'adsorption est basé sur la concentration de la substance dans l'eau, la température et la polarité de la substance. Une substance polaire (soluble dans l'eau) ne peut pas ou est très mal supprimée par le charbon actif, alors qu'une substance non polaire peut être totalement supprimée par le charbon actif. L'adsorption est moins efficace contre les solvants polaires et les composés chlorés avec une faible charge moléculaire. L'adsorption des composés ionisés est faible. Tout type de charbon a sa propre

isotherme d'adsorption (voir figure 1 ci-dessous) et dans le traitement de l'eau cette isotherme est définie par la fonction de Freundlich [**Cardot.1999**].

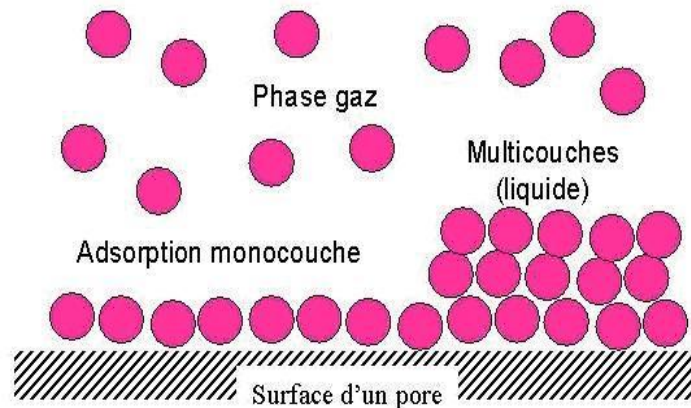


Figure III-5 : Mécanisme d'adsorption

III-9 Mécanismes de la biosorption :

a. Définition de la biosorption :

La biosorption est une propriété de certains types de biomasses microbiennes, vivantes inactives ou mortes, à lier et concentrer les produits nocifs contenus dans une solution aqueuse en faible concentration. Les recherches menées sur la biosorption ont révélé qu'elle était parfois un phénomène complexe où les espèces pouvaient être déposées sur le biosorbant au moyen de différents mécanismes de sorption tels que l'échange d'ions, la complexation, la chélation, la (micro) précipitation, les interactions électrostatiques etc... En effet, les ions métalliques ainsi que d'autres éléments peuvent se fixer à la biomasse par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la nature de la biomasse et des conditions environnementales. Ces mécanismes par lesquels ces éléments se fixent à la biomasse font intervenir le plus souvent des interactions électrostatiques, les forces de Van Der Waals, des liaisons covalentes, des réactions d'oxydoréduction, de la précipitation ou une combinaison de ces différents procédés. Les groupements de la biomasse chargés négativement tels que les groupements carboxyliques, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour adsorber d'autres éléments. Dans la littérature, on trouve de nombreux articles impliquant la fixation de certains métaux lourds par des bactéries spécifiques. [Ghigo, 2004].

b. Processus d'adsorption sur le charbon actif biologique :

L'élimination de la matière organique biodégradable fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bioélimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice et de la surface du charbon. Bien que le charbon actif soit un adsorbant, c'est aussi un milieu de fixation pour la croissance bactérienne. Les deux types du charbon actif, en poudre (CAP) ou bien en granulés (CAG), peuvent être utilisés dans le processus du charbon actif biologique. On trouve des bactéries hétérotrophes de morphologie bacillaire gram- comme *Pseudomonas*, des bâtonnets gram+ de la famille *Bacillus*, quelques coques gram+ mais jamais de bactéries anaérobies strictes [Edeline,1988]. Cependant, en se basant sur les caractéristiques de l'eau d'alimentation et la nature du processus, les types appropriés pour le charbon actif sont sélectionnés. La plupart des CAG sont utilisés comme des lits filtrants fixés.

Les avantages du charbon actif biologique sont largement approuvés dans la recherche, notamment pour la stabilité du système.

D'après la littérature, la population bactérienne est maximale sur charbon actif après une utilisation de celui-ci durant deux mois. La population bactérienne, telle que *Pseudomonas aeruginosa*, s'élève à 10^8 germes.cm⁻³. La croissance est plus développée sur charbon actif que sur sable ou charbon inactivé. Les bactéries adhèrent sur toute la surface du charbon, y compris dans les micropores de diamètre supérieur à 300nm.

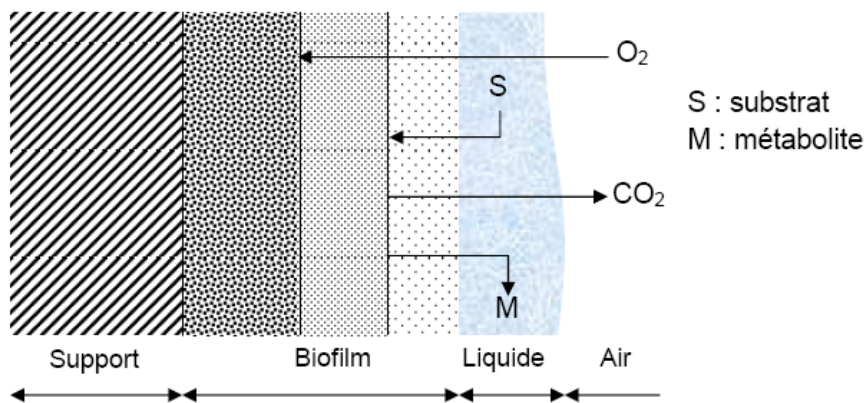


Figure III-6: Fixation de biofilms bactériens sur le support (charbon actif en grains). [Edeline,1988].

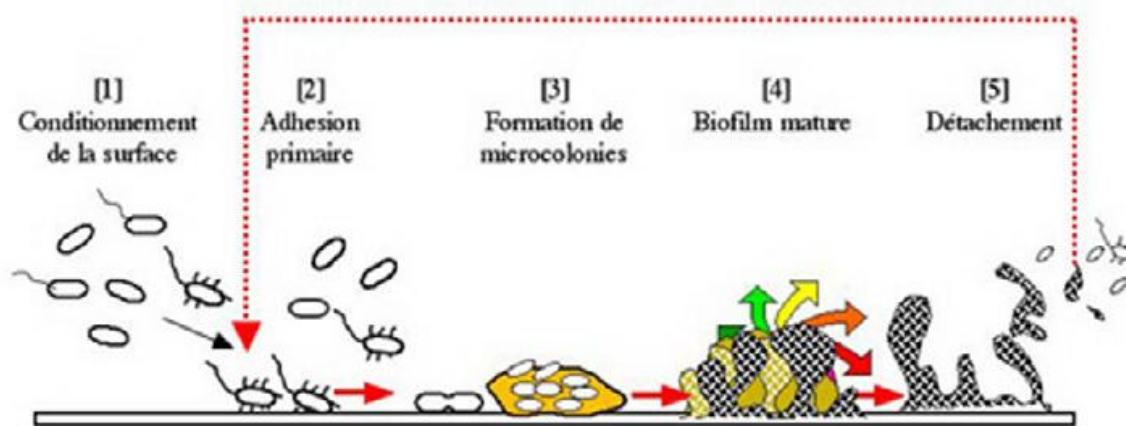


Figure III-7 : Formation d'un biofilm par *pseudomonas* aéruginosas. [Quach ,2003].

c. La biosorption et ses domaines d'application :

Il existe des quantités importantes de biomasses qui n'ont pas trouvé jusqu'à présent de valorisation intéressante et qui sont capables d'adsorber naturellement certains éléments toxiques. Il s'agit de résidus de fermentation industrielle constitués principalement de boues de mycélium de divers champignons cultivés pour produire des enzymes, des acides organiques, ou des antibiotiques. Ces biosorbants pouvant être régénérés, s'avèrent sélectifs, performants et très économiques. Leurs utilisations semblent particulièrement intéressantes dans les domaines d'applications suivants : [Djelani.2005].

- Purification des eaux riches en métaux,
- Décontamination des eaux usées radioactives,
- Récupération de métaux précieux en solution très diluée,
- Récupération de métaux dans les solutions de traitement des minerais.

Les avantages que présentent les procédés de traitement des effluents industriels par biosorption et que l'on ne trouve pas dans des procédés conventionnels.

d. Facteurs influençant la biosorption :

De nombreux travaux font état de la capacité des bactéries à fixer des composés spécifiques notamment les ions métalliques, parmi lesquels Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , etc... Il se forme alors des complexes cations/groupements anioniques issus d'un constituant de la membrane des bactéries. L'importance de l'affinité d'une liaison au niveau de ces complexes peut dépendre

- des propriétés physico-chimiques du milieu : pH, température, force ionique, concentration en oxygène dissous, présence d'autres cations métalliques ou d'autres ligands.

- du composé chimique biosorbé : ratio taille/charge du composé, de la concentration du composé.

- du biosorbant considéré : la composition de la membrane bactérienne, concentration du biosorbant.

