THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme SÉDA BOURNEUF

le vendredi 10 juillet 2015

Titre :

DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE DE LISSAGE DE CHARGE PAR ADSORPTION/DESORPTION EN AMONT D'UNE EPURATION BIOLOGIQUE POUR LE TRAITEMENT D'EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

MME MARIE-HELENE MANERO

MME CLAIRE ALBASI

Rapporteurs :

M. MICHEL BAUDU, UNIVERSITE DE LIMOGES

M. PIERRE LE CLOIREC, ECOLE NATIONALE SUP DE CHIMIE DE RENNES

Membre(s) du jury :

M. NICOLAS ROCHE, UNIVERSITE AIX-MARSEILLE 3, Président

Mme CLAIRE ALBASI, INP TOULOUSE, Membre

Mme MARIE-HELENE MANERO, INP TOULOUSE, Membre

Mme SABINE SOCHARD, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L ADOUR, Membre

RESUME

Les sites chimiques, pétrochimiques et pétroliers génèrent des effluents chargés en polluants soumis à une réglementation de plus en plus stricte. Le travail de thèse se focalise sur le traitement des effluents industriels et plus spécifiquement sur l'amortissement des pics de pollution *via* un procédé d'adsorption/désorption afin de minimiser les impacts négatifs sur l'épuration biologique. Pour cela, deux études complémentaires ont été menées en parallèle.

La première étude concerne l'adsorption et la désorption de polluants en phase aqueuse avec notamment la sélection d'un adsorbant puis la détermination de ses capacités d'adsorption vis-à-vis de deux molécules modèles. Plusieurs cycles d'adsorption et de désorption ainsi que des pics de pollution ont été réalisés afin de (i) démontrer la faisabilité du procédé, (ii) d'identifier les phénomènes mis en jeu et les paramètres déterminants dans la capacité d'amortissement d'une colonne d'adsorbant et (iii) étudier les phénomènes de compétition entre molécules. Les données expérimentales ont pu être modélisées avec succès à l'aide d'un couplage du modèle Linear Driving Force (LDF) et de l'isotherme de Freundlich.

D'autre part, l'impact d'une variation de charge sur les performances épuratoires du traitement biologique seul a été examiné et comparé aux effets observés lors d'un pic de pollution sur un procédé couplant une colonne d'adsorbant (en amont) et le traitement biologique. Un intérêt a également été porté aux foisonnements de bactéries filamenteuses, survenus à plusieurs reprises : une identification des filaments a été réalisée et un traitement de lutte efficace a été mis en place. Les résultats ont démontré qu'une colonne d'adsorbant placée en amont du bassin de biodégradation permet d'améliorer la qualité de l'effluent traité et ainsi de respecter les normes de rejet fixées par la législation.

ABSTRACT

Chemical, petrochemical and oil industries generate polluted effluents which are covered by increasingly stricter regulations. This PhD work focuses on the treatment of industrial effluents and more specifically on pollution peaks dampening through a process of adsorption/desorption so as to minimize the negative impacts on biological purification. Two complementary studies have been carried out simultaneously as part of this work.

The first study concerns the adsorption and desorption of pollutants in aqueous phase including adsorbent selection and determination of its adsorption capacities, for two model molecules. Several cycles of adsorption and desorption, as well as peaks of pollution, have been carried out in order to (i) identify the phenomena involved and the determining parameters of the attenuation capacity of the adsorbent column, and (ii) to study competitive phenomenon between two molecules. Experimental data has been successfully modelled using both Linear Driving Force (LDF) and Freundlich isotherm models.

For the second study, the impact of load variation on the biological treatment purifying performances has been investigated and compared to effects observed in response to a pollution peak on the process coupling an adsorption/desorption column and biological treatment. Concerning filamentous bacteria bulking, which occurs frequently, filament identification has been carried out and struggle treatments have been efficiently implemented. The results showed that an adsorbent column placed before the biological biodegradation improves treated effluent quality and so allows for the respect of discharge norms.

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

Article(s) scientifique(s)

Bourneuf S., Jacob M., Albasi C., Sochard S., Richard R., Manéro M-H. (2015) ***Desorption experiments and modelling of micropollutants on activated carbon in water phase. Application to transient concentrations mitigation.*** International Journal of Environmental Science and Technology. Accepté le 02/06/2015.

Communications orales internationales

Bourneuf S., Jacob M., Albasi C., Sochard S., Richard R., Manéro M-H. (2015) ***Load variations buffering by adsorption/desorption experiments and modelling: innovative application to aqueous effluents*.** ECCE10, September 27th October 1st, 2015 - Nice (France).

Communications par posters

Bourneuf S., Albasi C., Triger A., Lesage N., Manéro M-H. (2013) ***Adsorption/Desorption study for the treatment of industrial wastewater*.** IWA Leading Edge Technology, June 2013 – Bordeaux (France).

Bourneuf S., Albasi C., Lesage N., Manéro M-H. (2014) ***Etude des processus d'adsorption et de désorption de substances.*** Journées Informations Eaux, Novembre 2014 – Poitiers (France).

REMERCIEMENTS

Je commence par remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse : Michel Baudu, Pierre Le Cloirec, Nicolas Roche et Sabine Sochard, d'avoir rapporté et examiné mon travail avec pertinence et justesse.

Mes remerciements s'adressent ensuite à l'ensemble des mes encadrants de thèse.

Tout d'abord, Nicolas, merci infiniment d'avoir cru en moi, de m'avoir soutenue tout au long de ce travail et ce, malgré ton changement de poste, et surtout merci pour ta disponibilité malgré un emploi du temps chargé, toutes tes remarques et tes conseils qui m'ont non seulement permis d'avancer et de me mener à bien ce projet mais aussi transmis une certaine philosophie de la recherche qui me plait beaucoup. Je te souhaite beaucoup de réussite et d'épanouissement pour la suite de ta carrière, qui j'en suis sûre, sera très belle.

Matthieu, je te remercie très sincèrement également. Sans toi il est évident que je n'en serai pas là aujourd'hui puisque tout a commencé par mon stage de fin d'études pour lequel tu m'as sélectionnée et encadrée. Merci d'avoir repris le flambeau en milieu de thèse et de m'avoir aidée et soutenue, dans les bons moments avec toujours un petit mail sympathique qui faisait chaud au cœur, et dans les moments de doute voire de désespoir pour me donner le courage de continuer ! J'ai beaucoup aimé travailler avec toi et j'en garderai un très bon souvenir c'est certain. Bonne route à toi.

Viennent ensuite mes directrices de thèse au sein du laboratoire. Claire et Marie-Hélène, merci pour l'équipe que nous avons formé pendant ces années riches en rebondissements et en émotions ! Vos deux caractères, bien différents, ont su s'harmoniser pour me porter et me guider dans mon travail. Claire, la « chef chocolat au lait », je reconnais que si j'ai bien souvent regretté d'avoir choisi un sujet avec de la biodégradation c'est par contre sans regret que j'ai démonté le pilote en fin de thèse ! Mais malgré tous les déboires (débordement, rupture de recirculation, arrêt de l'oxygénation, alimentation bouchée, arrêt du racleur, apparition de filaments, coupure d'électricité… (liste non exhaustive)), tu as su garder l'espoir et surtout me le communiquer. Merci pour tes incantations, prières, danses du ventre et murmures affectueux aux petites boues… ça les a aidées et moi aussi ! J'espère que tu t'épanouiras autant dans tes futures fonctions que ta vie personnelle avec ta famille.

Marie-Hélène, la « chef chocolat noir » ! Que dire ! Un grand merci pour tous les bons moments. Sache que pour moi aussi, au-delà de la collaboration professionnelle, j'ai énormément apprécié la relation humaine et tous les petits à-côtés : TPs à l'IUT, congrès, souvenirs de voyages, soirées, Fossil, atelier cuisine, aide au développement et à l'insertion de la technologie dans ta vie personnelle… bref, que de bons souvenirs où les fous rires n'étaient jamais loin. Passe le bonjour à Javier Bardem si tu le croises à nouveau en congrès !

Merci à toutes les deux de ne pas avoir été uniquement des chefs et de m'avoir si bien accueillie, soutenue et guidée.

Je tiens à remercier ensuite Sylvie pour son aide et son dévouement : tu as toujours été présente, à l'écoute et prête à m'aider tout au long de ma thèse. Un très grand merci pour les respiros et tout reste. Profite de ta retraite bien méritée.

Romain, discrètement arrivé pendant la dernière année, ça a été un plaisir de t'intégrer au projet et de travailler avec toi. Merci d'avoir été là et de t'être tant impliqué, toujours avec modestie et humour. Je te souhaite beaucoup de bonheur pour la suite.

Un grand merci à toute l'équipe technique, et plus spécifiquement : à Jean-Louis pour la réalisation du pilote et le montage des manips d'adsorption, à Gwenaëlle pour les analyses au SAP et enfin à Marie pour le développement de la méthode analytique. Marie, merci aussi pour ta motivation inébranlable pour le badminton et tous les matchs où tu m'as laissée gagner ! Merci à l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire, à Dany, toujours souriante, à Claudine pour sa gentillesse, à Alain pour tous les week-ends où il est venu au labo avec moi, à David pour ses conseils, à Karine et Philippe pour leur soutien et leur jeunesse, et à tous les autres. Merci aux enseignants de l'IUT avec qui j'ai réalisé mes vacations.

Je voudrais également remercier Sabine Sochard, pour notre collaboration sur la modélisation des courbes d'adsorption et de désorption. Merci d'avoir été aussi pédagogue et patiente avec moi et merci pour ton implication, pour tout le temps que tu as dégagé pour m'aider et bien sûr d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens ensuite à remercier tous mes collègues de bureau qui, plus que des collègues, sont de véritables amis. Merci à tous ceux qui sont passés avant : Benjamin, Gaby, Andres, Fabien, Harold, Nicolas, Elodie, Vincent, Maxime, Tristan, Amandine, Emeline, Youen… et j'en passe, de m'avoir montré la voie et conseiller pendant les premières années de thèse. Je remercie tous ceux qui y sont encore : Sara, Claire, Alex, Léo, Martial, Coline, Juan, Mylène, Kévin, Jennifer, Beubeu et j'en passe encore, d'avoir tous, à un moment ou un autre été là. Merci à tous pour les soirées et les sorties qui nous ont donné tant de bons souvenirs. Merci aux sorties Alambic, à Léo pour ses boutades, à Tristan pour ses oublis, à Martial pour le jeté arrière au bowling, à Vincent d'avoir tant râlé, à Max d'avoir cabossé 5 voitures, à Mylène pour ses frayeurs au ski, à Alex d'avoir mis une branche devant mes pieds pendant un footing… que de bons moments.

Merci à mon petit papi, tu me dois quelques cafés mais je ne t'en veux pas (…), merci pour ton aide dans mon travail et pour ton amitié qui s'étend au-delà des murs du labo. Je sais que mon rire t'aura

marqué, mais le tien restera bien longtemps dans mes souvenirs également. N'oublie pas de dire aux étudiants de mettre leurs lunettes de soleil pour faire des manips.

Un très grand merci à Sara, pour tous les potins partagés, pour tous les repas Fraish et ceux un peu moins diététiques car le gras c'est la vie, pour les leçons de tricot,… pour avoir été plus d'une fois ma complice. Merci pour ton soutien pendant les manips. Tu vois, on finit tous par y arriver… je suis très heureuse de t'avoir eu à mes côtés, vivement les prochaines aventures !

Claire, amie de cœur depuis maintenant plusieurs années, merci beaucoup d'être une si bonne amie et d'être la personne sur qui je peux toujours compter, même en chaussons hippo. Merci pour toutes nos petites virées entre filles : Milan, Londres, Barcelone, Londres encore, Barcelone encore ! On y retourne quand tu veux et j'ai hâte de découvrir notre prochaine destination.

Parce qu'il n'y a pas que le boulot dans la vie, je remercie également tous mes amis à l'extérieur. Merci à Nono et Vaness pour toutes les heures passées au bad et à papoter entre deux matchs, on refait la même cette année ! Hélo et Steph, merci beaucoup d'être venus le jour J, ça m'a vraiment fait chaud au cœur. Merci Flavia, d'avoir mis un peu du soleil du Brésil et beaucoup de maracujas dans mon cœur. Merci Laura, d'être une grande sœur toujours présente, on n'oublie pas le Kenya. Stan et Marion, merci pour votre soutien, je vous souhaite beaucoup de bonheur pour la suite des aventures.

Enfin, je voudrais terminer en adressant mes plus chaleureux remerciements à ma famille pour leur confiance et leur amour. Merci à mes parents d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir poussée et soutenue dans tous mes choix, et de me connaitre si bien.

SOMMAIRE

RESUME 3

ABSTRACT 5

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES 7

REMERCIEMENTS 9

SOMMAIRE 13

INTRODUCTION 19

CHAPITRE 1 : 25

I. PROBLEMATIQUE DES EAUX RESIDUAIRES DE RAFFINERIE DE PETROLE 27

I.1 Origine et composition des eaux usées 27

I.2 Réglementation 27

I.3 Traitement des eaux résiduaires de raffinage 28

I.4 Positionnement de l'étude 30

II. BIODEGRADATION 30

II.1 Bases de la biodégradation 30

II.2 Elimination de la pollution azotée 32

II.3 Dégradation bactérienne de polluants industriels 33

II.4 Perturbation de la biodégradation : causes et conséquences 37

III. L'ADSORPTION 40

III.1 Généralités 40

III.2 Les adsorbants 41

III.3 Phénomènes de transfert de matière dans le matériau adsorbant 45

III.4 Les isothermes d'adsorption 47

III.5 Adsorption en dynamique 47

IV. DESORPTION 48

IV.1 Différents modes de désorption 48

IV.2 Limitations du phénomène de désorption 49

IV.3 Cinétique de désorption 51

V. MODELISATION 52

V.1 Cinétique globale 52

V.2 Isothermes d'adsorption 53

V.3 Courbes de percée 54

VI. LISSAGE DE PICS DE POLLUTION PAR ADSORPTION/DESORPTION SUR COLONNE D'ADSORBANT 57

VI.1 Atténuation de pics de pollution par une colonne d'adsorbant 57

VI.2 Bénéfices sur l'épuration biologique associée 59

VII. BILAN DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 60

CHAPITRE 2 : 63

I. INTRODUCTION 65

II. MATERIEL ET METHODES 66

II.1 Adsorbats 66

II.2 Adsorbants 67

II.3 Dispositifs et protocoles expérimentaux 69

II.4 Méthodes analytiques 73

II.5 Stratégie de modélisation des essais sur colonne 73

III. ETUDE PRELIMINAIRE : SELECTION DE L'ADSORBANT 74

III.1 Essais cinétiques comparatifs 74

III.2 Caractérisation du GAC 1240 75

IV. EQUILIBRES D'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUES SUR CHARBON ACTIF 78

IV.1 Cinétiques d'adsorption sur charbon actif 78

IV.2 Isothermes d'adsorption sur charbon actif 79

V. CYCLES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION SUR LIT FIXE DE CHARBON ACTIF GRANULAIRE 83

V.1 Validation des phénomènes d'adsorption et de désorption 83

V.2 Etude des cycles d'adsorption/désorption en corps purs 84

V.3 Etude des cycles d'adsorption/désorption en mélange bi-constituant 92

V.4 Modélisation des cycles d'adsorption et de désorption 97

V.5 Synthèse 99

VI. ATTENUATION DE CHARGE PAR COLONNE DE CHARBON ACTIF 100

VI.1 Pics de pollution mono-constituants 101

VI.2 Pics de pollution en mélange 107

VII. CONCLUSIONS 113

CHAPITRE 3 : 115

I. INTRODUCTION 117

II. MATERIEL ET METHODES 118

II.1 Effluent synthétique 118

II.2 Pilote expérimental 122

II.3 Biomasse 124

II.4 Méthodes analytiques 127

III. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ANALYSE DES MICROPOLLUANTS 130