Concernant les propriétés du milieu, différentes études ont été menées mettant en avant l'influence d'une des caractéristiques du milieu sur la qualité de la biosorption.

- du pH :

Plusieurs études dans la littérature font état de l'influence du pH sur la biosorption. Cependant, elles n'aboutissent pas à la même conclusion en fonction du biosorbant ou du composé étudié. Mittelman et Geesey (1985) ont étudié l'influence du pH sur les capacités de fixation du cuivre avec des bactéries. Ils ont ainsi mis en évidence que Plus le PH augmente et plus la capacité maximale à lier le cuivre diminue. **Lopez et al. (2000)** ont étudié l'influence du pH sur la capacité des *Pseudomonas fluorescens* 4F39 d'adsorber différents composé , Ils ont montré que plus le pH augmente, plus la capacité de la biosorption des bactéries augmente ,. Une hypothèse avancée par ces auteurs est que l'augmentation du pH augmente la charge négative à la surface des cellules jusqu'à la totale déprotonation des groupements fonctionnels présents à la surface, favorisant l'attraction électrochimique et l'adsorption des cations. Le pH est le facteur le plus important dans le procédé de biosorption car il affecte la chimie de la solution, l'activité des groupes fonctionnels de la biomasse ainsi que la compétition entre les différents composés présents dans le milieu réactionnel peuvent influencer sur la biosorption [**Cheng et al. 1975**].

- de la force ionique du milieu :

Ledin *et al.* (1995) ont étudié l'influence de la force ionique sur les capacités d'adsorption par les bactéries *Pseudomonas putida*. Ils ont montré que l'augmentation de la force ionique diminuait la capacité d'adsorption des bactéries quelque soit le composé considéré et le pH du milieu. Le pH et la force ionique du milieu sont étroitement liés.

L'introduction dans le milieu d'espèces ioniques ayant pour but de modifier le pH engendré une modification de la force ionique. L'influence de la force ionique est donc à considérer là encore en fonction du pH, du biosorbant et du composé à éliminer.

Chapitre IV : Matériel et Méthodes

IV-1 Produits chimiques utilisés :

a. Charbon actif en grains :

Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique, et l'enjeu majeur de l'emploi du charbon actif en grains, les pesticides et les phénols sont les principaux micropolluants organiques, dans ces cas, seul les phénomènes physico-chimique d'adsorption sont mis en jeux. [Cardot,1999].

b. Identification : c'est un charbon actif en grains nommé : **carbsorb 30 et40**, fabriqué à base de houille bitumineuse développées pour offrir des solutions économiques pour le traitement des eaux ainsi que pour d'autres applications en phase liquide il est moins cher par rapport à d'autre type existants dans le marché.

c. Avantages :

Le charbon en grains à base de houille bitumineuse a de nombreuses propriétés qui expliquent ses performances dans un grand nombre d'applications :

-La capacité d'adsorption permet d'abattre efficacement les molécules organiques ainsi les goûts et odeurs, dans notre cas il est efficace pour l'élimination du phénol.

Propriétés du CAG utilisé :

Tableau IV-1 : Caractéristique du charbon utilisé d'après le producteur.

Caractéristiques	Résultats
Humidité (%)	4.21
% de cendres	5.25
% de porosité	27.0
Indice d'iode (mg/g)	1441
Densité réelle (g/cm ³)	1.59
Densité apparente (g/cm ³)	0.50
V.P.T (cm/g)	1.38
Surface spécifique (m ² /g)	1183

Méthodes d'activation du charbon actif :

- ✓ On met le charbon actif en grains dans un bécher contenant l'eau distillée et on chauffe dans un bain marie pendant 5 heures à température variant entre 100 °C et 150°C.
- ✓ On récupère le charbon et on fait plusieurs lavages (3 ou 4 fois) pour éliminer les impuretés avec de l'eau distillée.
- ✓ Après lavage on met le charbon dans l'autoclave pendant une journée.

Le but de ces différentes opérations est de libérer les sites présents dans ce type de charbon actif aussi élimination des impuretés qui peuvent influencer sur la lecture au spectrophotomètre UV à 270 nm.

IV-2 Matériels utilisés :

a. Appareils :

Tableau IV-2 :Appareil utilisés

Matériels	Type
Agitateur	FISHERBRAND 10511
PH mètre	HANNE INSTRUMENTS 211
Fermenteur (V =2 l)	OMNI-CULTURE (Virtis) 914
Spectrophotomètre Uv-Visible	SHIMADZU UV MINI-1240
Autoclave	WEBECO-GMPH BAD SCHWARTAU
Filtre stérilisant (0,45µm)	MILLEX-HA
Étuve	MEMMERT UE-400
Centrifugeuse	MIKRO 22R HETTICH

b. Souche biologique sélectionnée :

La souche utilisée dans notre étude, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, fournie par l'institut Pasteur d'Alger (IPA) dans un tube de conservation.

b-1. Milieu de culture :

Le milieu de culture contient les substances nutritives indispensables à la croissance des microorganismes, *Pseudomonas aeruginosa* est cultivé dans un milieu de culture dont la composition est détaillée comme suite :

- ✓ KH_2PO_4 (PANREAC) : 0,5g
- ✓ K_2HPO_4 (PROLAB) : 1,5g
- ✓ NaCl : 0.5g
- ✓ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (MERCK): 0.5g
- ✓ NH_4NO_3 (MERCK): 1g
- ✓ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (MERCK): 0.01g
- ✓ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK): 0.01g
- ✓ Glucose : 0.5g
- ✓ Extrait de levure : 2g
- ✓ Eau distillée : 1 litre
- ✓ On ajuste le pH du milieu à 7, le milieu est stérilisé par autoclavage à 120° pendant 20 min.
- ✓ Stériliser le fermenteur contenant le milieu de culture à l'autoclave à 120°C pendant 20 min ;
- ✓ La préculture préparée 24 h ou 48 h avant l'expérience ; Dans la zone stérile :
- ✓ Ajouter respectivement CaCl_2 et FeSO_4 et la solution du phénol d'une concentration connue par filtration stérilisante au fermenteur ;
- ✓ Ajouter la préculture d'un inoculum de 1% au fermenteur.
- ✓ Fixer les conditions opératoires sur le fermenteur (aération, agitation (70 tours /min) et T°C).
- ✓ La souche adaptée au milieu de culture a été récupérée, centrifugée pendant 30 minutes, à l'aide d'une centrifugeuse de marque (MIKRO 22R) à la vitesse de 6000 trs/min et Le culot obtenu a ensuite été doublement lavée avec de l'eau physiologique stérile. et introduit dans le réacteur stérilisé, que ce soit dans l'étude de l isotherme ou la cinétique.
- ✓ Les bactéries mortes sont obtenues avec l'ajout de quelque gouttes de l'eau de javel a la solution bactérienne vivantes.

IV-3 Méthodologies :

Toutes les conversions de la densité optique (DO) vers la concentration (C) en mg/l sont effectuées grâce à la courbe d'étalonnage du phénol présenté dans l'annexe-1 qui avait la pente de 0.0148, et la lecture se fait à une longueur d'onde égale à 270 nm.

Les concentrations de la pseudomonas sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage des Bactéries (en annexe.1) qui avaient une pente égale à 1.929.

a- Méthodologie des isothermes d'adsorption :

L'étude de l'isotherme est faite dans sept (7) flacons pour chaque expérience, contenant des masses croissantes de charbon actif (1g jusqu'à 2.8 g) avec une solution de phénol d'un volume de 100 ml avec une concentration de 100mg/l pour chaque flacon.

Pour les cinq séries de flacon on a des masses croissantes de bactéries vivantes ou mortes avec une densité optique DO pour chaque expérience est de 0.253 donne une concentration de 0.131 mg/l .

b- Méthodologie des cinétiques d'adsorption

L'étude des cinétiques est faite dans des Erlenmeyers de 1 litre Avec une concentration de 100 mg/l en phénol et une masse de charbon de 20g pour les trois cinétiques étudiées. Les essais sont réalisé a des températures ambiantes $T = 22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ et a $\text{pH} = 6.5 \pm 0.4$.avec une agitation lente Ce qui concerne les deux cinétiques, de charbon actif avec des pseudomonas vivantes, et avec des pseudomonas mortes, la concentration bactérienne est de 0.131 mg/l avec un volume de 50 ml mis avec de charbon actif dans un Erlenmeyer de 1 litre.

Chapitre V : Résultats et discussions :

V-I Cinétique d'adsorption et de la biosorption:

L'influence du temps d'agitation sur le l'élimination du phénol dans les différentes expériences étudiées est présentée dans la figure V.1. Elle représente les cinétiques d'adsorption et de la biosorption qui permet de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre. L'étude des cinétiques est faite dans des Erlenmeyers de 1 litre Avec une concentration de 100 mg/l en phénol et une masse de charbon de 20g pour les trois cinétiques étudiées. Les essais sont réalisé a une température ambiante moyenne $T= 22 \pm 3 \text{ C}^\circ$ et à $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$.avec une agitation manuelle.