IV. CARACTERISATION DU PILOTE 132

IV.1 Distribution des temps de séjour 132

IV.2 Tests "à blanc" sans boues activées 133

V. FOISONNEMENT DE LA BIOMASSE : OBSERVATION ET IDENTIFICATION DE BACTERIES FILAMENTEUSES 136

VI. EVALUATION DES PERFORMANCES EPURATOIRES DU TRAITEMENT BIOLOGIQUE 140

VI.1 Ensemencement et acclimatation 140

VI.2 Pic de micropolluants 142

VII. PERFORMANCES EPURATOIRES DU COUPLAGE ADSORPTION/DESORPTION ET TRAITEMENT BIOLOGIQUE LORS D'UNE VARIATION DE CHARGE ENTRANTE 147

VII.1 Mise en œuvre et examen préliminaire 148

VII.2 Acclimatation de la biomasse.....150

VII.3 Pic de pollution avec colonne d'adsorbant 151

VIII. CONCLUSION 158

CONCLUSION GENERALE 161

NOMENCLATURE ET ABREVIATIONS 167

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX 175

REFERENCES..... 185

ANNEXES 199

Introduction

L'eau est une matière première largement utilisée dans les opérations de raffinage. En effet, les différentes étapes du procédé de traitement des bruts (telles que l'alkylation, le craquage ou encore la distillation) nécessitent de grandes quantités d'eau pour leur fonctionnement et génèrent d'importants volumes d'eaux résiduaires chargées qui doivent être traitées avant d'être rejetées dans l'environnement. Les raffineries engendrent ainsi, pour chaque million de tonnes de pétrole brut raffiné, entre 0,1 et 5 millions de tonnes d'eaux usées (0,6 en moyenne européenne) et entre 10 et 2000 tonnes de déchets (Commission Européenne, 2003a). En sortie de raffineries, ces eaux résiduaires sont traitées avant rejet dans l'environnement, généralement par un traitement biologique. Cette technique est capable d'éliminer 80 à 90% des huiles dissoutes, 90 à 98% de la demande biochimique en oxygène (DBO) et plus de 95% des polluants (Commission Européenne, 2003a).

Pourtant, l'unité de traitement biologique présente une sensibilité relativement importante aux variations de pollution entrante, notamment aux pics de rejets (composition et concentration) des composés toxiques (micropolluants…). Ils induisent des stress chimiques ou biologiques qui modifient l'activité des microorganismes : en général, ralentissement de la croissance et mauvaise assimilation. Ainsi, les performances d'un procédé aérobie pour le traitement de micropolluants peuvent être diminuées car les populations bactériennes n'ont pas le temps de s'adapter. En pratique, le temps d'adaptation de la flore microbienne est très souvent supérieur à la durée des pics de pollution et des concentrations temporairement élevées peuvent être toxiques pour les microorganismes du bioréacteur. Il en résulte une inactivation du système, une pollution et une non-conformité à la réglementation en vigueur en sortie de traitement.

Afin de résoudre ces problèmes, des bassins tampons sont généralement positionnés en amont des traitements biologiques afin d'assurer :

- l'amortissement des fluctuations de charge organique pour éviter les chocs sur les systèmes biologiques en aval;
- l'approvisionnement continu des systèmes biologiques au-delà des périodes où les déchets ne sont pas générés;
- la prévention sur l'entrée de fortes concentrations en composés toxiques dans le traitement biologique;
- un contrôle constant du déversement des déchets.

Cependant, l'application d'un tel système présente des désavantages majeurs tels que (i) l'occupation d'espaces relativement importants au sol, (ii) la soumission des installations à des contrôles pour les odeurs dans les zones résidentielles, (iii) une maintenance et des opérations additionnelles supplémentaires et (iv) une augmentation du coût (Tchobanoglous et al., 2002). De ce fait, d'autres procédés visant à tamponner les fluctuations en contaminants en entrée de traitement biologique seraient les bienvenus.

Une des solutions envisagées dans cette étude pour limiter les fluctuations de charge est de passer du traitement biologique conventionnel à un "système couplé" adsorption/traitement biologique en utilisant la capacité des matériaux adsorbants à retenir les polluants et à les désorber avec des cinétiques plus lentes.

Ce travail de thèse, financé par la société TOTAL et l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT), s'intéresse au procédé couplant adsorption/désorption et oxydation biologique pour le traitement d'eaux résiduaires industrielles. La démarche suivie, synthétisée sur la Figure 1, consiste à caractériser chacune des unités opératoires (adsorption/désorption d'une part, et biodégradation d'autre part), en matière de performances et de limitations. Après ces études, la phase de couplage peut être abordée. De plus, la démarche intègre une étape de mise au point d'une méthode analytique permettant de doser les polluants à faibles concentrations.

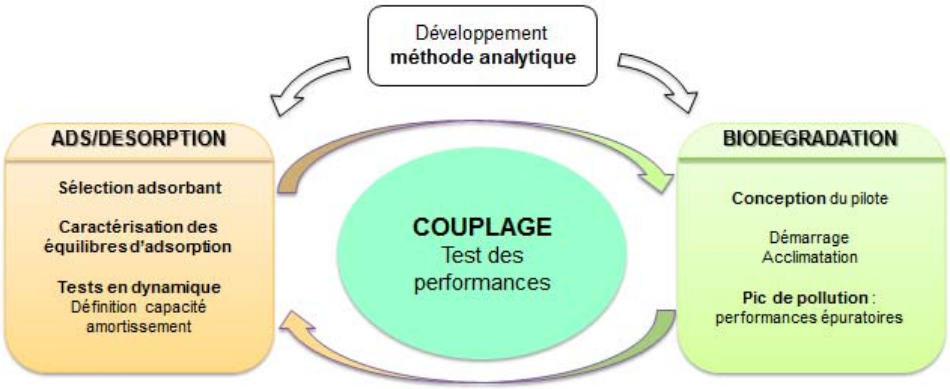


Figure 1 : Démarche expérimentale suivie.

Le manuscrit sera par la suite divisé en trois chapitres pour répondre aux phases de l'étude. Chacun des chapitres de résultats comprend une description des matériels et méthodes qui lui sont associés avec notamment, la description de la méthode analytique développée.

- Appuyé sur une revue bibliographique, le premier chapitre présente les principes de bases inhérents à chaque opération unitaire et l'état de l'art sur le couplage des deux unités.
- Le deuxième chapitre vise à comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'utilisation d'une colonne d'adsorbant en tant qu'amortisseur de pics de pollution. Il est consacré à l'adsorption et la désorption de polluants "modèles" présents dans les effluents de raffinerie.
- Le troisième chapitre s'intéresse, dans un premier temps, au traitement conventionnel par boues activées des eaux résiduaires industrielles et plus spécifiquement aux conséquences d'un pic de pollution sur ses performances épuratoires ainsi qu'aux dysfonctionnements engendrés. Dans un second temps, l'étude est poursuivie par un traitement biologique couplé à une colonne d'adsorbant. Les résultats sont finalement comparés pour permettre une analyse des bénéfices apportés par ce couplage.

Pour finir, les principaux résultats de cette thèse sont synthétisés dans une conclusion générale, complétée par des perspectives de poursuite d'études.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

I. PROBLEMATIQUE DES EAUX RESIDUAIRES DE RAFFINERIE DE PETROLE

I.1 Origine et composition des eaux usées

Les eaux usées en sortie de raffinerie ont des origines variables :

- L'eau des procédés, des vapeurs d'eau et de l'eau de nettoyage. Ces eaux ont été en contact direct avec les fluides des procédés (notamment l'huile) et ont engendré la création de sous-produits (sulfures, ammoniaque, phénols);
- L'eau de refroidissement, à passage unique ou à système re-circulant. Théoriquement, cette eau ne contient pas de polluant mais l'existence de fuites dans les réseaux n'est pas à exclure d'où la nécessité d'un traitement approprié.
- Les eaux de pluies, qui peuvent avoir ruisselé sur des zones contaminées et qui seront alors considérées comme "eaux accidentellement contaminées par l'huile". Selon les raffineries, elles seront éventuellement traitées au même titre que les précédentes.

Les volumes et surtout la composition des eaux usées de raffinerie varient en fonction de la qualité du pétrole brut, de son mode de traitement ainsi que de l'emploi envisagé pour ses produits (Sekoulov and Brinke-Seiferth, 1999).

Globalement, les principaux polluants retrouvés dans les eaux de procédés sont des huiles et des hydrocarbures (saturés et cycliques), des composés phénoliques, des sulfures et mercaptans, des chlorures, de l'ammoniaque et des composés azotés et des matières en suspension minérales et organiques. Les autres contaminants rencontrés dans les eaux usées de raffinerie sont des sels minéraux, des métaux (arsenic, cadmium, mercure, cuivre, plomb, nickel, zinc etc.) et des additifs chimiques (soude caustique, acides sulfurique et phosphorique, solvants, détergents etc.).

I.2 Réglementation

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) de l'Union Européenne du 23 Octobre 2000, adoptée par le Conseil et le Parlement européen, fixe des objectifs pour la préservation et la restauration de l'état des eaux superficielles et pour les eaux souterraines. A ce titre, il est demandé d'améliorer la qualité chimique des eaux en réduisant progressivement les rejets de substances « prioritaires »[1] et en

[1] Ces substances (i) provoquent une intoxication des organismes affectés en perturbant certaines fonctions vitales pouvant aller jusqu'à la mort, (ii) leurs effets s'expriment à de très faibles concentrations de l'ordre du $\mu g.l^{-1}$ voire du $ng.l^{-1}$, (iii) sont toxiques, persistantes et bioaccumulables.

supprimant les rejets de 20 substances classées « prioritaires dangereuses »[2] du fait de leur potentiel toxique (Décision du 02 Juillet 2013). Ainsi, la DCE a classé plusieurs hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) comme substances prioritaires. Cinq d'entre eux sont regroupés dans cette décision sous le terme générique de HAP : le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(ghi)pérylène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène. Ces HAP ainsi que l'anthracène sont identifiés en tant que substances prioritaires dangereuses. Deux autres composés sont également considérés comme substances prioritaires : le naphtalène et le fluoranthène.

Le Tableau 1 présente les substances du raffinage classées prioritaires et prioritaires dangereuses par la DCE.

Tableau 1 : Substances du raffinage classées prioritaires et prioritaires dangereuses par la DCE.

Polluants	*Substances prioritaires*	*Substances prioritaires dangereuses*
Composés Organiques	Benzène	HAP
	Fluoranthène	Anthracène
	Naphtalène	Nonylphénols
	Octylphénols	
Métaux	Nickel et ses composés	Cadmium et ses composés
	Plomb et ses composés	Mercure et ses composés

Par ailleurs, les HAP, le nonylphénol et l'octylphénol sont inscrits sur la liste OSPAR[3] des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires visant à réduire leurs concentrations dans le milieu marin à un niveau de bruit de fond ou de zéro d'ici l'année 2020.

I.3 Traitement des eaux résiduaires de raffinage

L'objectif principal du traitement des eaux résiduaires industrielles (ERI) est l'obtention d'une eau épurée qui satisfasse aux normes de rejets dictées par la législation.

Les industries qui rejettent une pollution trop importante ou exigeant un traitement spécifique des rejets possèdent un système d'épuration autonome. L'effluent industriel après traitement rejoint soit :

[2] La DCE a établi des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau visant à réduire progressivement la pollution due aux **substances prioritaires** et d'arrêter ou de supprimer progressivement les émissions, les rejets et les pertes de **substances dangereuses prioritaires** avant la fin 2021 pour les substances prioritaires identifiées dans les directives antécédentes et avant la fin 2027 pour les substances prioritaires nouvellement ciblées (02/07/13).

[3] Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic.

- le milieu récepteur;
- le système de collecte et traitement des eaux résiduaires urbaines (ERU).

L'objectif du traitement des ERI est de supprimer les huiles flottantes et dispersées, les solides en suspension, les huiles dissoutes, les phénols et autres composants spécifiques comme les métaux lourds. Le principe de traitement est basé sur (i) des techniques de séparation physiques dédiées aux huiles flottantes et dispersées et aux solides en suspension dans les eaux usées et (ii) sur la suppression des composants organiques dissous par des traitements biologiques (oxydation pouvant aller jusqu'à la minéralisation).

Actuellement, la filière de traitement mise en place sur la plupart des raffineries est constituée de procédés d'épuration physico-chimiques qui permettent la suppression de la pollution dispersée, suivis d'un traitement biologique qui élimine la pollution dissoute et biodégradable (Figure 2).

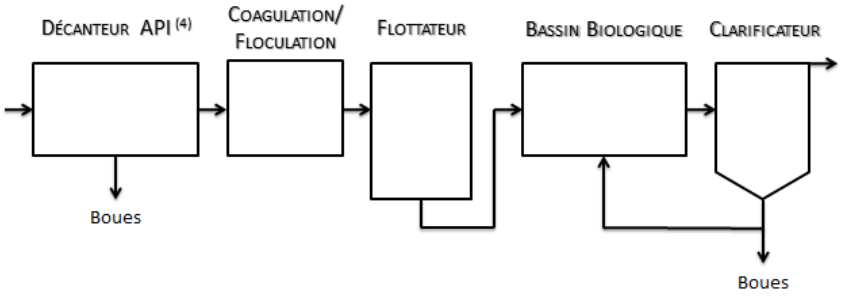


Figure 2 : Filière de traitement des eaux usées de raffinerie (Lesage, 2005).

Les procédés de traitement des eaux résiduaires de raffinerie fournissent de bons rendements épuratoires. Cependant, ces installations ne sont pas toujours capables d'absorber les pics de pollution sur l'effluent entrant à traiter. Ces évènements engendrent des dysfonctionnements à plus ou moins long terme sur l'activité biologique. En effet, de nombreux cas de baisse des performances épuratoires de traitement biologique suite à des variations de charge ont été recensés (Atoche and Moe, 2004; Cabrol et al., 2009; Dirk-Faitakis and Allen, 2003; Marek et al., 2000; Wani et al., 1998). La conséquence directe est une augmentation des concentrations en polluants en sortie de traitement qui peuvent conduire à un non-respect des normes en vigueur. De plus, des dérèglements intrinsèques de la biomasse épuratrice sont observés. L'étude réalisée par Pernelle et al. (2001) a effectivement montré qu'un à-coup de charge entraîne un stress de la biomasse qui se traduit souvent par la prolifération de microorganismes filamenteux. L'apparition des filaments se fait lors de la multiplication cellulaire : la séparation des cellules mère et fille n'a pas lieu en totalité, elles restent en contact voire partagent une paroi cellulaire. Ce type de croissance, qui est également observé chez les champignons conduit à la formation de filaments pouvant atteindre 500 µm de long (Groupement d'intérêt scientifique BIOSTEP and Canler, 2005). Le développement filamenteux limite fortement les capacités hydrauliques du décanteur : les filaments créent un réseau entre les flocs, freinant la

[4] Décanteur API (American Petroleum Institute) : décanteur rectangulaire avec balayage alternatif à vitesse lente éliminant en fond les boues et en surface les huiles.

circulation de l'eau interstitielle et empêchant les flocs de décanter correctement. Le foisonnement entraîne de ce fait généralement une perte de boues dans la surverse du décanteur, conduisant à un lessivage progressif du réacteur biologique et à plus long terme, une diminution de ses performances épuratoires.

De plus, les pics de substrats conduisent à une augmentation brutale de la demande biochimique en oxygène (DBO) et à une diminution de la quantité d'oxygène dissous, ce qui favorise le développement de filaments. Les périodes de variations de charge conduisant à une réduction de la quantité de substrat dans l'effluent engendrent également des effets indésirables sur la biomasse (Wani et al., 1998).

I.4 Positionnement de l'étude

Afin de limiter ces variations, il est proposé de placer en amont du traitement biologique, une unité d'adsorption/désorption qui pourra agir en tant qu'amortisseur en lissant les pics de pollution.

L'objectif de cette thèse est d'apporter des clés de compréhension et des outils en vue du développement d'un tel procédé afin de limiter les impacts négatifs d'un pic de pollution dans l'effluent sur le traitement et le respect de la réglementation en vigueur. Dans cette optique, l'étude bibliographique s'attachera à la description des procédés impliqués dans le couplage et à la mise en évidence des verrous scientifiques à lever.

II. BIODEGRADATION

La biodégradation aérobie par boues activées est actuellement la technique la plus répandue pour le traitement biologique des effluents pétrochimiques (Dobbs et al., 1989). Elle met en œuvre des bactéries qui assurent l'élimination par oxydation biologique des matières organiques solubles. Les deux principaux cycles suivis sont ceux du carbone et de l'azote. Les systèmes conventionnels de traitement biologique traitent les contaminants en régime stationnaire continu.

II.1 Bases de la biodégradation

Les opérations biochimiques sont mises en œuvre par des dispositifs dans lesquels des microorganismes se développent en utilisant des polluants comme source de carbone et/ou d'énergie. Les eaux des procédés d'épuration à boues activées possèdent une composition et une flore bactérienne très variée qui élimine les polluants par oxydation en CO_2, H_2O et autres produits de dégradation. En parallèle, les réactions biochimiques d'anabolisme permettent à la biomasse de croître.

Les boues activées présentes dans les systèmes d'épuration biologique se composent de flocs, eux mêmes constitués de particules inertes, de matière organique biodégradable et de biomasse (flore bactérienne). Deux types de microorganismes peuvent être considérés au sein de la biomasse :

- les bactéries hétérotrophes, utilisent des composés organiques pour en tirer la majeure partie ou la totalité du carbone dont elles ont besoin. Elles constituent la principale composante de la biomasse épuratrice.
- les bactéries autotrophes, capables de se développer entre autre à partir d'éléments minéraux et notamment du carbone minéral.

La réaction d'assimilation de la matière organique (MO) par les bactéries hétérotrophes en présence d'oxygène dissous peut être représentée par la réaction suivante :

$$MO + Bactéries \xrightarrow{O_2} Nouvelles\ bactéries + H_2O + CO_2 \qquad \text{Equation 1}$$

La croissance de la biomasse (anabolisme) et la dégradation du substrat (catabolisme) sont deux phénomènes concomitants. Le rendement de conversion Y_H est défini comme la quantité de biomasse produite (X_H) par unité de DCO (demande chimique en oxygène) consommée, entendu qu'une partie seulement du substrat est transformée en biomasse (Figure 3).

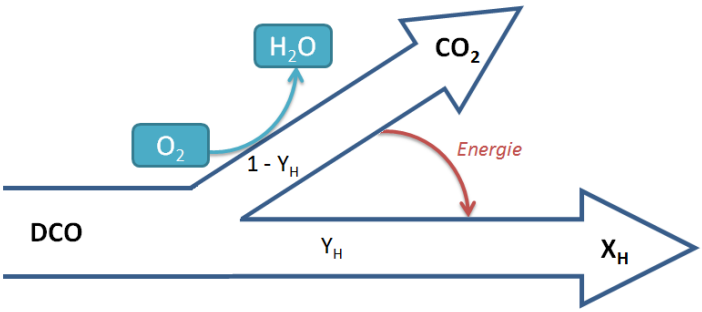


Figure 3 : Conversion de la matière organique lors de la croissance hétérotrophe.

Afin de simuler le traitement de la pollution au sein des installations d'épuration, une partition de la DCO a été proposée par Henze et al. (1987). La DCO dite "biodégradable" est contenue dans les matières organiques apportées par le substrat. Celle-ci est ensuite différenciée en "rapidement biodégradable" et "lentement biodégradable" :

- la première fraction représente les polluants facilement assimilables (acides gras volatils à chaînes courtes, alcools, sucres simples et acides aminés) : ils passent directement à travers la membrane cellulaire des bactéries hétérotrophes afin d'être utilisés pour leur métabolisme.
- la seconde fraction, lentement biodégradable, est constituée de molécules plus complexes qui doivent subir une étape d'hydrolyse enzymatique extracellulaire afin d'être converties en fraction facilement biodégradable et pouvoir être assimilées. Cette étape est parfois tellement lente que l'on parle de non biodégradabilité ou de "DCO dure".

Dans un réacteur biologique, d'autres mécanismes tels que la volatilisation et l'adsorption de la matière organique sur le floc bactérien interviennent et participent également à l'élimination de la pollution (Figure 4). La phase d'aération du traitement aérobie favorise l'élimination des polluants par volatilisation (stripping). L'efficacité d'un traitement biologique conventionnel est supérieure à 99% pour l'ensemble des BTEX[5] (Tellez et al., 2005). Cependant, l'étude de Trably et al. (2006) sur la biodégradation des HAP par boues activées a montré que les pertes abiotiques (sans réaction biologique) contribuent significativement à l'élimination des HAP légers[6] avec des taux allant de 20% pour le phénanthrène jusqu'à 45% pour le fluorène. L'adsorption sur les boues joue également un rôle important dans l'élimination des polluants (Mozo, 2014). Par exemple, dans le cas des HAP, généralement plus de 95% peuvent être éliminés des eaux usées avec 65% environ concentrés dans les boues primaires et environ 10% adsorbés sur les boues activées (Feix and Wiart, 1995).

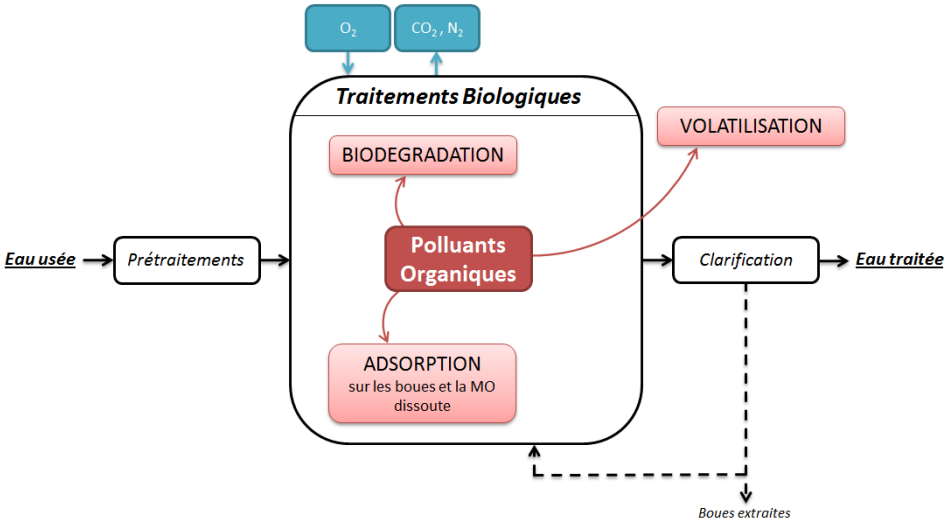


Figure 4 : Principe et mécanismes principaux d'élimination des polluants organiques dans un réacteur biologique.

II.2 Elimination de la pollution azotée

L'azote présent dans les effluents industriels se trouve essentiellement sous forme dissoute (N/NH_4^+, amines, amides, etc…) et sous forme particulaire. L'élimination de l'azote se fait par assimilation et par nitrification de l'ammonium (NH_4^+) en nitrates (NO_3^-). Cependant, en fonction de la qualité voulue pour l'effluent à rejeter, il peut être nécessaire de procéder à une dénitrification, correspondant à la transformation de NO_3^- en azote gazeux. La dégradation bactérienne de la pollution azotée s'effectue en plusieurs étapes (Figure 5). L'ammonification est la transformation de l'azote organique (i.e. lié à un radical carboné) en azote ammoniacal. Cette étape est réalisée par des réactions de type hydrolyse, désamination oxydative et désamination réductive.

[5] Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène.
[6] Possédant moins de trois cycles aromatiques.

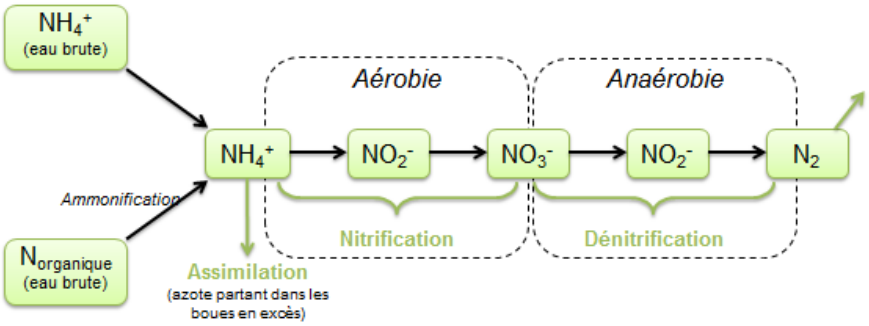


Figure 5 : Etapes de la dégradation bactérienne de la pollution azotée.

La réaction d'assimilation de la matière organique azotée est effectuée par les bactéries hétérotrophes, qui, en présence d'oxygène dissous, utilisent l'azote ammoniacal pour la synthèse cellulaire. Les besoins en azote sont de l'ordre de 5% de la DBO_5 (DBO mesurée sur 5 jours) éliminée par la culture bactérienne (Deronzier et al., 2001). A titre indicatif, l'assimilation, incluant la séquestration de l'azote organique particulaire réfractaire, participe généralement à hauteur de 25% à l'élimination de l'azote dans les effluents urbains. La nitrification biologique consiste à oxyder successivement l'azote ammoniacal en nitrites (NO_2^-) puis en nitrates en faisant intervenir des bactéries autotrophes strictement aérobies.

II.3 Dégradation bactérienne de polluants industriels

Dans cette partie, un exemple spécifique de dégradation, celle des HAP, est détaillée puisque ces composés constituent les polluants majoritaires des eaux résiduaires de raffinerie.

II.3.1 Voies biologiques

Les HAP sont des composés à grande stabilité thermodynamique car ils possèdent une importante énergie de résonance au sein de leurs cycles aromatiques. Un composé aromatique ne peut être considéré comme biodégradé que si tous ses cycles sont brisés. La capacité des bactéries à dégrader les HAP dépend de la complexité de leur structure et de l'adaptation enzymatique des bactéries. En général, les HAP avec deux ou trois cycles aromatiques sont facilement dégradés alors que ceux avec quatre cycles ou plus sont généralement récalcitrants[7] et génotoxiques[8].

La dégradation microbienne des HAP tels que le naphtalène, le phénanthrène, l'anthracène et l'acénaphtène est bien documentée et les voies biochimiques sont connues. Le naphtalène est l'un des HAP les plus simples et les plus facilement biodégradables et strippables. Ainsi, les voies métaboliques de dégradation par des souches de *Pseudomonas sp.* et *Acinetobacter calcoaceticus* (Figure 6) ont été les premières voies étudiées et sont très connues (Young and Cerniglia, 1995).

[7] Se dit d'un composé ne pouvant être biodégradé sous aucune circonstance.
[8] Se dit d'un composé pouvant porter atteinte à l'intégrité du génome.

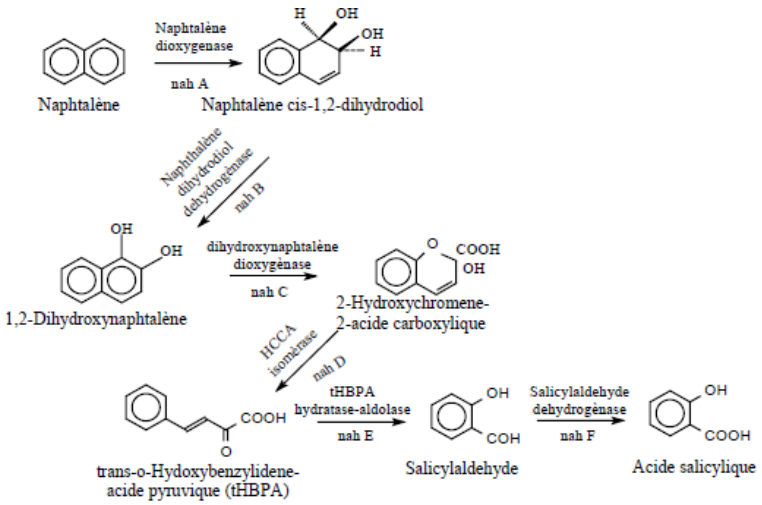


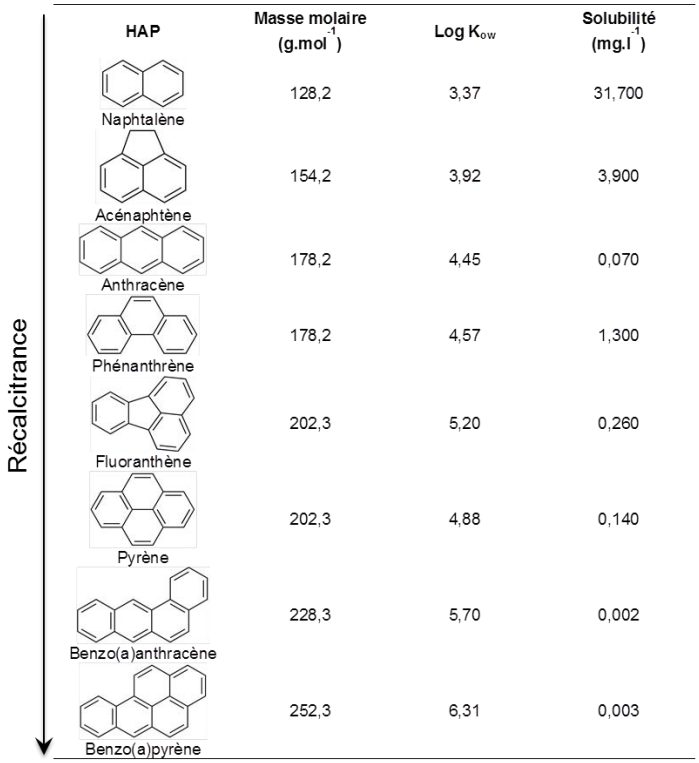
Figure 6 : Voie métabolique de dégradation du naphtalène par *Pseudomonas sp.* et *Acinobacter calcoaceticus* (Young and Cerniglia, 1995).