En ce qui concerne les deux cinétiques, de charbon actif avec des pseudomonas vivantes, et avec des pseudomonas mortes (obtenues a partir l'ajoute de quelque goutte de l'eau de javel a la souche vivante), la concentration bactérienne est de 0.131 mg/l avec un volume de 50 ml mis avec de charbon actif dans un Erlenmeyer de 1 litre.

Le graphe de la figure V.1 est tracé à partir des tableaux de l'annexe-2 :

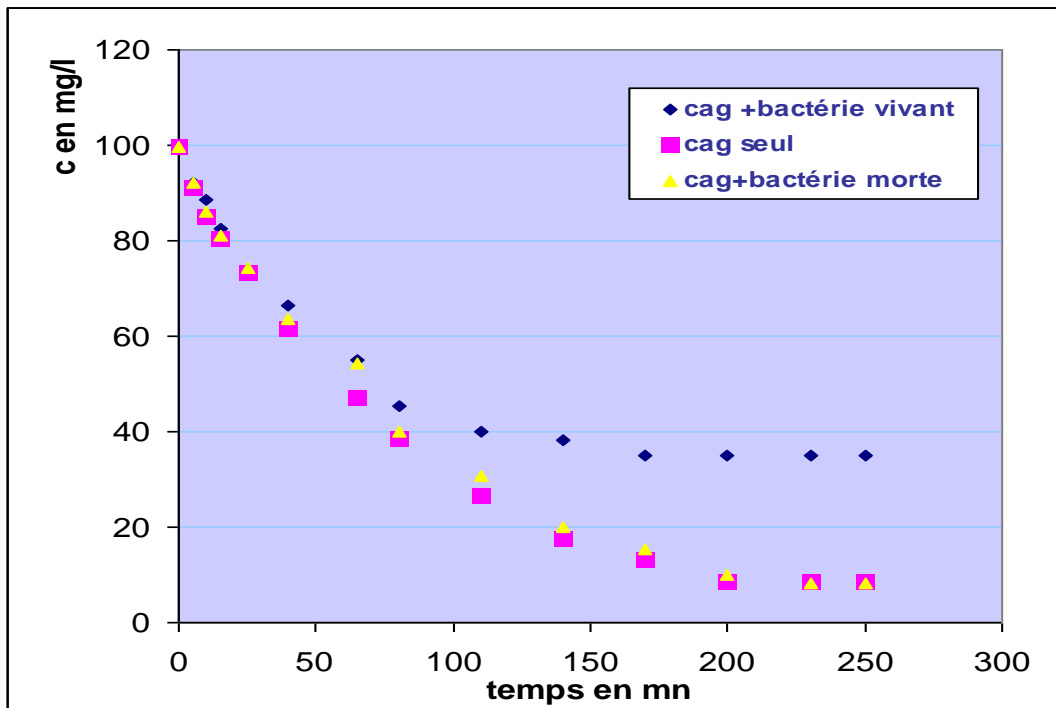


Figure V.I : Cinétique d'adsorption et de biosorption à $22 \pm 3^\circ\text{c}$ et $\text{PH}=6.5 \pm 0.4$.

- Le temps d'équilibre est égale à 200mn pour le charbon seul et le charbon plus pseudomonas mortes c'est-à-dire environ 3 heure pour qu'un équilibre soit atteint.
- Pour le charbon avec de pseudomonas vivantes l'équilibre est attend rapidement après 170 mn

a. Détermination des ordres d'équilibres :

Pour déterminer l'ordre de l'équilibre on a l'équation générale suivante :

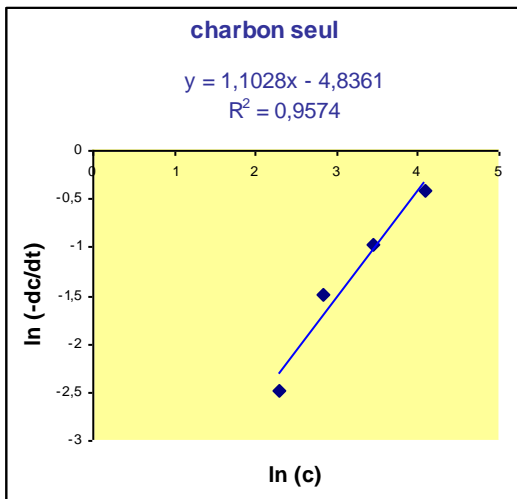
$$(-dc/dt) = k C^n \tag{15}$$

La forme linéaire de cette équation est :

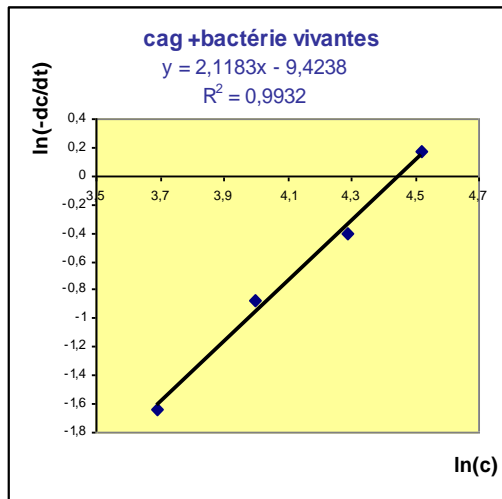
$$\ln(-dc/dt) = n \cdot \ln(c) + \ln k \tag{16}$$

L'ordre de la réaction est la pente de la courbe linéaire de cette équation, **$\ln(-dc/dt)$ en fonction de $\ln(c)$.**[Desjardins,1997]

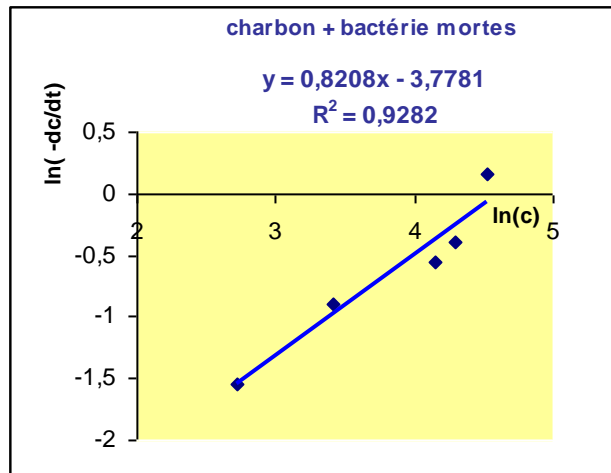
$\ln(-dc/dt)$ est obtenu à partir du tracé des pentes des trois cinétiques des graphes précédents, en prenant des points précis on aboutit les figures V-2 :



a. CAG seul



b. CAG+ bactéries vivantes



c. CAG + bactéries mortes

Figures V-2 : Ordres des cinétiques à T=22 + 3°C et PH=6.5 + 0.4.

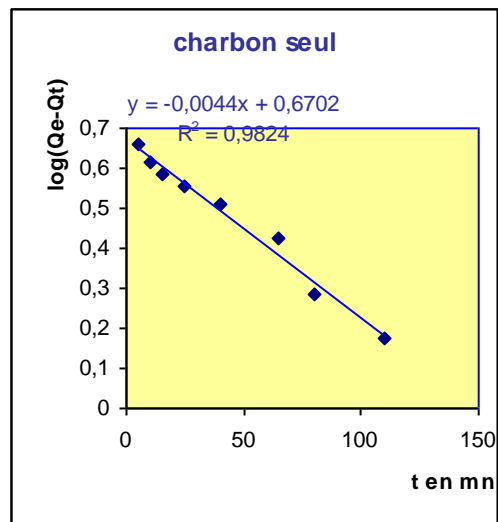
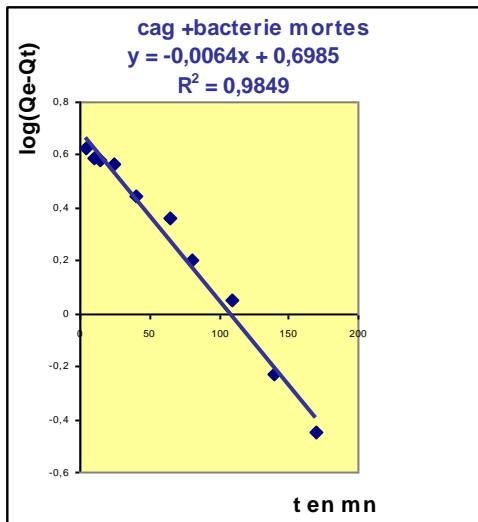
Tableau V-1 : Paramètres des cinétiques

	Ordre n	K	Qe en mg/g
Cag seul	1	9,4.10 ⁻³	91.5
Cag +pseudomonas mortes	1	8.10 ⁻⁵	91.86
Cag + pseudomonas vivantes	2	0.0229	61.5

☉ D'après le graphe l'ordre de la cinétique n =1 pour le charbon seul et le charbon avec des bactéries morte. Pour le charbonensemencé par des bactéries vivantes l'ordre est égal à 2 Pour les deux premiers (CAG + pseudomonas mortes et CAG seul) on applique l'équation de pseudo-premier ordre suggérée par Lagergren(1889) .

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - kt/2,303 \quad (10)$$

La courbe tracée est **log (Q_e-Q_t)** on fonction de **t** sur la figure V-3 ci-dessus



Figures V-3 : Application du modèle de Lagergren à $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$ pour le charbon seul et celui avec des bactéries mortes

D'après la figure V-3 le coefficient de corrélation est égale a 0.98 se qui confirme que ces cinétique sont d'ordre $n=1$.

☉ Pour le charbon avec des pseudomonas vivantes on a d'après le graphe $n=2.11$ donc l'ordre est de 2.

On applique l'équation de pseudo-second ordre suggérée par Ho et Mckey(1998)

De sa forme linéaire suivante:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

(10)

La courbe t/Q_t en fonction de t est présenté sur la figure V-4 ci-dessus

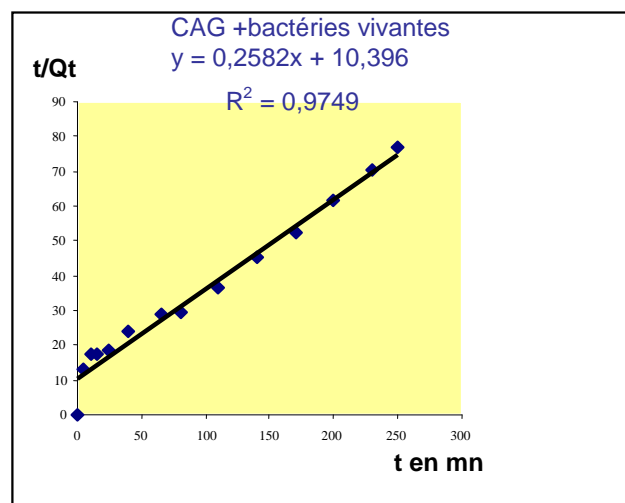


Figure V-4 : modèle de Ho et McKay $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$.

b-Discussions :

- ✓ Le processus d'adsorption a un ordre de réaction égale a 1 dans le cas du charbon actif seul, et celui avec pseudomonas mortes, le temps d'équilibre est environ 200 mn pour une élimination de 91.5 % pour le charbon seul, les deux cinétiques suivent une loi de pseudo-premier ordre de Lagergren ce qui donne un ordre égale a 1.avec des coefficients de corrélation égal a 0.98 pour les deux cinétiques.
- ✓ Dans le cas de charbon actif en grainsensemencé par des bactéries vivantes, l'ordre de la vitesse de réaction est 2, donc, il suit la loi de pseudo-second ordre de Ho et McKay et le temps d'équilibre est inférieur (environ 180 mn pour une élimination de 61.5 % du phénol initial.
- ✓ Dans le cas de charbon actifensemencé par des bactéries mortes, les résultats obtenus sont pratiquement pareils à ceux trouvés lors de l'utilisation du charbon actif seul avec un temps d'équilibre de 200 mn pour une élimination de 91.86 %, il y avait une petite amélioration du rendement d'adsorption par rapport au charbon seul.

V-II Isothermes d'adsorption :

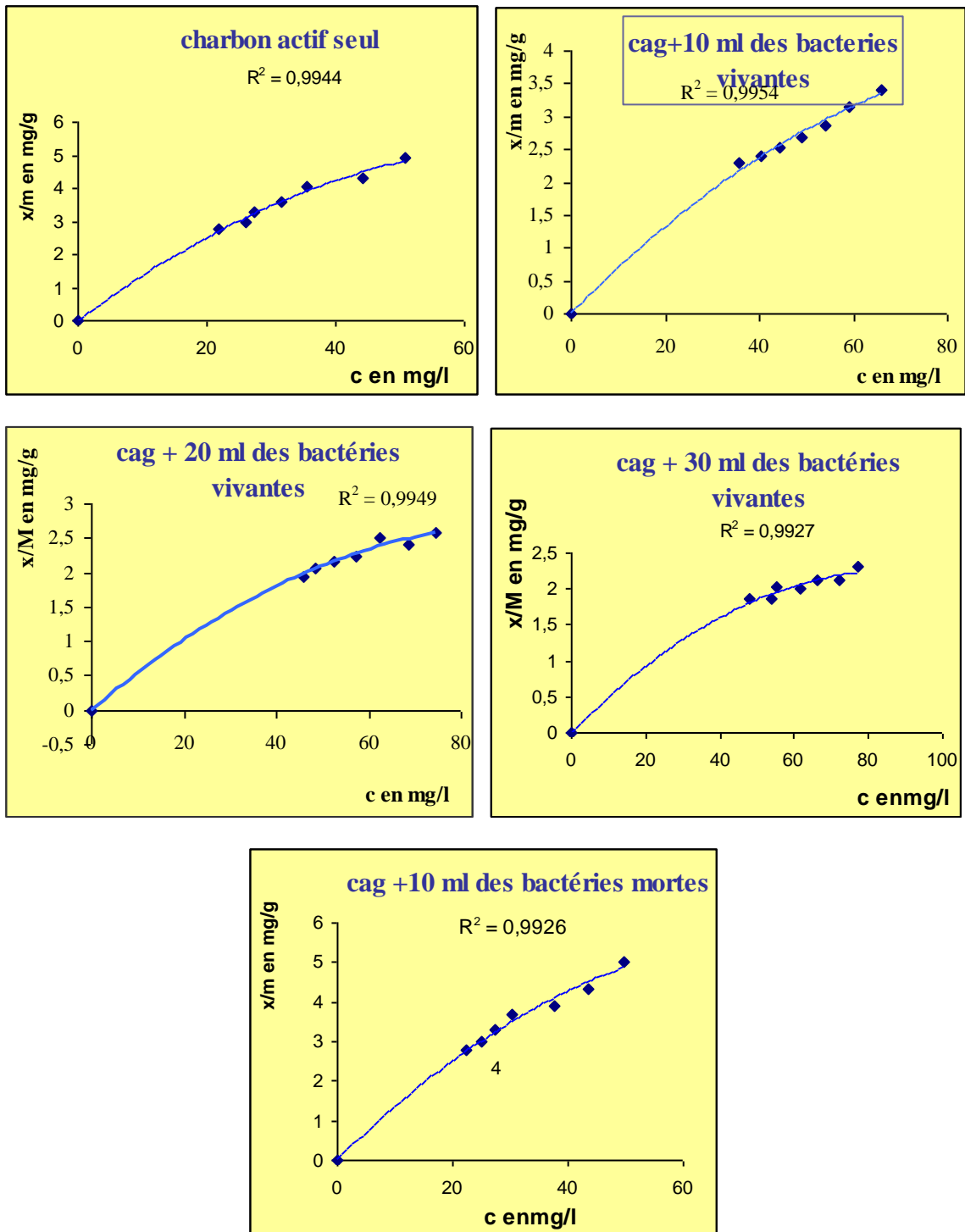
a. Nature des isothermes :

Les isothermes présentées sur la figure V-5 sont obtenues en faisant varier les quantités de charbon actif de 1 jusqu' à 2,8g sur sept (7) flacons de 100 ml avec une concentration fixée à 100 mg/l de phénol.

Pour chaque expérience après une journée d'attente pour que le processus atteigne l'équilibre et on mesure la concentration du phénol à l'aide du spectrophotomètre et des courbe d'étalonnage de l'annexe-1.

La DO des bactéries pour chaque expérience est de 0.253 soit une concentration de 0.131 mg/l (obtenue à partir de la courbe d'étalonnage présente dans l'annexe.1) les résultats des expériences des isothermes obtenus sont présentés sur les tableaux (voir annexe.3).

D'après ces résultats on trace les différentes isothermes :



Figures V-5 : Isothermes d'adsorption du phénol sur le charbon actif ensemencé par les bactéries à $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{PH}=6.5 \pm 0.4$.

Les isothermes sont de type 1 : ce qui explique que les molécules adsorbées sont en présence d'un adsorbant possédant des pores de diamètre équivalent aux dimensions de la molécule du phénol et donc l'adsorption privilégie la monocouche en premier lieu.

b. Modélisation des isothermes :

La distribution du phénol entre la phase liquide et la phase solide, qui est dans notre cas le charbon actif à l'équilibre est d'une importance capitale pour la détermination des capacités maximales d'adsorption du phénol pour chaque expérience étudiée, les isothermes d'adsorption sont les données les plus utilisées. Pour comprendre les mécanismes d'adsorption, de nombreux modèles sont disponibles.