II.3.2 Facteurs influençant la biodégradation

La dégradation microbienne des HAP dans les milieux aquatiques est fortement influencée par une large variété de facteurs qui incluent la température, le pH, l'aération, les nutriments, l'adaptation microbienne, la biodisponibilité, les propriétés physico-chimiques des HAP, les concentrations…

II.3.2.a Composition physique et chimique des hydrocarbures

Les HAP de faible poids moléculaire comme le naphtalène ou le phénanthrène, sont dégradés rapidement alors que ceux de haut poids moléculaire tels que le benzo(a)pyrène, le chrysène ou le benzo(a)anthracène sont plus résistants à l'attaque microbienne. Ainsi, la récalcitrance des HAP pour la dégradation microbienne augmente directement avec le poids moléculaire, le coefficient de partage octanol/eau (log K_{ow}) et inversement avec la solubilité (Figure 7) (Cerniglia, 1992).



HAP	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Log K_{ow}	Solubilité ($mg.l^{-1}$)
Naphtalène	128,2	3,37	31,700
Acénaphtène	154,2	3,92	3,900
Anthracène	178,2	4,45	0,070
Phénanthrène	178,2	4,57	1,300
Fluoranthène	202,3	5,20	0,260
Pyrène	202,3	4,88	0,140
Benzo(a)anthracène	228,3	5,70	0,002
Benzo(a)pyrène	252,3	6,31	0,003

Figure 7 : Evolution de la récalcitrance des HAP à la biodégradation en fonction de leur structure, de leur masse molaire, de leur coefficient de partage octanol/eau et de leur solubilité (Cerniglia, 1992).

Pour les composés aromatiques, de simples substitutions méthyles sur le cycle benzénique, telles que pour le toluène ou divers isomères du xylène, ont montré qu'elles amélioraient la biodégradation (Gibson, 1984). La cinétique de dégradation des aromatiques possédants un seul substituant méthyl est plus rapide que les aromatiques poly-substitués. L'explication proposée par Solano-Serena et al. (1999) repose sur le ralentissement de la dégradation occasionnée par la gêne stérique due à de trop nombreux substituants.

II.3.2.b Nature du milieu solvant-Biodisponibilité

La dispersion des hydrocarbures dans la colonne d'eau sous la forme d'émulsions huile dans eau augmente la surface spécifique de l'huile et donc sa disponibilité pour l'attaque microbienne (Davis and Gibbs, 1975). L'utilisation de dispersant a été étudiée comme un moyen pour augmenter la surface spécifique et donc la biodégradabilité des nappes de pétrole lors de déversements accidentels. Les études réalisées avec divers dispersants ont reporté à la fois des augmentations, mais aussi des diminutions ou encore de légères améliorations dans les taux de dégradation microbienne de pétrole brut ou d'hydrocarbures individuels (Leahy and Colwell, 1990). Il est donc difficile de prévoir l'effet d'un éventuel ajout de dispersant sur la biodégradation des hydrocarbures.

La plupart des enzymes oxydantes d'hydrocarbures connues sont liées aux cellules. Les organismes doivent donc incorporer ces substrats insolubles par contact direct ou en améliorant leurs techniques de solubilisation des hydrocarbures. Ainsi, beaucoup de microorganismes dégradant les hydrocarbures produisent des émulsifiants extracellulaires pour une utilisation effective des hydrocarbures (Tellez et al., 2002). Les microorganismes tels que *Pseudomonas, Serratia, Bacillus* ou encore *Klebsiella* sont producteurs de bio surfactants qui permettent de réduire la tension interfaciale et donc d'augmenter la biodisponibilité des composés cibles (Vieira et al., 2007).

II.3.2.c Paramètres physico-chimiques

II.3.2.c.1 Température et pH

La température va agir sur l'état physique et chimique des hydrocarbures dissous, le taux de biodégradation et la composition de la communauté bactérienne (Atlas, 1981). A basse température, les taux de biodégradation sont généralement faibles (Atlas and Bartha, 1972). Les températures plus élevées, typiquement entre 30 et 40°C, permettent d'observer des taux de métabolisation maximaux des hydrocarbures (Leahy and Colwell, 1990).

Le pH joue un rôle particulièrement important. En effet, les bactéries y sont directement sensibles et la toxicité peut être due au pH lui-même

II.3.2.c.2 Aération

Les étapes initiales dans le catabolisme des bactéries en présence d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques par les bactéries impliquent l'oxydation des substrats par des oxygénases, pour laquelle l'oxygène moléculaire est requis (Leahy and Colwell, 1990). La croissance et le développement des microorganismes sont toujours limités par la disponibilité des donneurs d'électrons, des accepteurs d'électrons ou d'autres nutriments essentiels (Atlas, 1981). Dans les effluents pétroliers, il n'y a pas de carence en donneurs d'électrons (hydrocarbures) donc le métabolisme microbien est généralement limité par la disponibilité des accepteurs d'électrons, notamment l'oxygène, ou par la disponibilité de nutriments essentiels (azote, phosphore, phosphate) (Chapelle, 1999). L'aération constitue donc un paramètre clé pour fournir l'oxygène nécessaire au bon déroulement de la biodégradation.

Les valeurs classiques de fonctionnement d'une station d'épuration donnent une teneur minimale en oxygène dissous de 1 $mg.l^{-1}$ pour le traitement du carbone et de 2 $mg.l^{-1}$ pour le traitement de l'azote (Groupement d'intérêt scientifique BIOSTEP and Canler, 2005).

II.3.2.c.3 Influence de la salinité

Des études ont montré que la présence de sel pouvait inhiber l'activité microbienne. Ward and Brock (1978) ont souligné une diminution du taux de métabolisation des hydrocarbures quand la salinité

augmente de 3,3 à 28,4%. A l'opposé, une chute de pression osmotique de 0,50 MPa (soit environ 7% en salinité) peut réduire le taux de dégradation des hydrocarbures de 50% (Braddock et al., 1997; Walworth et al., 1997). De manière plus générale, un stress osmotique peut réduire les populations et l'activité des microorganismes dégradant les hydrocarbures (Atkinson et al., 1992; Braddock et al., 1997).

II.3.2.c.4 Nutriments

Comme précédemment énoncé, la disponibilité de N et P limite la dégradation microbienne des polluants. Ces derniers apportent carbone et énergie aux microorganismes mais pas d'éléments essentiels à la croissance, d'où un ajout d'azote et de phosphore requis (Prince et al., 2007).

Cependant, les concentrations en azote dans le milieu sont à optimiser. En effet, s'il est introduit en quantités trop faibles ou trop importantes, l'activité microbienne sera réduite ainsi que les taux de dégradation. Des études ont été menées sur les quantités optimales d'azote requises dans les sols subantarctiques pour maximiser la biodégradation de composants pétroliers. Alors que certains travaux indiquent une inhibition de la bioremédiation pour des apports en azote supérieurs à 2500 mg $N.kg^{-1}$ H_2O (Braddock et al., 1997), d'autres suggèrent une inhibition à partir de 1200 mg $N.kg^{-1}$ H_2O avec un taux maximal de dégradation des hydrocarbures pour 600 mg $N.kg^{-1}$ H_2O (Walworth et al., 2007).

II.3.3 Conclusions

La biodégradation des hydrocarbures est un processus complexe qui dépend de la nature et de la quantité d'hydrocarbures présents, des conditions environnantes et de la communauté bactérienne présente. Les taux de biodégradation augmentent généralement avec la température. En milieu aqueux, la dégradation microbienne peut être limitée par les nutriments tels que l'azote et le phosphore et par l'oxygène disponible en trop petites quantités. Enfin, les taux de dégradation dépendent de la composition de la flore bactérienne et de son adaptation à la présence d'hydrocarbures et, de manière plus globale à celle de polluants organiques.

II.4 Perturbation de la biodégradation : causes et conséquences

II.4.1 Inhibition par un toxique

Dans certaines circonstances, l'efficacité d'un système à boues activées peut diminuer brutalement voire même être nulle lorsque des composés toxiques sont présents dans l'effluent à traiter. Une fois dans le bioréacteur, ces substances inhibitrices ont un effet délétère sur l'activité biologique. Différentes causes d'inhibitions peuvent être rencontrées : la toxicité due aux métaux lourds,

l'empoisonnement par des composés organiques particuliers (phénols, détergents, antibiotiques…) ou encore la présence d'oxydants forts. Les métaux lourds, même à faibles concentrations sont toxiques pour l'activité biologique (Juliastuti et al., 2003). Les sels non dissous, les oxydes et les métaux élémentaires sont quant à eux rarement toxiques.

La présence d'un composé inhibiteur peut interférer de différentes manières sur le bon fonctionnement du traitement biologique :

- inhibition de l'activité : la biomasse épuratrice fonctionne toujours mais à un rendement amoindri;
- arrêt total de l'activité microbienne : la biomasse meurt ou devient métaboliquement inactive. L'activité biologique peut dans le second cas éventuellement reprendre à condition que les composés toxiques soient éliminés du bioréacteur;
- toxicité spécifique : l'activité biologique globale n'est pas affectée, seule la dégradation d'un substrat ou d'une famille de substrat est inhibée.

Dans le dernier cas d'une toxicité spécifique, plusieurs effets des substances toxiques sur le processus de biodégradation sont recensés. Parmi les plus courants, la littérature rapporte : l'inhibition de leur propre dégradation et l'inhibition de la biodégradation des autres composés (Kong et al., 1994)

L'effet des inhibiteurs sur l'activité biologique dépend, entre autres, de la nature et de la concentration des composés inhibiteurs et des conditions environnementales telles que le pH, la température ou encore la salinité.

II.4.2 Inhibition spécifique – Cas des hydrocarbures

Si de trop fortes concentrations en hydrocarbures alimentent le bassin biologique, cela peut créer une inhibition de la biodégradation par manque de nutriments ou des effets toxiques exercés notamment par les hydrocarbures volatils (Leahy and Colwell, 1990).

L'étude réalisée par Lotfabad and Gray (2002) sur les cinétiques de biodégradation d'HAP dans des sols pollués s'est particulièrement intéressée au phénanthrène et au pyrène. Les résultats indiquent des taux de dégradation maximum d'environ 140 $mg.kg^{-1}$ de sol et par jour. De plus, la dégradation du phénanthrène débutait dès le premier jour et atteignait son taux maximal en une journée alors que pour le pyrène, une phase initiale de latence d'environ 5 jours était observée avant qu'un taux moyen de dégradation de 14,8 ± 3,6 $mg.l^{-1}.j^{-1}$ ne soit obtenu. Une hypothèse expliquant ces résultats serait que le phénanthrène (ainsi que le fluorène et le chrysène) agissent comme des inhibiteurs à la dégradation du pyrène. Des résultats similaires avaient été observés par Heitkamp et al. en 1988, qui évoquaient une inhibition de la dégradation du pyrène par les autres HAP et, à l'inverse, une dégradation du benzo(a)pyrène (BaP) accélérée par la présence d'autres HAP. Cependant, une autre

étude réalisée sur des sédiments de rivières contaminés a conduit à des observations différentes puisque le pyrène était minéralisé à la même vitesse que les autres HAP (Molina et al., 1999).

D'autres auteurs font référence à des cas d'inhibitions. En effet, Stringfellow et al. (1995), après avoir relevé un taux d'oxydation spécifique du naphtalène par *Pseudomonas Stutzeri* et *Pseudomonas Saccharophilia* de 1,4 et 2,4 mg O_2.min^{-1}.g^{-1} de cellule respectivement, ont remarqué que la présence de naphtalène faisait chuter le taux de dégradation du phénanthrène de 100 à 80% (une action similaire du fluorène a également été reportée). Cependant, il semblerait que le naphtalène n'agisse pas comme un inhibiteur à la dégradation du phénanthrène puisqu'une oxydation simultanée des deux molécules a été observée. Par contre, de manière générale, la dégradation du phénanthrène serait bel et bien inhibée par la présence d'autres HAP (jusqu'à 55% de diminution sur le taux de dégradation), qui agissent comme des inhibiteurs compétitifs.

II.4.3 Limites de la biodégradation face aux pics de polluants

La biodégradation est un traitement efficace mais ses performances peuvent facilement être perturbées lorsque des paramètres opératoires fluctuent et notamment lorsque des variations de charges entrantes ont lieu. Assez peu d'études s'intéressent à l'influence d'une variation de charge sur l'activité microbienne.

Du fait de leur croissance lente, les microorganismes n'ont pas assez de temps pour adapter leurs métabolismes aux rapides variations de charges des eaux usées. Par exemple, le taux de croissance spécifique maximal[9] reporté pour des bactéries hétérotrophes sur des eaux usées urbaines est de 4 - 8 j^{-1} à 20°C (Henze et al., 2006). Plusieurs études se sont intéressées à ce phénomène. Lee et al. (2002) ont observés que les rendements d'élimination de la DCO étaient sérieusement réduits lorsque les charges organiques entrantes étaient augmentées : sur un système à boues activées classiques, les taux d'élimination de le DCO passent de 93% à 62% lorsque la concentration en DCO est multipliée par deux (de 2 à 4 kg DCO.m^{-3}.j^{-1}).

Par ailleurs, des travaux ont investigués l'effet d'eaux usées brutalement chargées en colorants sur le comportement d'un système à boues activées (bassin aéré couplé à un décanteur) et tout particulièrement sur sa stabilité (Alinsafi et al., 2006). Leurs résultats suggèrent qu'une partie du colorant est adsorbée sur les boues dans le bassin aéré puis désorbée dans le décanteur. Une seconde expérience consistant à faire varier la nature du colorant (à concentration constante) sur un court laps de temps a permis de mettre en évidence l'existence d'un choc sur la biomasse avec développement de bactéries filamenteuses et diminution de la concentration en matières sèches puis un retour à la normale en quelques jours. Ainsi, la biomasse est largement affectée par les différents polluants du fait de leur toxicité et n'a pas le temps de s'adapter à leur nature chimique entre chaque

[9] Le taux de croissance de la biomasse est égal au rapport de la production de biomasse sur la quantité de biomasse (en $temps^{-1}$).

changement. La biomasse reste cependant active pour l'élimination du polluant initial au fil des expérimentations.

III. L'ADSORPTION

III.1 Généralités

Le processus d'adsorption repose sur un phénomène de surface au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide adsorbant *via* des interactions plus ou moins fortes. L'adsorbat se fixe sur les sites dits "actifs" de l'adsorbant.

L'origine du phénomène réside dans l'existence d'une différence de potentiel entre une molécule située à la surface d'un solide et une molécule située à "l'intérieur" de l'adsorbant. Ces forces dissymétriques se traduisent par un champ de force attractif de type tension superficielle. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de l'atome (quelques Å) mais est cependant suffisant pour attirer les molécules en phase gaz ou liquide au voisinage immédiat de l'interface : c'est le phénomène d'adsorption.