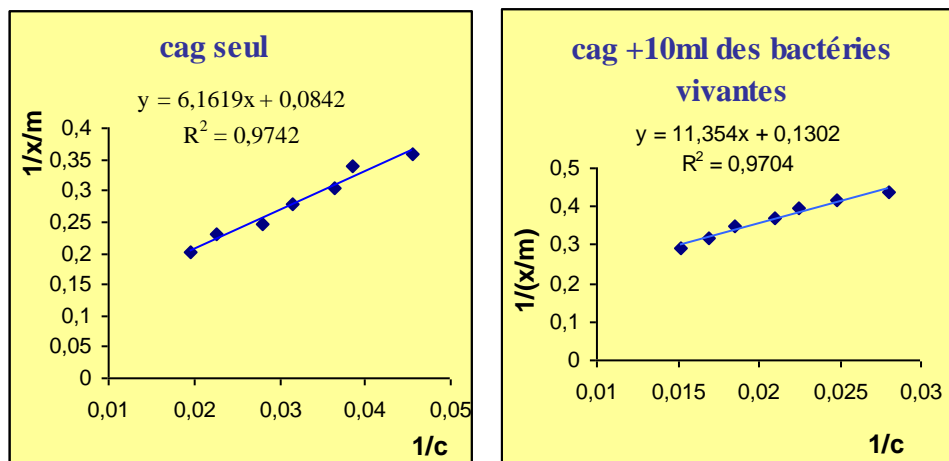
Nous avons opté pour trois méthodes les plus utilisées dans la littérature : Modèle de Langmuir, de Freundlich et de Tempkin.

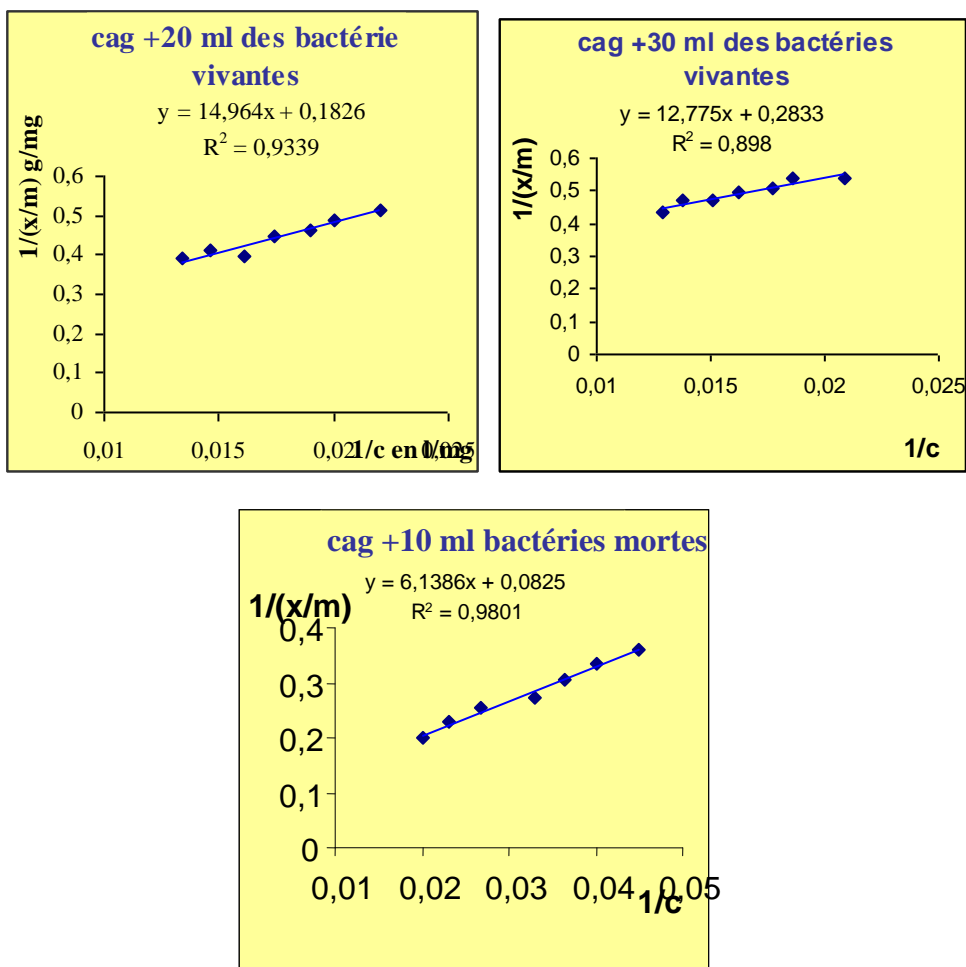
1. Modèle de Langmuir :

La forme linéaire du modèle de Langmuir est :

$$1/(x/m) = 1/(q_m \cdot b \cdot C) + 1/q_m \quad (5)$$

Ce modèle admet que les énergies d'adsorption sont uniformes sur la surface et qu'il n'y a aucune transmigration de l'adsorbat dans le plan de la surface. Il admet aussi une approche asymptotique à une certaine capacité maximale d'adsorption de la monocouche q_m . Le facteur b détermine l'affinité de la surface pour le soluté et correspond à la force d'adsorption. Pour toutes les expériences, on trace : $1/(x/m)$ en fonction de $1/C$. A partir des résultats des tableaux de l'annexe -3, les graphes ainsi obtenus sont présentés sur les figures V-6.





Figures V-6 : Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif ensemencé par des *Pseudomonas aeruginosa* selon le modèle de Langmuir à $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$.

Tableau V.2 : Paramètres d'adsorption du phénol selon le modèle de Langmuir à $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$.

	R^2	qm en mg/g	b en l/mg	a
CAG seul	0.974	11.88	1.927	5.10^{-3}
CAG+10 ml des pseudomonas vivantes	0.970	7.68	0.676	0.0146
CAG +20 ml des pseudomonas vivantes	0.934	5.48	0.366	0.0266
CAG +30 ml des pseudomonas vivantes	0.899	3.53	0.276	0.0349
CAG +10 ml des pseudomonas mortes	0.980	12.12	1.974	5.10^{-3}

* Les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) trouvées sont supérieures ou égales à 0,970 pour les expériences du charbon actif seul et pour charbon avec les bactéries mortes, ainsi que le charbon avec 10 ml de bactéries vivantes, ce qui indique que le modèle de Langmuir ajuste bien les résultats expérimentaux.

* Les capacités maximales d'adsorption (q_m) calculées sont comprises entre 3.53 et 12.12, pour le charbon actif + pseudomonas mortes (12.12 mg/g) > charbon seul (11.88 mg/g) > charbon avec 10 ml de pseudomonas vivantes (7.68 mg/g)

* comme les valeurs du facteur de séparation a tel que

$$a = 1/(1 + bC_0) \quad (5)$$

varient entre 0 et 1, le procédé d'adsorption du phénol sur charbon actifensemencé par la pseudomonas est considéré comme favorable.

2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est celui qui décrit le mieux l'adsorption multisites pour des Surfaces hétérogènes. Il est caractérisé par le facteur d'hétérogénéité ($1/n$).

Ce modèle décrit une adsorption réversible et non restreinte à une formation de monocouche de la formule linéaire :

$$\ln (x/m) = \ln K + 1/n \ln C \quad (2)$$

La figure V-7 : représente le tracé des courbes $\log (x/m)$ en fonction de $\log (C)$ pour les différents adsorbants étudiés qui nous ont permis de déterminer les constantes d'isothermes d'adsorption de Freundlich (K) et ($1/n$) .