L'adsorption est un processus exothermique. En effet, la spontanéité du phénomène résulte en une diminution de l'énergie libre et la perte de mobilité du gaz (ou du liquide) en un accroissement de l'ordre. Globalement, la variation d'enthalpie est négative ce qui se traduit par un dégagement de chaleur.

Il existe deux types d'adsorption mettant en jeu des forces attractives de nature différente :

- l'adsorption physique ou **physisorption** ; la fixation des molécules sur l'adsorbant se fait par des interactions électrostatiques pour les adsorbants ayant une structure ionique. Ce type d'adsorption est parfaitement réversible. En théorie, on peut donc récupérer la molécule adsorbée et le support sans dégradation et réaliser des cycles infinis d'adsorption/désorption.
- l'adsorption chimique ou **chimisorption** ; les liaisons mises en jeu sont similaires à celles se produisant lors d'une réaction chimique. L'énergie de liaison est beaucoup plus importante que dans le cas de la physisorption ce qui rend le processus moins réversible voire même irréversible.

En traitement d'eaux résiduaires industrielles, l'adsorption est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments susceptibles de perturber l'épuration biologique. L'adsorption peut également être utilisée comme traitement tertiaire afin de fixer les composés organiques dissous, réfractaires au traitement biologique situé en amont (Boeglin, 2002).

III.2 Les adsorbants

Parmi les adsorbants les plus courants il est possible de citer : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées et les adsorbants à base de polymères. Les caractéristiques générales des charbons actifs (CA) et des zéolithes sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques générales des charbons actifs et des zéolithes (Sun and Meunier, 2007).

	Charbons actifs	*Zéolithes*
Surface spécifique a_s ($m^2.g^{-1}$)	400 - 2000	500 - 800
Taille des pores (nm)	1 - 4	0,3 – 1,3
Porosité interne	0,4 – 0,8	0,3 – 0,4
Masse volumique apparente ρ ($kg.m^{-3}$)	300 - 600	600 - 750

Ces deux types d'adsorbants sont particulièrement intéressants pour le traitement des polluants présents dans les eaux résiduaires de raffinerie.

III.2.1 Propriétés favorables à l'adsorption

III.2.1.a Caractéristiques de l'adsorbant

III.2.1.a.1 Surface disponible et taille de pores

L'aire et la structure de l'adsorbant jouent un rôle important dans l'extraction de substances organiques (Valderrama et al., 2007). Une surface spécifique importante influence en toute logique l'adsorption positivement puisque qu'une augmentation de la surface disponible à l'adsorption accroît la quantité de polluants adsorbables et donc la capacité d'adsorption (Crini and Badot, 2007). La taille des pores est une caractéristique importante en adsorption physique puisqu'elle contrôle la taille des molécules pouvant accéder aux sites d'adsorption. Ainsi, elle peut permettre une certaine sélectivité de rétention. Les pores sont classés en différentes catégories en fonction de leur taille (Ruthven, 1984) : macropores > 50 nm, mésopores 2 - 50 nm, micropores < 2nm.

La taille des pores de l'adsorbant affecte l'adsorption de composés organiques. Tout d'abord, la force d'adsorption augmente quand la taille des pores est voisine de la dimension du soluté puisque cela favorise les interactions de Van der Waals et augmente les points de contact entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Newcombe et al., 1997). Ensuite, les potentiels d'adsorption entre parois poreuses opposées commencent à se chevaucher lorsque la taille du micropore est inférieure à environ deux fois le diamètre de l'adsorbat (Dubinin, 1960; Sing, 1995).

III.2.1.a.2 Chimie de surface

La surface carbonée des CA peut porter différents hétéroatomes (O, H, S, Cl, N) et des groupements fonctionnels de surface (carboxyles, anhydrides carboxyliques, lactones, lactols, hydroxyles, carbonyles et quinones principalement). L'identification et la quantification de ces groupements de surface a été largement étudiée (Boehm et al., 1964; Donnet, 1968). Selon les fonctions de surface en présence, le CA possédera un caractère plus ou moins acide et présentera une affinité chimique variable selon le polluant à adsorber.

La polarité de l'adsorbant influe sur sa capacité d'adsorption (Choi et al., 2005; Giusti et al., 1974; Li et al., 2002). La plupart du temps, la surface des CA est non polaire. Ainsi, ils adsorbent de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Cette caractéristique fait de l'adsorption une technique intéressante pour l'élimination des divers composés organiques hydrophobes présents dans les eaux usées industrielles (Crittenden and Thomas, 1998).

Il existe certains CA polaires sur lesquels des molécules d'eau peuvent s'adsorber à sa surface. En s'adsorbant, ces molécules forment des clusters d'hydratation qui bloquent l'accès aux sites d'adsorption pour les micropolluants (Ania et al., 2007; Li et al., 2002). Ce type de CA sera donc à éviter pour des applications visant à éliminer des composés peu solubles.

III.2.1.b Caractéristiques de l'adsorbat

III.2.1.b.1 Solubilité et polarité

La capacité d'adsorption est inversement corrélée à la solubilité du composé à adsorber. Plusieurs études ont illustré cette tendance pour des BTEX (Choi et al., 2005; García-Araya et al., 2003; Singh and Yenkie, 2006). L'étude de Mason et al. (2000) a révélé des isothermes d'adsorption sur charbon actif en poudre (CAP) de BTEX inversement corrélés avec la solubilité des composés dans l'eau à 25°C (Figure 8).

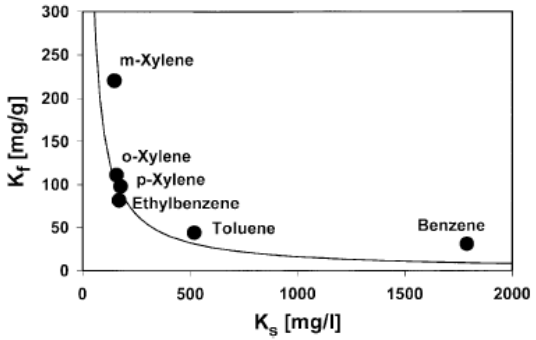


Figure 8 : Relation entre K_s (solubilité dans l'eau à 25°C) et K_f (constante d'adsorption de Feundlich) obtenue sur les isothermes d'adsorption de BTEX en mono-constituants sur CAP (Mason et al., 2000).

Pour les composés organiques, généralement peu solubles dans l'eau, il est d'usage d'utiliser la notion de coefficient de partage K_{ow} entre l'octanol et l'eau. Cette grandeur adimensionnelle est définie comme le rapport de deux concentrations à l'équilibre : la concentration du composé dans l'octanol (C_{oct}) et sa concentration dans l'eau (C_{eau}) :

$$K_{ow} = \frac{C_{oct}\ (mol.l^{-1})}{C_{eau}\ (mol.l^{-1})} \qquad \text{Equation 2}$$

La valeur de K_{ow} est donc principalement déterminée par l'affinité des molécules organiques pour l'eau ce qui explique qu'elle soit une fonction décroissante de la solubilité dans l'eau. Ainsi, le coefficient de partage augmente quand la solubilité d'un composé dans l'eau diminue et constitue à ce titre un bon indicateur des propriétés hydrophobes des composés organiques. La variation du coefficient de partage octanol/eau en fonction de la solubilité dans l'eau pour 169 pesticides, extraite du Pesticide Manual (1995) est présentée sur la Figure 9.

Plusieurs relations empiriques donnant la solubilité d'un composé en fonction de son coefficient de partage ont été publiées et confirment la décroissance de la solubilité dans l'eau avec l'élévation de K_{ow}. Néanmoins, l'incertitude associée à ces corrélations est trop grande pour permettre une détermination fiable de la solubilité d'un composé à partir de la valeur de son K_{ow} (Calvet, 2005).

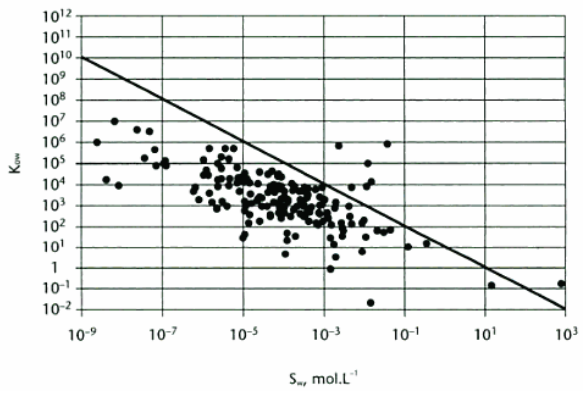


Figure 9 : Variation de K_{ow} en fonction de la solubilité dans l'eau de pesticides (Tomlin, 1995).

Les groupements fonctionnels présents sur la molécule à adsorber influencent également la capacité d'adsorption puisqu'ils modifient la densité électronique de la molécule par leur caractère électroattracteur ou électrodonneur. Dans le cas du phénol, qui est fortement soluble dans l'eau (98 $g.l^{-1}$), la faible capacité d'adsorption peut être attribuée à la présence d'un groupement –OH qui peut former une liaison avec l'eau.

L'adsorption sur CA est un traitement efficace pour éliminer les composés organiques, particulièrement quand leur polarité est faible (Crittenden and Thomas, 1998). Giusti et al. (1974) ont montré que pour une famille de composés donnée, comme par exemple les alcools, une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle (et donc de la masse moléculaire) est inversement

proportionnelle à l'augmentation de sa polarité. L'eau étant fortement polaire, la solubilité du composé en phase aqueuse est réduite et son adsorbabilité sur CA est améliorée.

III.2.2 Les charbons actifs

La caractéristique spécifique des adsorbants à base de carbone, qui détermine un de leurs avantages par rapport aux autres adsorbants, est que leur structure est formée de noyaux aromatiques conjugués déshydrogénés. L'absence d'atomes d'hydrogène dans la structure améliore l'accessibilité à la surface des molécules par rapport aux adsorbants polymériques.

III.2.2.a Origine et préparation

Les charbons actifs peuvent être manufacturés en poudre ou sous forme de grains à partir d'une large variété de matériaux bruts : charbon, tourbe, bois, résidus pétroliers ou encore écorces de noix de coco, par combustion incomplète suivie d'une activation. Les techniques d'activation les plus utilisées sont l'activation chimique et l'activation à la vapeur.

III.2.2.b Structure

La structure poreuse des charbons résulte de leur composition même : les bandes et feuillets de microcristallites élémentaires de graphite sont assemblés avec une orientation aléatoire (Figure 10). Les espaces entre les cristallites forment des pores dont la distribution des tailles est assez large.



Figure 10 : Représentation schématique de la structure des charbons actifs (Stoeckli, 1990).

Les charbons actifs en grain ont une structure poreuse qui fait que le solide est à la fois microporeux et macroporeux. Cette distribution assez large des tailles de pores confère une sélectivité plutôt faible aux CA vis-à-vis de l'adsorption de molécules de taille différente. Le diamètre de la molécule à adsorber n'influence donc pas nécessairement les capacités d'adsorption.

III.2.3 Les zéolithes

Les zéolithes appartiennent à la famille des minéraux aluminosilicatés. Ce sont des polymères inorganiques cristallins basés sur un enchaînement de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 reliés entre eux par mise en commun d'un atome d'oxygène (Figure 11). Cette structure leur confère une importante microporosité totalement uniforme (Figure 12), contrairement aux CA et donc des propriétés de sélectivité intéressantes.

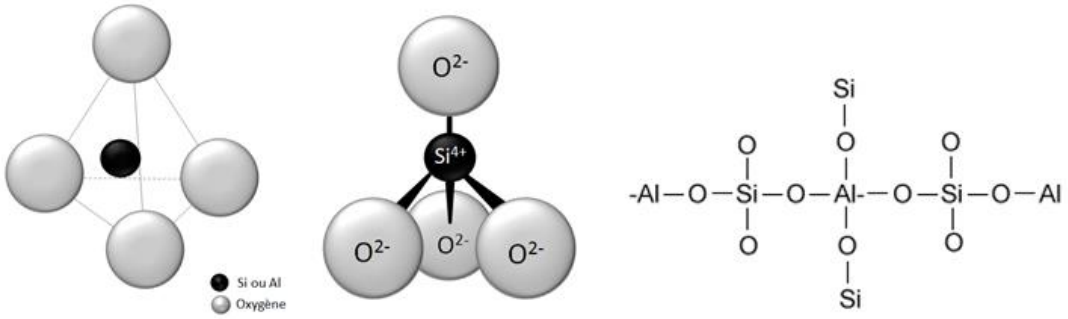


Figure 11 : Structure élémentaire des zéolithes.

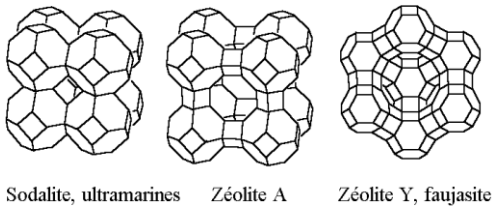


Figure 12 : Exemples de structures cristallines de différents types de zéolithes.

Selon l'arrangement des unités élémentaires et en fonction du rapport Si/Al, de nombreuses structures de zéolithes existent. Les zéolithes peuvent être d'origine naturelle (chabazite, clinoptilolite…) ou synthétique. Actuellement, plus de 120 types de zéolithes peuvent être synthétisés.

III.3 Phénomènes de transfert de matière dans le matériau adsorbant

La détermination des paramètres de transfert a deux objectifs :

- approcher, aussi précisément que possible, le processus réel de sorption du soluté;
- obtenir des équations empiriques ou semi-empiriques pour le design des installations.

Le mécanisme d'adsorption se déroule en 5 étapes (Figure 13) :

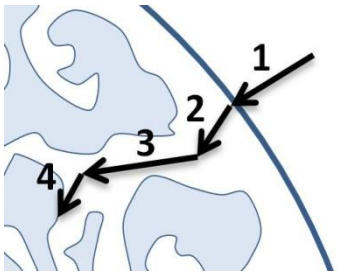


Figure 13 : Etapes du mécanisme d'adsorption.

1. Transfert du soluté de la phase liquide vers le film liquide lié à la particule par **diffusion ou convection**.
2. Transfert du soluté au travers du film liquide vers la surface externe de l'adsorbant : c'est l'étape de **transfert externe**.
3. **Transfert interne** : diffusion du soluté sous l'effet d'un gradient de concentration (Figure 14) :
   - Soit à l'état libre, dans le liquide et à l'intérieur des pores : **diffusion poreuse**
   - Soit à l'état lié, d'un site d'adsorption à un site adjacent : **diffusion superficielle**
4. **Adsorption** proprement dite, c'est la fixation du soluté sur les sites adsorbants.
5. Libération de chaleur.

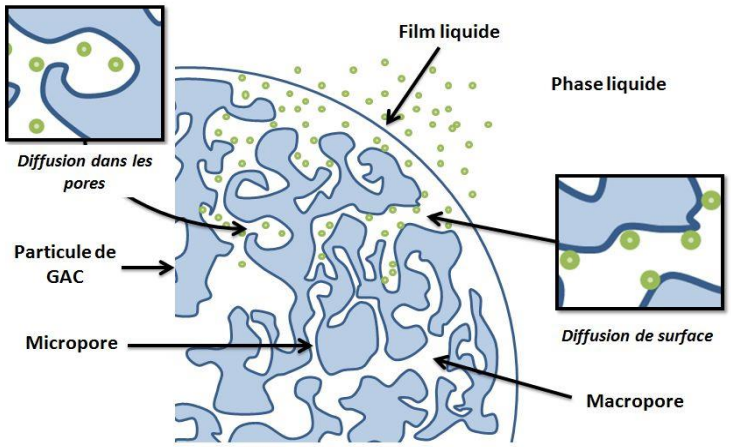


Figure 14 : Diffusion poreuse et superficielle.

Une de ces étapes offre toujours une résistance beaucoup plus importante que les autres et constitue ainsi l'étape limitante du processus d'adsorption. Si la turbulence est suffisamment forte, la première étape n'est pas limitante. Par ailleurs, l'adsorption elle-même est une phase quasi instantanée et ne limite donc pas la cinétique globale de fixation. Les étapes contrôlant la vitesse globale d'adsorption sont, par conséquent, celles de transferts externe et interne (diffusion superficielle). Plusieurs relations existent pour modéliser ces phénomènes.

III.4 Les isothermes d'adsorption

Les quantités adsorbées à l'équilibre, pour un système adsorbat-adsorbant, sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. L'isotherme représente la quantité de polluant adsorbé à l'équilibre dans le CA en fonction de la quantité de polluant résiduelle dans la phase liquide.

L'équilibre est atteint lorsque le taux d'adsorption de molécules sur la surface de l'adsorbant est le même que le taux de désorption de ces mêmes molécules depuis la surface de l'adsorption. En pratique, l'équilibre se manifeste par une absence de variation des concentrations dans les phases solides et liquides (ou gaz).

La classification IUPAC des isothermes, basée sur celle proposée par Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) est fournie en Annexe 1.

III.5 Adsorption en dynamique

La mise en œuvre d'un adsorbant s'effectue généralement sous la forme de filtre, c'est-à-dire d'un lit garni de particules au travers duquel circule le fluide à traiter en continu (Crittenden and Thomas, 1998).

Le liquide à traiter traverse l'adsorbant et le polluant est éliminé par transfert de la phase fluide dans le solide poreux. La portion de garnissage où se tient le transfert de matière est appelée "Zone de Transfert de Masse" (ZTM) ou "Front d'adsorption". En fonction du temps, cette zone se déplace dans l'adsorbeur pour atteindre la sortie du lit; en fin de cycle, la concentration de sortie C est égale à celle de l'entrée C_0 et le lit ne peut plus adsorber. Nous utiliserons le terme "saturé" ou "saturation" pour signifier cet état d'équilibre qui ne peut plus évoluer si les conditions opératoires sont maintenues stables, même si en toute rigueur, le matériau n'est pas saturé.

L'ensemble du phénomène est illustré par une courbe de percée, comme présenté sur la Figure 15. L'utilisation des courbes de percée permet d'accéder à des données de temps (de percée et de saturation) et à des capacités d'adsorption (Annexe 3).

La hauteur des ZTM peut être corrélée à l'allure des fronts d'adsorption et est déterminée par la cinétique d'adsorption ainsi que par la vitesse d'écoulement du fluide dans la colonne (Le Cloirec, 2003).

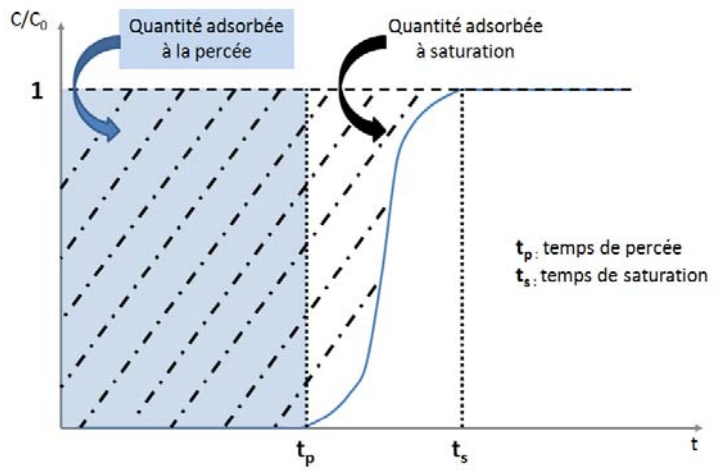


Figure 15 : Description et utilisation des courbes de percée.

Lua et Jia (2009) ont étudié l'adsorption en lit fixe du phénol sur du charbon actif granulaire à base de coquilles de noix d'huile de palme. En général, une augmentation du débit se traduit par un allongement de la zone de transfert de masse, une pente de courbe de percée plus abrupte et une réduction du volume d'effluent acceptable avant apparition du point de percée. Des essais expérimentaux sont requis pour déterminer l'importance de l'influence du débit sur la forme de la courbe de percée.

IV. DESORPTION

L'adsorption physique est un phénomène réversible puisqu'elle ne met en jeu que des interactions électroniques entre le soluté et l'adsorbant. La désorption est le processus inverse de l'adsorption, par lequel les molécules adsorbées se "détachent" du solide. Théoriquement, la désorption a lieu lorsque le système est déséquilibré au sens thermodynamique, c'est-à-dire lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption ne sont plus égales. Puisque l'adsorption est exothermique, la désorption est pour sa part endothermique et nécessite généralement un apport externe d'énergie.

IV.1 Différents modes de désorption

Diverses techniques sont usuellement utilisées pour désorber les molécules adsorbées, incluant des méthodes physiques, chimiques et l'abaissement des concentrations.

IV.1.1 Désorption physique

La désorption physique est généralement réalisée par régénération thermique in situ de l'adsorbant saturé. Différentes voies sont envisageables :

- l'utilisation d'une source de chaleur externe : les méthodes les plus employées utilisent un fluide caloporteur ou de la vapeur d'eau (Berčič et al., 1996; Zhonghua Hu et al., 2000);
- l'utilisation d'un chauffage intrinsèque de l'adsorbant tel que l'effet Joule, l'infrarouge, l'induction électromagnétique ou encore le chauffage par micro-ondes (Le Cloirec, 2003).

IV.1.2 Désorption chimique

Les deux principales techniques chimiques de désorption rencontrées sont l'utilisation d'un solvant, pour lequel les molécules adsorbées auront une affinité supérieure à celle pour le matériau adsorbant, ce qui facilitera leur passage en phase liquide (Kim and Kim, 2004; Muhammad et al., 2011; Tanthapanichakoon et al., 2005), et l'addition dans la phase liquide désorbante d'un polymère sur lequel la molécule désorbée va ensuite pouvoir aller s'adsorber de façon à maintenir un gradient favorable à la désorption (Johnson and Weber, 2001; Morelis and van Noort, 2008).

IV.1.3 Désorption par gradient de concentration

Les techniques précédemment citées sont efficaces mais nécessitent soit la mise en œuvre de conditions opératoires particulières soit l'ajout d'un composé ou d'une phase hétérogène.

La désorption sous l'effet d'un simple gradient de concentration permet d'éviter ces contraintes. En effet, une variation dans la concentration de la phase liquide a pour conséquence une modification de l'équilibre avec création d'un gradient de concentration et donc une désorption de la phase solide vers la phase liquide. Cette désorption spontanée présente l'avantage de se faire naturellement, sans intervention humaine. Par contre, les principaux désavantages sont liés à la faible énergie apportée par cette opération ayant pour conséquences une vitesse de désorption faible comparativement à celle de l'adsorption et une désorption parfois incomplète, selon la nature et la force des liaisons mises en jeu lors de leur adsorption.

La désorption par gradient de concentration est la technique mise en œuvre dans le procédé couplant adsorption/désorption et oxydation biologique, le gradient de concentration étant réalisé par le retour aux concentrations initiales après le pic de pollution. Les apports énergétiques pour désorber les polluants étant faibles, il est nécessaire de s'intéresser au caractère irréversible de l'adsorption, pouvant conduire à une désorption partielle, voire nulle des polluants adsorbés.

IV.2 Limitations du phénomène de désorption

Comme précédemment évoqué, il existe deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption. Les énergies mises en jeu lors de l'adsorption chimique sont largement supérieures (entre 50 et 100 $kcal.mol^{-1}$) à celles correspondant à une adsorption physique (1 à 10 $kcal.mol^{-1}$). Cet écart s'explique

par la nature des interactions, fortes ou faibles, entres l'adsorbant et l'adsorbat. Bien qu'il soit évident que de nombreuses interactions complexes puissent expliquer la non réversibilité de l'adsorption de certains composés, la chimisorption et l'occupation de sites d'adsorption à forte énergie apparaissent comme étant les explications les plus logiques à ce phénomène (Moe and Li, 2005). Les fonctions de surface et les groupements fonctionnels de l'adsorbant jouent un rôle majeur dans la réversibilité de l'adsorption.

IV.2.1 Force des liaisons d'adsorption

IV.2.1.a Groupements fonctionnels

La physisorption des composés aromatiques sur CA a lieu principalement *via* des interactions dispersives entre les noyaux aromatiques et les plans carbonés du CA. La surface des CA contient généralement des hétéroatomes qui, en attirant les électrons des cycles carbonés de la surface du CA, créent des charges positives dans les plans (Leon y Leon and Radovic, 1994). Par ailleurs, les groupements fonctionnels du soluté vont activer ou désactiver le cycle auquel ils sont rattachés (Morrison and Boyd, 1992). Les groupements activateurs agissent comme des donneurs d'électrons qui créent une charge négative partielle sur le cycle aromatique alors que les groupements attracteurs conduisent à une charge partielle positive. Le substituant –OH est un groupement activateur qui induit donc une charge négative partielle sur le cycle benzénique des phénols. L'interaction adsorbant/adsorbat est donc meilleure et augmente la capacité d'adsorption (Franz et al., 2000). Ce type d'interactions produit des liaisons de plus forte intensité qui peuvent conduire à une irréversibilité d'adsorption (Tamon and Okazaki, 1996; Yonge et al., 1985).

IV.2.1.b Polymérisation de surface

La plupart des auteurs s'accordent à dire que l'irréversibilité par chimisorption des composés phénoliques serait due à la polymérisation des molécules à la surface du CA. La polymérisation est réalisée en présence d'oxygène moléculaire par des réactions oxydantes qui créent des liaisons carbone-carbone de forte énergie entre molécules (Grant and King, 1990; Magne and Walker, 1986; Terzyk, 2003). Les groupements fonctionnels de surface acides inhibent l'adsorption des composés phénoliques en présence d'oxygène moléculaire puisqu'ils réduisent l'efficacité du CA à polymériser les molécules. L'élimination des groupements acides au profit de groupements basiques risque d'améliorer l'activité catalytique du CA. La présence de groupements oxygénés basiques est donc un facteur clé qui promeut l'irréversibilité de l'adsorption (Tessmer et al., 1997). Plus spécifiquement, l'importance des groupements lactones en tant que groupements oxygénés acides a été soulignée : plus la concentration en groupements lactones est importante, moins l'adsorption du phénol est irréversible (Dąbrowski et al., 2005; Terzyk, 2003).

IV.2.2 Structure de l'adsorbant

L'irréversibilité est généralement absente avec les solides microporeux sauf si le solide est déformable par l'adsorbant (Rouquerol et al., 1998). Les études menées par Yang et al. (2007) ont conduit à des résultats similaires, suggérant que la formation d'espaces déformables dans les agrégats serait responsable d'une adsorption irréversible. Ainsi, les écarts de réversibilité d'adsorption pourraient s'expliquer par des disparités de géométrie et d'espaces interstitiels. Braida et al., (2003), ont étudié les cycles de sorption/désorption du benzène sur charbon microporeux et ont observé une déformation des pores lors de l'adsorption du benzène, modifiant les chemins d'adsorption et de désorption du polluant et conduisant ainsi à son piégeage à l'intérieur du charbon d'où une adsorption irréversible. La déformation des micropores de charbon actif semblerait requérir la rupture de liaisons covalentes au sein de l'adsorbant ce qui indique donc une chimisorption irréversible (Moe and Li, 2005).

IV.3 Cinétique de désorption

Les cinétiques de désorption sont généralement moins rapides que celles d'adsorption. Les temps de contact requis entre la phase liquide de désorption et l'adsorbant varient, comme pour l'adsorption, selon les composés et l'adsorbant.

La cinétique de désorption est souvent décomposée en deux phases, correspondant à la diffusion dans deux régions du volume poreux (Peel and Benedek, 1980). La première région, constituée d'un réseau de larges macropores serait favorables à une diffusion rapide des solutés alors que la seconde région, comportant les micropores, plus étroits, serait responsable de la phase de désorption plus lente, du fait d'une diffusion ralentie. Un schéma explicatif analogue a été énoncé par Pikaar et al. (2006) qui ont proposé que l'équilibre de sorption sur CA soit décrit par des isothermes de Langmuir sur deux types de sites différents : les sites de basse énergie et ceux de haute énergie. Ce modèle a été repris par certains auteurs qui ont pu notamment calculer les constantes cinétiques de désorption du phénanthrène depuis du CA vers de l'eau : pour les sites de faible énergie (fraction lentement désorbable), les constantes sont comprises entre 0,02 et 0,12 h^{-1} et pour les sites de haute énergie (fraction très lentement désorbable), entre 0,00024 et 0,00052 h^{-1} (Morelis and van Noort, 2008).

Les données de la littérature concernant la désorption de composés organiques depuis des sédiments ou des sols indiquent des constantes de désorption allant de 0,01 à 0,04 h^{-1} pour les sites de faible énergie et de 0,0002 et 0,0009 h^{-1} pour les sites de haute énergie. Ces similarités dans les valeurs des constantes de désorption du phénanthrène depuis du CA et de composés organiques depuis différents sédiments suggèrent que, pour les composés organiques en général, la désorption depuis du CA ressemble beaucoup à celle depuis les sédiments (et sols) carbonés car l'énergie de Gibbs pour l'adsorption sur CA et sédiments carbonés est comparable (Morelis and van Noort, 2008).

V. MODELISATION

La modélisation des phénomènes d'adsorption est largement détaillée dans la littérature. Concernant la désorption, la modélisation passe généralement par une adaptation des équations utilisées en adsorption.

V.1 Cinétique globale

Les données cinétiques pour un couple sorbat/sorbant sont généralement rares, surtout pour les HAP. Diverses études ont eu recours à l'adaptation des expressions globales de cinétique pour l'étude de la cinétique d'adsorption d'un composé donné sur charbon actif ou zéolithe. Trois modèles simplifiés peuvent être adoptés pour l'examen des cinétiques d'adsorption :

- Modèle de pseudo-premier ordre, proposé par Lagergren (Lagergren, 1898) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{s1}(q_e - q_t) \qquad \text{Equation 3}$$

Où q_t et q_e sont les quantités de sorbant adsorbés à l'équilibre et au temps t respectivement, et K_{s1} est la constante de pseudo-premier ordre (min^{-1}) qui peut être obtenue par régression linéaire.

- Modèle de pseudo-second ordre, basé sur la capacité d'adsorption à l'équilibre (Ho and McKay, 1999) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{s2}(q_e - q_t)^2 \qquad \text{Equation 4}$$

Où K_{s2} est la constante de pseudo-second ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$). Une linéarisation de cette équation permet d'obtenir les valeurs de K_{s2} et q_e.