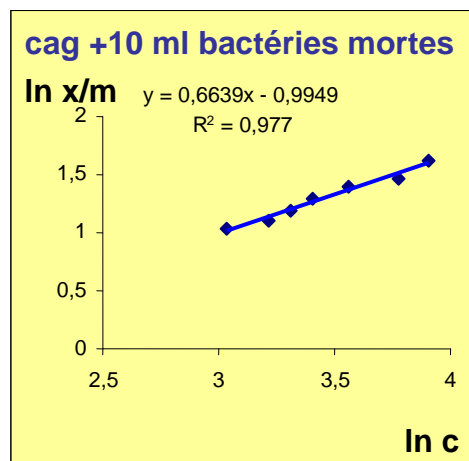
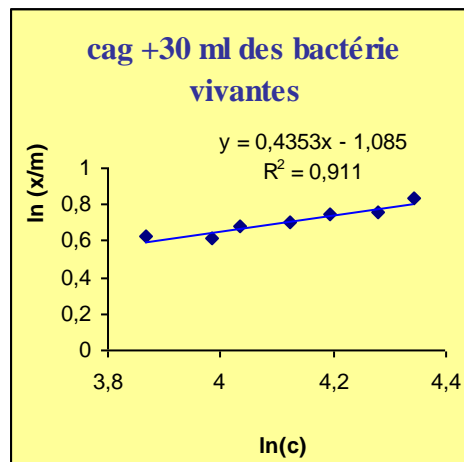
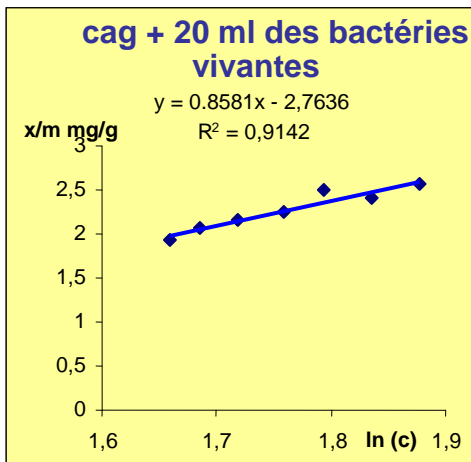
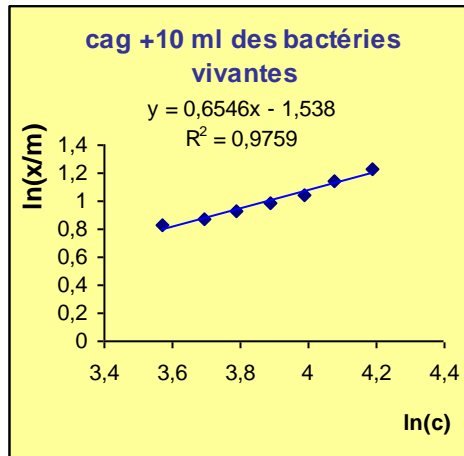
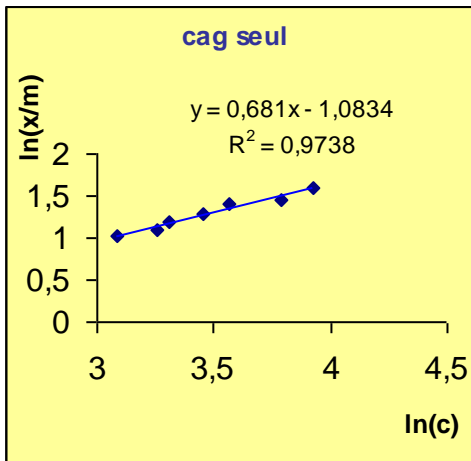


Figure V-7 : Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif ensemencé par des pseudomonas selon le modèle de Freundlich $22 \pm 3^\circ\text{c}$ et $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$.

Tableau V-3: Paramètres des isothermes d'adsorption du phénol selon Freundlich

	R^2	$1/n$	K en mg/g
CAG seul	0.974	0.681	0.338
CAG+10 ml des pseudomonas vivantes	0.976	0.655	0.215
CAG +20 ml des pseudomonas vivantes	0.914	0.858	0.063
CAG +30 ml des pseudomonas vivantes	0.911	0.435	0.338
CAG +10 ml des pseudomonas mortes	0.977	0.664	0.369

Les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) trouvées sont supérieures à 0,970 pour les deux expériences, celle du charbon seul et de celui avec pseudomonas mortes indiquent que les valeurs expérimentales obtenues sont bien ajustées par le modèle de Freundlich. Les valeurs du facteur (K) sont comprises entre 0.063 et 0.369 mg/g.

Des valeurs faibles de $1/n$ dans l'équation de Freundlich sont synonymes de meilleures propriétés d'adsorption pour la gamme de fortes concentrations. Des valeurs élevées de $1/n$ conduisent à une pente plus raide de l'isotherme d'adsorption dans la gamme de faibles concentrations.

Les adsorbants préférés sont ceux dont les isothermes d'adsorption relatives ont le coefficient K le plus élevé et le coefficient $1/n$ le plus faible.

Et c'est le cas pour le charbon actif seul et celuiensemencés par Pseudomonas mortes qui sont les adsorbants préférés d'après le modèle de Langmuir.

3. Modèle de Tempkin :

Le modèle de l'isotherme de Tempkin a été choisi pour évaluer les potentiels d'adsorption des différents adsorbants étudiés vis-à-vis du phénol.

Ce modèle a été développé originairement pour l'adsorption des gaz sur les surfaces hétérogènes. Il est aussi capable d'expliquer l'agglutination multiple et l'hétérogénéité dans l'adsorption des solutions. Il est de la forme :

$$x/m=B.\log A+B.\log C \quad (7)$$

$$B=RT/b \quad (8)$$

b : est la constante relative à la chaleur de sorption en j/mole.

Les courbes de l'isotherme de Tempkin ($x/m = f(\log C)$) sont présentées sur la figure V-8.

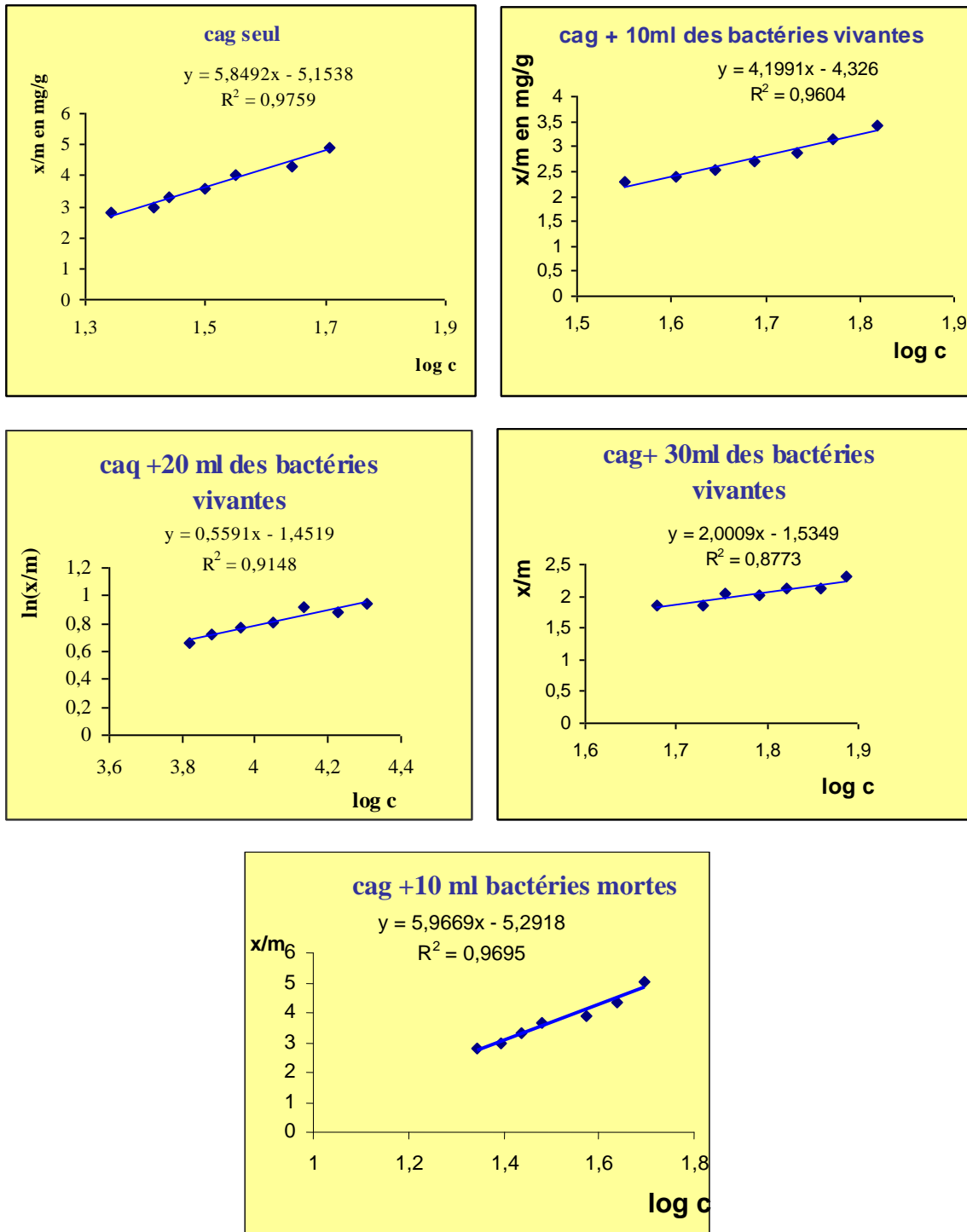


Figure V.8 : Isothermes d'adsorption du phénol selon le modèle de Tempkin. $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{PH}=6.5 \pm 0.4$

Tableau V.4: Paramètres des isothermes d'adsorption du phénol selon Tempkin : $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6.5 \pm 0.4$

	R^2	b en j/mol	A en l/g
CAG seul	0.976	419.31	0.131
CAG+10 ml des pseudomonas vivantes	0.96	584.08	0.093
CAG +20 ml des pseudomonas vivantes	0.915	527.63	0.002
CAG +30 ml des pseudomonas vivantes	0.877	147.43	0.171
CAG +10 ml des pseudomonas mortes	0.969	49.44	0.129

Les coefficients de corrélation obtenus sont supérieurs à 0.96 pour les trois isothermes : Charbon seul, charbon actif avec 10 ml de Pseudomonas mortes, et celui avec 10 ml de Pseudomonas vivantes, indiquent que les données d'équilibre obtenues pour l'adsorption du phénol sont bien ajustées par le modèle de Tempkin.

Les constants b relatifs à la chaleur de sorption du phénol sont toutes positifs. Ce qui indique que ces faibles énergies sont dans la gamme d'énergie des réactions d'adsorption physique. Elles sont toujours positives donc le processus est exothermique,

Conclusion générale

Les résultats obtenus lors des essais de cinétiques d'adsorption ont montrés que :

Dans le cas de charbon actif en grainsensemencé par des bactéries vivantes la vitesse est d'ordre 2 , et dans le processus à charbon actif seul l'ordre est 1, et le temps d'équilibre est mois (environ 180 mn pour l'élimination de 61.5 % du phénol initial seulement).

Dans le cas Le processus d'adsorption du charbon actif seul, le temps d'équilibre est environ 200 mn pour l'élimination de 91.5 %, la cinétique suit la loi de pseudo-premier ordre de Lagergren ce qui donne un ordre égale a 1.

Dans le cas du charbon actifensemencé par des bactéries mortes, le processus de la cinétique est presque identique à celui de charbon actif seul avec un temps d'équilibre égal à environ 230 mn pour l'élimination de 91.86 % du phénol initial. Donc d'après les résultats de la cinétique on peut conclure que les bactéries mortes améliorent la capacité d'adsorption

Les résultats obtenus lors des essais des isothermes ont montré que :

L'isotherme trouvée pour toutes les expériences étudiées est de type 1ce qui indique que l'adsorption se fait dans la monocouche.

L'application des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Tempkin a permis de déduire à partir des coefficients de corrélation que ces modèles ajustent bien les essais de charbon seul, et celui avec de petite quantité de bactéries vivantes (10 ml) ,ainsi le charbon avec bactérie mortes.

A partir du modèle de Langmuir, la capacité est meilleure avec du charbon ayant des bactéries mortes, tandis qu'une souche de pseudomonas vivantes abaisse la capacité maximale en fonction de leur masse fixée sur le charbon actif.

L'application du modèle de Tempkin est très importante car elle donne une information sur la nature thermique de l'adsorption.

Pour tous les essais, les constantes relatives a la chaleur d'adsorption sont supérieures à 0, ce qui implique que ce type de phénomène est exothermique c'est-a-dire libère de la chaleur.

Enfin les bactéries vivantes fixées sur les sites du charbon de façon compétitive avec le phénol donc elle occupent ces sites et ces pores. Tandis que les bactéries mortes vont occuper des sites de charbon actif, mais elles sont considérées comme une matière biologique inerte qui peut développer la surface spécifique du charbon actif en grains.

Annexes

Annexe .1 :

Courbe d'étalonnage du phénol :

Avant de faire l'analyse, un balayage du spectre a été fait sur un spectrophotomètre UV-visible de marque « SHIMADZU » pour déterminer la longueur d'adsorption maximale du phénol γ max, la valeur trouvée était de 270 nm.

On a fait des analyses pour diverses concentration du phénol les résultats qu'on a eus sont présentés dans le tableau suivant :

C	0	5	10	20	30	40	50	60
DO	0	0,06	0,158	0,325	0,495	0,624	0,732	0,833

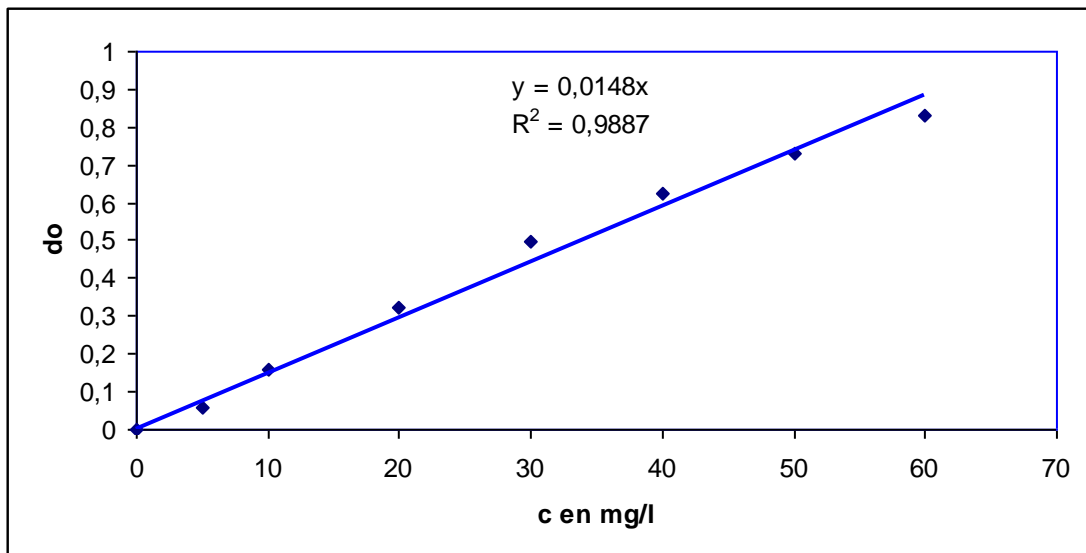


Figure : Courbe d'étalonnage de la biomasse à 600nm :

a. Etalonnage de la biomasse :

La détermination de la concentration en biomasse a été faite par la méthode de détermination de la masse sèche cellulaire. La méthode consiste à récupérer la biomasse microbienne, la centrifuger et la laver afin d'éliminer le milieu de culture retenu entre les cellules, et enfin de la sécher à 105°C .

Biomasse [mg/l]	DO
0,0371	0,107
0,0417	0,105
0,0477	0,12
0,0556	0,129
0,0668	0,163
0,0742	0,129
0,0835	0,205
0,0954	0,224
0,1002	0,206
0,1113	0,25
0,1252	0,24
0,1336	0,254
0,1431	0,266
0,1484	0,267
0,167	0,294
0,1908	0,343
0,2226	0,41

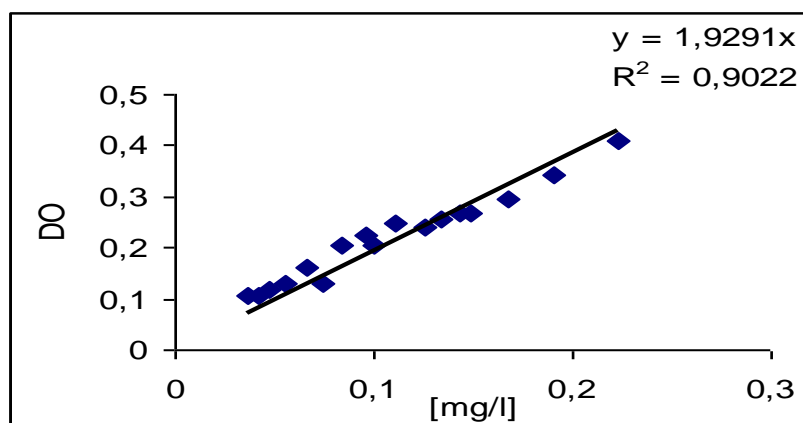


Figure : courbe d'étalonnage de la biomasse à 600 nm

Annexe.2 : Résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption :

On suit la variation de la densité optique en fonction du temps pour une concentration initiale de 100mg/l dans une fiole de 1 l on abouti aux tableaux suivants :

1. Cinétique d'adsorption pour le charbon seul :

Temps en mn	0	5	10	15	25	40	65	80	110	140	170	200	230	250
DO	1,477	1,35	1,26	1,19	1,08	0,91	0,699	0,57	0,39	0,26	0,201	0,13	0,13	0,125
C en mg/l	99,8	91	85,132	80,5	73,2	61,5	47,23	38,5	26,5	17,5	13,16	8,51	8,5	8,5

2. Résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption sur charbon + bactérie

vivantes :

Temps en mn	0	5	10	15	25	40	65	80	110	140	170	200	230	250
DO	1.478	1.366	1.312	1.223	1.083	0.983	0.812	0.67	0.595	0.566	0.516	0.516	0.516	0.516
C du phenol pour cag +bactérie vivante en mg/l	99,92	92,31	88,65	82,65	73,15	66,45	54,9	45,32	40,2	38,25	34,9	34,9	34,9	34,9

3. Résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption sur charbon + bactéries

mortes avec de l'eau de javel :

Temps en mn	0	5	10	15	25	40	65	80	110	140	170	200	230	250
DO	1.476	1.363	1.274	1.202	1.097	0.94	0.801	0.594	0.454	0.298	0.226	0.148	0.12	0.12

C de cag+bactéries mortes en mg/l	99,7	92,13	86,12	81,23	74,15	63,54	54,13	40,15	30,7	20,13	15,3	10	8,14	8,14
--	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	-------	------	----	------	------

Annexe.3 : Résultats expérimentaux des isothermes :