- Modèle d'Elovich, où le procédé de sorption est défini comme un ensemble de mécanismes tels que la diffusion de surface et l'activité catalytique de surface (Elovich and Larinov, 1962) :

$$\frac{dq_t}{dt} = a.\exp(-bq_t) \qquad \text{Equation 5}$$

Où a ($mg.g^{-1}.min^{-1}$) et b ($g.mg^{-1}$), obtenus par régression linéaire, sont les paramètres de l'équation d'Elovich qui représentent le taux d'adsorption et le recouvrement de surface respectivement.

V.2 Isothermes d'adsorption

De nombreuses équations ont été introduites au fil des années pour modéliser les isothermes d'adsorption (Annexe 2). Certaines d'entre elles ont gagné de l'importance du fait de leur simplicité ou de leur utilisation ubiquitaire. Les modèles de Langmuir et Freundlich sont les plus utilisés pour modéliser l'adsorption de composés organiques aussi bien sur zéolithes que sur charbons actifs (Chang et al., 2003; Choi et al., 2005; Giusti et al., 1974; Lua and Jia, 2009).

V.2.1 Modèles classiques

L'isotherme de **Langmuir** (Langmuir, 1916) traduit la relation entre la quantité de soluté adsorbé et la concentration dans la phase liquide à une température constante donnée. Quand une solution est en contact avec un adsorbant et que le système est capable d'atteindre un équilibre, la vitesse à laquelle les molécules sont adsorbées est égale à leur vitesse de désorption.

Le modèle de Langmuir est basé sur quatre hypothèses :

- l'adsorption a lieu sur des sites localisés à la surface,
- chaque site ne peut se lier qu'à une seule molécule des espèces adsorbées,
- l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites,
- il n'y a pas de force d'interaction entre deux molécules adjacentes adsorbées.

La relation de Langmuir s'exprime alors par l'Equation 6 :

$$q = \frac{b.q_m.C_e}{1 + b.C_e} \qquad \text{Equation 6}$$

Où q est la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre ($mg.g^{-1}$) et q_{max} la capacité maximale d'adsorption ($mg.g^{-1}$) qui implique une occupation totale des sites d'adsorption. La constante b ($l.mg^{-1}$) de Langmuir est dépendante de la capacité d'adsorption de l'adsorbant pour l'adsorbat et C_e est la concentration du soluté dans le liquide à l'équilibre d'adsorption ($mg.l^{-1}$).

Par ailleurs, l'isotherme de **Freundlich** est un modèle à deux paramètres K et n, décrit selon l'Equation 7 :

$$q = K.C_e^{1/n} \qquad \text{Equation 7}$$

K et n sont les paramètres de Freundlich, dépendants du couple adsorbant/adsorbat et de la température. La limite de ce modèle apparaît pour les fortes concentrations C_e. En effet, q augmente tant que la concentration à l'équilibre augmente, or ceci est physiquement impossible. Cependant, dans de nombreuses études, la concentration en soluté est suffisamment faible pour que ce modèle soit valide.

Dans certains cas, une décomposition de l'isotherme peut être réalisée. Cela a été réalisé par Walters et Luthy (1984) dans leur étude sur l'adsorption d'HAP en solution aqueuse sur du charbon actif, où ils ont décomposé le modèle de Langmuir en deux parties afin de modéliser l'ensemble des données expérimentales. Enfin, différentes études ont montré que lorsque les modèles de Langmuir ou Freundlich sont convenablement représentatifs des données expérimentales, leurs paramètres sont corrélés au log K_{ow} (Choi et al., 2005; Valderrama et al., 2007; Walters and Luthy, 1984).

V.2.2 Autres modèles

D'autres modèles d'isothermes, rencontrés dans la littérature, sont regroupés dans le Tableau 3. Cette liste n'est pas exhaustive (Annexe 2). Comme ces modèles ont été développés dans des cas particuliers, ils sont moins utilisés que les deux précédents. C'est pour cette raison qu'il a été choisi de ne pas les détailler ici.

Tableau 3 : Autres modèles isothermes.

Isotherme	Equation	Références
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{AC_e^{\alpha}}{1 + BC_e^{\beta}}$	(Baudu, 1990; Ganguly and Goswami, 1996; Mollah and Robinson, 1996; Zhou et al., 1998)
Toth	$q_e = \frac{Aq_m C_e}{(B + C_e^t)^{1/t}}$	(Toth, 1971)
Polanyi Dubinin	$V_a = q_e V_m = f\left(\frac{RT}{V_m k}.ln\frac{C_s}{C_e}\right)$	(Choma and Jaroniec, n.d.; Dabrowski et al., 1993)

V.3 Courbes de percée

De nombreux modèles phénoménologiques, basés sur l'exploitation des données expérimentales permettent de caractériser l'adsorption en dynamique sur colonne d'adsorbant. Basés sur la résolution d'un bilan massique, chacun des modèles diffère des autres en termes de type d'isotherme d'adsorption, de type d'adsorption (physique ou chimique), de résistance au transfert de masse ou encore du type de cinétique. Les principaux modèles rencontrés ainsi que leurs solutions finales associées sont regroupés ci-après (Tableau 4) et les détails sur leur résolution sont fournis en Annexe 4.

Tableau 4 : Modèles rencontrés pour la modélisation des courbes de percée.

Modèles	Solutionss
Bohart et Adams	$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(kC_0(t-\frac{x}{u}))}{\exp(kC_0(t-\frac{x}{u})) + \exp\left(\frac{kq_s x}{u(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon})}\right) + 1}$
Thomas	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+exp\left[k_T(q_0 m_c - C_0 V_{eff})/Q\right]}$
Clarck	$C_t = \frac{C_0}{(1+A_c e^{-r_c t})^{1/n_f - 1}}$
Yoon et Nelson	$-\frac{dQ}{dt} = \frac{CU}{m_S} QP$
Wolborska	$ln\frac{C}{C_0} = \frac{\beta_a C_0}{q_0} t - \frac{\beta_a}{u} h$

Des modèles plus complets, intégrant les phénomènes de transfert, permettent de simuler et prédire le comportement de la colonne d'adsorbant. La modélisation des courbes de percée passe par la résolution d'un système d'équations constitué des équations bilans de conservation de la matière au sein de la colonne d'adsorbant, des équations de diffusion dans la phase fluide et dans la particule ainsi que des relations d'équilibre d'adsorption entre les deux phases (Chenu et al., 1998). Les principaux modèles rencontrés sont celui du potentiel de Force Linéaire (Linear Driving Force (LDF)) et celui de la Diffusion Poreuse et de Surface (Pore and Surface Diffusion Model (PSDM)).

Le **PSDM** a été décrit par Crittenden et al. (1986) et Hand et al. (1997). C'est un modèle dynamique qui intègre la diffusion dans le film externe et le transfert poreux soit par diffusion poreuse soit par diffusion de surface (Yan et al., 2013). Pour le PSDM, le bilan massique interne sur le soluté est donné par l'équation suivante (Weber et al., 1991) :

$$\rho_{AC}\frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon\frac{\partial C_P}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_P}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial C_P}{\partial r}\right) \qquad \text{Equation 8}$$

Où q est la concentration dans la phase solide ($mg.g^{-1}$), C_P est la concentration dans l'espace poreux ($mg.l^{-1}$), D_P est la diffusivité poreuse ($cm^2.s^{-1}$), ε la porosité du lit, ρ_{AC} la masse volumique du charbon actif ($kg.m^{-3}$) et r la distance radiale (cm).

Proposé par Glueckauf (1955), le **LDF** est basé sur l'hypothèse d'une proportionnalité entre le taux d'adsorption et la force motrice liée aux différences de concentration dans l'adsorbant. Le modèle mathématique, prenant en compte les équilibres et les cinétiques d'adsorption, est basé sur un bilan massique sur une partie élémentaire du lit d'adsorbant (Figure 16).

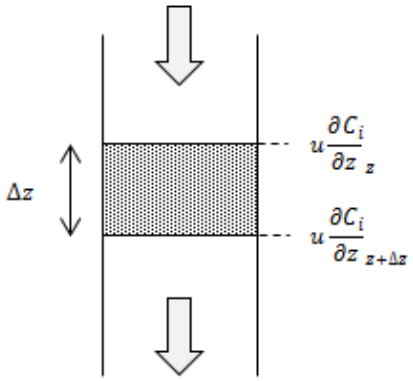


Figure 16 : Découpage du lit d'adsorbant en parties élémentaires.

En faisant l'hypothèse d'un débit constant le long de la colonne, le bilan massique sur une portion du lit est donné par l'Equation 9 (Ruthven, 1984; Tien, 1995).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u\frac{\partial C}{\partial z} + D_{ax}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \rho_{AC}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \qquad \text{Equation 9}$$

Où C est la concentration dans la phase liquide (mol.m^{-3}), D_{ax} le coefficient de dispersion axiale (m².s^{-1}), u la vitesse superficielle (m.s^{-1}) et $\bar{q}$ la quantité de polluant adsorbé moyenne (mol.kg^{-1}).

Dans cette étude, le transfert de matière est représenté par le modèle LDF (Brosillon et al., 2001; Glueckauf, 1955) :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_p(q_s - \bar{q}) \qquad \text{Equation 10}$$

Le coefficient de transfert interne k_p (s^{-1}) prend en compte le transfert interne et éventuellement la diffusion de surface si elle est présente. A l'interface de la particule, il existe une égalité de flux entre la phase liquide et la phase solide, représentée par l'Equation 11.

$$k_C S_p(C - C_s) = \rho_{AC}(1-\varepsilon)k_p(q_s - \bar{q}) \qquad \text{Equation 11}$$

Avec S_p la surface spécifique (m^2.kg^{-1}). La concentration dans le liquide à la surface de l'adsorbant (C_s) et la quantité de polluant adsorbé à l'interface entre la phase liquide et l'adsorbant (q_s) sont reliées par l'isotherme d'équilibre. Les équilibres d'adsorption peuvent être décrits par les équations de Langmuir (1916) ou de Freundlich (1906). Le coefficient de transfert dans la phase liquide (k_c) est estimé par l'équation semi-empirique de Wakao et Funazkri (1978) :

$$Sh = 2 + 1{,}1\,Re^{0,6}Sc^{0,3} \qquad \text{Equation 12}$$

et

$$Sh = \frac{k_C d_p}{D_{ax}} \qquad \text{Equation 13}$$

Sh, Re et Sc sont respectivement les nombres adimensionnels de Sherwoord, Reynolds et Schmidt. Le coefficient de dispersion axiale (D_{ax}) est estimé par la relation empirique suivante (Delgado, 2007) :

$$D_{ax} = \frac{u d_P}{\varepsilon \sqrt{18 \left(\tau \frac{ReSc}{\varepsilon}\right)^{-1,2} + 2{,}35\, Sc^{-0,38}}} \qquad \text{Equation 14}$$

VI. LISSAGE DE PICS DE POLLUTION PAR ADSORPTION/DESORPTION SUR COLONNE D'ADSORBANT

Cette stratégie, proposée la première fois par Ottengraf (1986), fait l'objet de plusieurs études pour le traitement d'effluents gazeux (Cai and Sorial, 2009; Kim et al., 2007; Li and Moe, 2005; Moe and Li, 2005; Nabatilan and Moe, 2010; Weber and Hartmans, 1995).

A notre connaissance, aucune recherche n'a été publiée dans un contexte de traitement de l'eau et toutes les références discutées par la suite sont en phase gaz.

VI.1 Atténuation de pics de pollution par une colonne d'adsorbant

L'unité d'adsorption cyclique à double lit d'adsorbant utilisée par Li and Moe (2005) s'est montrée efficace pour atténuer des variations intermittentes de concentrations en toluène et en acétone en corps purs (Figure 17). Leurs résultats démontrent que la masse de contaminants temporairement accumulés dans la colonne de charbon actif granulaire pendant les intervalles de fortes concentrations est importante et peut se désorber en un intervalle de temps convenable dans un contexte de pics. La désorption est réalisée uniquement grâce à un gradient de concentration, créé par un retour de la charge entrante à sa valeur initiale. Diverses performances d'atténuation ont été observées selon l'amplitude du pic (à durée constante) : les pics ont pu être réduits jusqu'à un niveau égal à un tiers de la concentration du pic entrant.

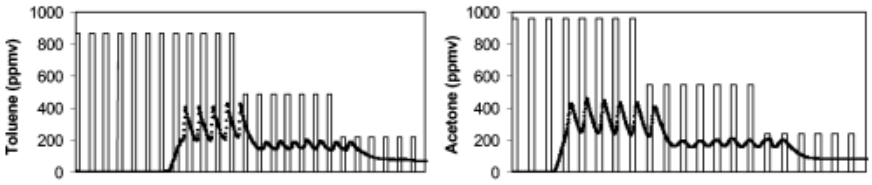


Figure 17 : Mesures expérimentales de concentrations en toluène (à gauche) et en acétone (à droite) en corps purs à la sortie d'une colonne de GAC pendant des pics de pollution (Li and Moe, 2005).

Lors d'essais en mélange, des variations dans les capacités d'atténuation propres à chaque constituant ont été relevées comparativement aux performances qui avaient été préalablement obtenues en corps purs (Figure 18).

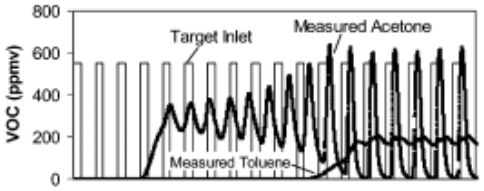


Figure 18 : Mesures expérimentales de concentrations en toluène et en acétone dans un mélange à la sortie d'une colonne de GAC pendant des pics de pollution (Li and Moe, 2005).

Ainsi la colonne a présenté des pourcentages d'amortissement variables selon le composé : les performances d'amortissement des pics de toluène au sein du mélange ont été maintenues au détriment de celles de l'acétone. Ces écarts ont pu être expliqués par une compétition d'adsorption entre le toluène et l'acétone en mélange liée à leurs propriétés physico-chimiques (masse molaire et polarité). De plus, les résultats présentés indiquent une influence de la concentration en toluène dans le mélange sur les pourcentages d'atténuation de l'acétone.

D'autres études s'intéressant au lissage de variations de concentrations en toluène sur une unité d'adsorption ont montré un phénomène d'irréversibilité dans l'adsorption du toluène sur du GAC (Moe and Li, 2005; Weber and Hartmans, 1995). Ceci implique qu'une partie de la capacité d'adsorption totale n'est pas disponible pour l'atténuation des fluctuations de concentrations en contaminants. La notion de capacité d'adsorption "effective" a alors été introduite. Cependant, bien qu'une portion des contaminants reste adsorbée sur les grains de CA, les résultats suggèrent qu'après avoir subi un cycle de conditionnement, le GAC présente une capacité tout à fait stable d'adsorption et de désorption (Moe and Li, 2005).

L'importance du temps de désorption alloué aux composés accumulés a également été soulignée, rappelant que les cinétiques de désorption relativement longues (comparativement à celles d'adsorption) influencent largement la capacité d'atténuation d'une colonne de CA (Weber and Hartmans, 1995). Cette contrainte n'est cependant pas considérée comme rédhibitoire à l'utilisation du procédé pour le lissage de pics de pollutions puisque les polluants ont suffisamment de temps pour se désorber entre deux pics.