1. Charbon actif seul :

cag en g	1	1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8
DO	0,752	0,653	0,526	0,468	0,405	0,385	0,325
c en mg/l	50,8	44,1	35,52	31,6	27,4	26	21,96
x/m en mg/g	4,92	4,3	4,03	3,6	3,3	2,96	2,78
1/c	0,0197	0,0227	0,0281	0,032	0,0365	0,039	0,046
1/x/m	0,203	0,232	0,248	0,278	0,303	0,338	0,359
ln©	3,928	3,786	3,57	3,453	3,31	3,258	3,089
ln(x/m)	1,593	1,459	1,394	1,281	1,194	1,085	1,022
log©	1,706	1,644	1,55	1,499	1,438	1,415	1,342
x/m en mg/g	4,92	4,3	4,03	3,6	3,3	2,96	2,78

2. Charbon actif +10ml de bactéries vivantes avec DO = 0.253 :

cag en g	1	1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8
DO	0,975	0,875	0,8	0,723	0,656	0,596	0,526
c en mg/l	65,9	59,12	54,05	48,85	44,32	40,27	35,6
x/m en mg/g	3,41	3,14	2,87	2,69	2,53	2,39	2,3
1/c	0,0152	0,0169	0,0185	0,021	0,0225	0,025	0,028
1/x/m	0,293	0,318	0,348	0,372	0,395	0,418	0,435
ln©	4,188	4,079	3,989	3,889	3,791	3,695	3,572
ln(x/m)	1,227	1,144	1,05	0,989	0,928	0,871	0,833
log©	1,819	1,772	1,733	1,689	1,646	1,605	1,551
x/m en mg/g	3,41	3,14	2,87	2,69	2,53	2,39	2,3

3. Charbon actif +20 ml de bactéries vivantes avec DO = 0.253 :

CAG en g	1	1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8
DO	1,099	1,014	0,921	0,85	0,777	0,719	0,676
c en mg/l	74,32	68,54	62,23	57,43	52,48	48,56	45,74
x/m en mg/g	2,57	2,42	2,51	2,24	2,16	2,06	1,938
1/c	0,0134	0,0146	0,0161	0,0174	0,019	0,02	0,022
1/x/m	0,389	0,413	0,398	0,446	0,463	0,486	0,516
ln©	4,308	4,227	4,131	4,051	3,959	3,882	3,822
ln(x/m)	0,94	0,884	0,92	0,806	0,77	0,722	0,661
log©	1,877	1,836	1,794	1,759	1,719	1,686	1,66
x/m en mg/g	2,57	2,42	2,51	2,24	2,16	2,06	1,938

4. Charbon actif + 30 ml de bactéries vivantes avec DO = 0.253 :

CAG en g	1	1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8
DO	1,14	1,069	0,980	0,914	0,819	0,795	0,707
c en mg/l	76,99	72,29	66,22	61,79	55,34	53,69	47,76
x/m en mg/g	2,301	2,131	2,111	2,011	2,03	1,854	1,865
1/c	0,0129	0,0138	0,0151	0,0162	0,0177	0,0186	0,0209
1/x/m	0,434	0,469	0,473	0,497	0,507	0,539	0,536
ln©	4,344	4,281	4,193	4,124	4,036	3,983	3,866
ln(x/m)	0,833	0,756	0,747	0,698	0,679	0,617	0,624
log©	1,886	1,859	1,821	1,791	1,753	1,729	1,679
x/m en mg/g	2,301	2,131	2,111	2,011	2,03	1,854	1,865

5. Charbon actif +10 ml de bactéries mortes avec de l'eau de javel, DO = 0.253

CAG en g	1	1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8
DO	0,736	0,643	0,551	0,447	0,406	0,368	0,329
c en mg/l	49,73	43,44	37,203	30,18	27,45	24,9	22,22
x/m en mg/g	5,025	4,348	3,906	3,67	3,29	3	2,777
1/c	0,02	0,023	0,0267	0,033	0,0364	0,04	0,045
1/x/m	0,199	0,23	0,256	0,272	0,304	0,333	0,36
ln©	3,907	3,772	3,562	3,407	3,312	3,215	3,037
ln(x/m)	1,614	1,469	1,398	1,3	1,191	1,098	1,039
log©	1,697	1,638	1,574	1,479	1,438	1,396	1,346
x/m en mg/g	5,025	4,348	3,906	3,67	3,29	3	2,777

Références bibliographiques

- **Bal ,K et Lallam,A** .2002 . Etude de la biosorption du Zinc (II) par biomasse mycélienne de type Streptomyces Remosus Filamenteuse : application au traitement des effluents industriels , 2nd Mediterranean Colloquim on Water and Environment. ENSH. pp252-253

- **Benahmed Djilali,A**,2005. Biodégradation du phénol par Pseudomonas aéruginosa immobilisé dans l'alginat de calcium, mémoire de magistère. enp.Alger. pp.8-11 .

- **Bisson,M et Diderich,J**,2003. phénol. Fiche De Données Toxicologiques Et Environnementales Des Substances Chimiques. INERIS, Version N°1-2 .

- **Bremond,R et Vuichard,R**.1973. Paramètres de la qualité des eaux, Ministère de la protection de la nature et de l'environnement. SPEPE, Paris. pp 179 . capture par mémo web à partir de <http://www.cig.ensmp.fr/~hhgg/gest/fiphenol.htm> .

- **Cardot, C**.1999. Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Cours et problèmes résolus. Vol 62. 185. 99-101.

- Degrémont** .1978. Mémento technique de l'eau. Éd : 8. Vol 646. 99-100.

- Delarras,c**. 2003.surveillance sanitaire et microbiologique des eaux pp106-108.

- **Desjardins, R**. 1997. Le traitement des eaux. Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal, Canada ; 1-3, 184-190

- **Eckenfelder, W**. 1982 . Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Lavoisier, Paris .pp 193-202

- **Edeline, F**. 1980. L'épuration biologique des eaux résiduaires : théorie et technologie », éditions CEBEDOC, pp.89-95 .

- Edeline, F**.1988. « l'épuration biologique des eaux résiduaires »Edition CEBEDOC.PARIS.

- **Fabre,C et Truhaut ,J** .1985. Précis de Toxicologie. Tome 1. Ed SEDES. Paris.

- **Gurol ,M et VartIstas,R** .1987. Photolytic ozonation of phénol . Wat. Sci. Tech., Vol. 19, pp.1177-1180.

- **Ghigo, J-M.** 2004. Etude de la formation de biofilms chez les bactéries. Rapport d'activité de l'unité Génétique des biofilms pour l'année 2002- Institut Pasteur pp.1-3 .
<http://www.pasteur.fr/recherche/RAR/RAR2002/Ggb.html>

- **INRS** .1997. Phénol. Fiche toxicologique N° 15.
<http://www.inrs.com>.

- KOLLER, E.** 2004 .Traitement des pollutions industrielles : Eau, Air, Déchets, Sols, Boues . l'usine nouvelle, Dunod, Paris. pp37-75 .

- Mathieu, J-M.**2002 .Phénol , Acétone.α –Méthylstyrène. technique de l'ingénieur. J 6 490. pp1-8.

- Mathieu, J-M.**2004. Capacités de production Producteurs. Prix de vente Techniques de l'Ingénieur J 6 690, pp 1-16.

- **Ouahes, C.**1988. Chimie organique. . Alger .pp 293-304
- **Oscik, J.**. 1982. .Adsorption. Edition Ellis limited. pp1-202.

- **Pichard, A.**2005. Phénol. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS–DRC-01-25590-01DR021. N°2-1.

- **Quach ,Thi Thu Thuy.**2003. Treatment of inhibitory phenolic compounds by membrane bioreactor », thèse de magistère, Asian Institute of Technology, School of Environment. pp.16-19.
- <http://www.ilpi.com/msds/ref/wgk.html>WGK .

- **Robel, L.**1989. Opération unitaire (Adsorption). Technique d'ingénieur. J2. J2730.

- **Rodier.J et Coll.**1978, « L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : chimie, physico-chimie - microbiologie, biologie - interprétation des résultats », 8e édition, Dunod, Paris. pp421-426 . pp1125-1165 .

- **Roques, H.**1980. Fondement théorique du traitement biologique des eaux. Technique et Documentation . Paris .pp 174-189.

- Puri ,B.**1980. carbon adsorption of pure compounds and mixtures from solution phase in activated carbon adsorption of organics from aqueous phase, édition ann-usa.pp103-145

- **Viala , A.**1998. Eléments de toxicologie. édition Médicales Internationales, TEC & DOC, pp135.

-**Weber, W.**1963.Adsorption.in physical process for water qualiyy control,edition .by Metacalf .pp203.

-**Willaert, R et Baron ,g** .1996.gel entrapment and micro-encapsulation .vol12.pp85-115.

- **Yurteri et Gurul M.D** .1989. Evaluation of kinetic parameters for the ozonation of organic micropolluants. Wat. Sci. Tech. Vol 21. pp465-476.