Enfin, des expériences consistant à faire varier le temps de contact en fût vide (EBCTs) et la concentration en toluène entrante ont montré que le degré d'atténuation est d'autant plus marqué que le temps de contact en fût vide est élevé (10 s) et la concentration en contaminants faible (210 ppm_v) (Figure 19).

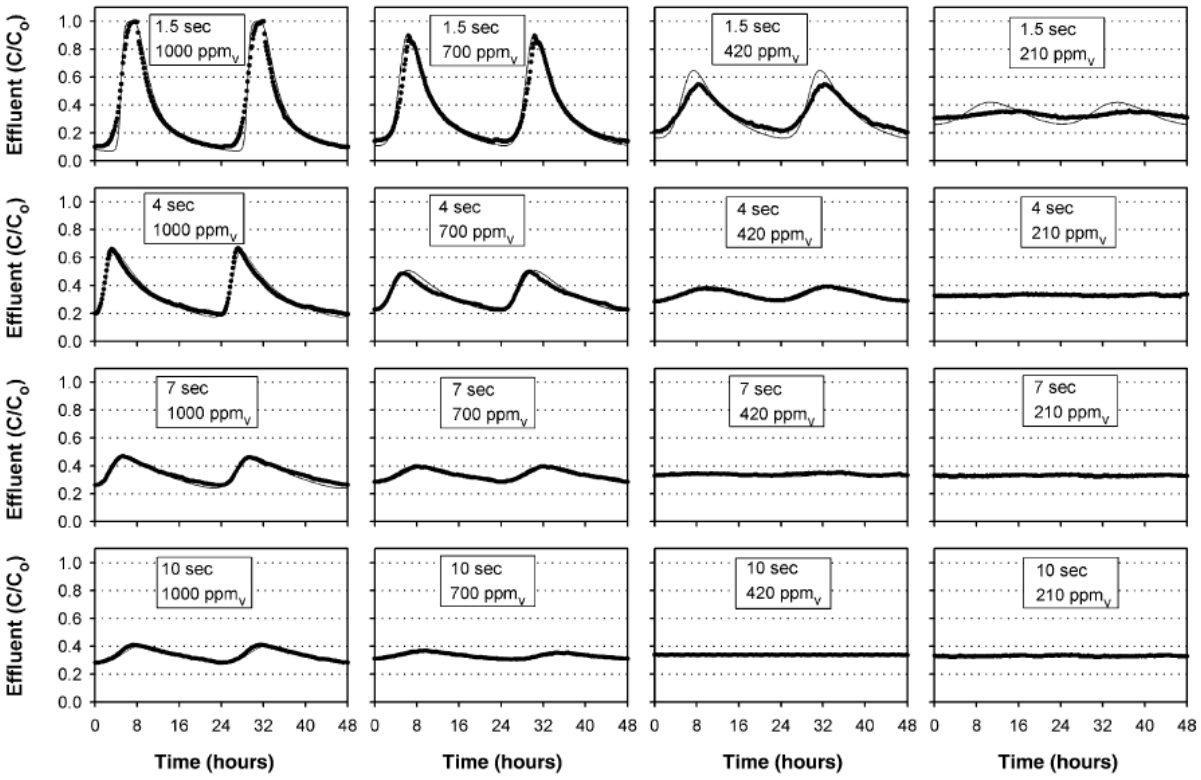


Figure 19 : Courbes de percée pour différents temps de contact et différentes concentrations entrantes en toluène (Moe and Li, 2005).

VI.2 Bénéfices sur l'épuration biologique associée

Ces études, conduites en phase gaz, ont démontré que les performances de biodégradation restaient constantes et non sensibles aux fluctuations de charges entrantes.

Weber and Hartmans (1995) ont également observé la capacité d'un lit de charbon actif à réduire de façon significative les pics de COV entrant sur un bioréacteur permettant un maintien d'efficacité optimale en sortie de traitement (Figure 20). La Figure 20-A présente les concentrations en toluène dans l'air entrant et sortant du biofiltre en absence de charbon actif. Les pics de toluène en entrée sont certes atténués mais directement répercutés sur les valeurs de sortie. Des résultats similaires sont observés lorsque le charbon actif est mélangé à la biomasse épuratrice (Figure 20-B). Par contre, lors de la mise en place d'une colonne de charbon actif en tête de biofiltre, les pics de toluène en entrée de traitement, sont totalement lissés et la charge polluante est proche de zéro en sortie de biofiltre, comme le montrent les courbes du graphique Figure 20-C.

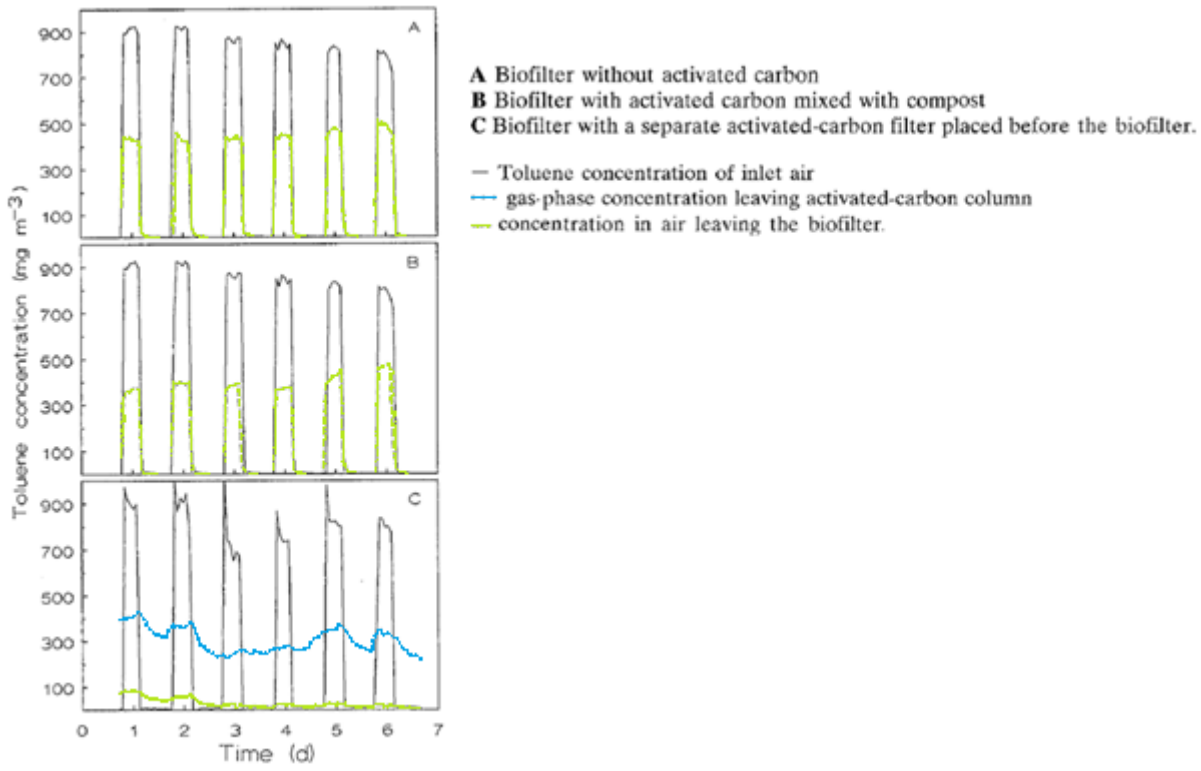


Figure 20 : Effet d'une colonne de charbon actif sur l'élimination des fluctuations de concentrations en toluène sur un biofiltre (Weber and Hartmans, 1995).

D'autres études sur le couplage d'une colonne de CA à un biofiltre pour le traitement de mélanges de COV font état non seulement d'une amélioration des performances épuratoires mais intègrent également la phase d'acclimatation de la biomasse à leur réflexion (Cai and Sorial, 2009; Kim et al., 2007). Ainsi, ils ont pu observer que la mise en place d'une étape d'adsorption/désorption en amont du traitement biologique permettait d'atteindre des rendements épuratoires supérieurs à 99% très rapidement alors que sur un biofiltre seul, les rendements variaient progressivement de 85 à 99% sur la période d'acclimatation de la biomasse (10 jours dans le cas étudié).

VII. BILAN DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les performances épuratoires des procédés de traitement des eaux résiduaires de raffineries, satisfaisantes en condition de fonctionnement établies, sont limitées lors de pics de pollution dans l'effluent à traiter. En effet, les faibles durées de ces évènements ne permettent pas à la biomasse de s'acclimater au nouvel effluent. Ceci conduit à des augmentations des concentrations de micropolluants en sortie de traitement biologique qui ne sont pas compatibles avec le contexte réglementaire actuel et, qui plus est, met en œuvre des normes de rejet de plus en plus strictes. Dans ces circonstances, des dysfonctionnements à plus ou moins long terme sont recensés. Les travaux font notamment état d'efflorescences de bactéries filamenteuses qui conduisent, entre autres, à des déversements de boues biologiques, en plus des micropolluants.

Par ailleurs, l'adsorption est une technique largement répandue dans le domaine environnemental. Elle permet une élimination satisfaisante des composés organiques tels que ceux retrouvés dans les eaux résiduaires de raffineries (HAP, alkylphénols, amines…). De nombreux cas d'étude, validant la capacité de polluants adsorbés physiquement à être relargués, sont disponibles dans la littérature. Les techniques de désorption couramment employées (apport d'énergie, utilisation de solvants…) sont également bien détaillées. La désorption par simple gradient de concentration, qui présente l'avantage de ne nécessiter aucun apport externe supplémentaire, se révèle parfois incomplète et est moins bien documentée. Toutefois, de nombreuses propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et du soluté influencent l'adsorption en phase aqueuse. Ces mêmes facteurs ont été identifiés comme déterminants dans l'étape de désorption. Un choix judicieux des matériaux, s'appuyant sur des données physico-chimiques connues, peut donc permettre de limiter les conditions propices à une irréversibilité de l'adsorption.

La réversibilité de l'adsorption est une propriété particulièrement intéressante pour limiter l'amplitude de pics de pollution. En effet, la stratégie consistant à placer une colonne d'adsorbant en amont du traitement biologique pour amortir les variations de charge a été testée à plusieurs reprises sur des effluents gazeux. Dans ces travaux, la faisabilité du couplage en phase gaz a été validée et les bénéfices apportés sur la qualité du rejet et la biomasse épuratrice ont été observés. Cependant, une telle mise en œuvre n'a, à notre connaissance, pas été utilisée pour l'amortissement de pics de pollution sur des effluents aqueux.

Cette étude propose donc de s'intéresser au couplage du traitement biologique par boues activées à une unité d'adsorption/désorption pour le traitement d'eaux résiduaires de raffineries. Le schéma conceptuel de la filière de traitement envisagée est présenté sur Figure 21. La stratégie consiste à intercaler une colonne d'adsorption entre les prétraitements et l'épuration biologique.

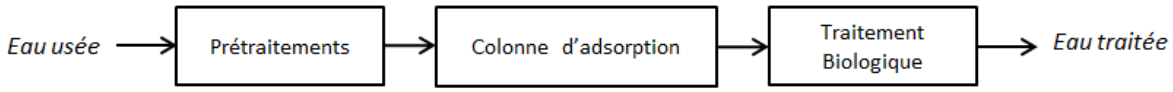


Figure 21 : Schéma conceptuel de la filière de traitement envisagée.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objectifs de démontrer la faisabilité du couplage et de mettre en évidence son intérêt en traitement des eaux. Le travail s'articule donc autour de trois grands axes d'étude :

- la caractérisation et la modélisation de l'adsorption et de la désorption de composés modèles, présents dans les effluents de raffinerie;
- l'étude des performances épuratoires du traitement biologique par boues activées d'un effluent synthétique lors de pics de pollution;

- la faisabilité et la mise en évidence des bénéfices apportés par le couplage du traitement biologique à une colonne d'adsorbant.

Ces thématiques sont abordées dans les deux prochains chapitres de cette thèse. En s'appuyant sur des essais de laboratoire, ils visent à apporter des clés de compréhension aux verrous scientifiques et techniques à la mise en œuvre du procédé :

Chapitre 2 : Adsorption/désorption de polluants sur charbon actif

- Quel matériau adsorbant est le plus approprié pour éliminer les polluants cibles?
- La désorption de composés organiques par gradient de concentration est-elle réalisable? Dans quelles proportions?
- Est-il possible d'enchaîner plusieurs cycles d'adsorption et de désorption sur une colonne d'adsorbant? Si oui, sont-ils répétables?
- Quelle capacité d'atténuation une colonne d'adsorbant soumise à des pics de pollution est-elle capable de fournir?
- Quels sont les paramètres importants à prendre en compte en vue d'un couplage avec un traitement biologique?
- Quels modèles sont adaptés à la description des phénomènes?

Chapitre 3 : Couplage adsorption/désorption et traitement biologique

- Quelles sont les performances épuratoires d'un procédé à boues activées sur des polluants présents dans un effluent aqueux de raffinerie? L'élimination met-elle en jeu des phénomènes annexes? Fournit-elle une qualité d'effluent stable? Est-elle sensible à certains paramètres?
- La biomasse épuratrice est-elle capable de dégrader des micropolluants en surcharge? La réalisation de pics de pollution engendre-t-elle des dysfonctionnements sur l'épuration biologique? Si oui, à quels niveaux?
- Le couplage avec une colonne d'adsorbant est-il viable? Quels sont les impacts d'un pic de pollution sur les rendements épuratoires du procédé couplé? Sur la biomasse épuratrice?

Chapitre 2 :

Adsorption/désorption de polluants sur charbon actif

I. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est, d'une part, de valider l'utilisation d'une colonne d'adsorbant en phase aqueuse en tant qu'amortisseur de pics de pollution en amont d'un traitement par oxydation biologique et d'autre part, d'apporter des éléments de compréhension aux étapes de rétention/relargage des micropolluants qui génèrent ces pics. Pour cela, les trois principaux enjeux sont de :

- Valider la désorbabilité des polluants en phase aqueuse;
- Démontrer la capacité d'une colonne d'adsorbant à lisser des variations de charge;
- Etudier les effets compétitifs pouvant être présents lors de l'adsorption et la désorption d'un mélange sur CA.

L'étude débutera par des tests préliminaires visant à sélectionner l'adsorbant le plus adéquat en matière de capacité d'adsorption. Ces tests seront réalisés sur un HAP, le phénanthrène.

Des expériences d'adsorption en batch sur charbon actif granulaire (GAC) permettront ensuite d'obtenir des informations sur les capacités et les cinétiques d'adsorption du matériau sélectionné.

La réalisation de cycles consécutifs d'adsorption et de désorption sur colonne de charbon actif granulaire ainsi que l'examen des réponses du lit fixe d'adsorbant à des pics de pollution seront la base expérimentale des réponses aux enjeux précités. L'ensemble des essais sera réalisé successivement en corps purs et en mélange afin de caractériser la compétition d'adsorption.

La modélisation des données expérimentales en batch et en continu fournira des paramètres clés d'équilibres et des indications sur les coefficients de transfert afin de lever les verrous scientifiques sur le dimensionnement à plus grande échelle d'une colonne d'adsorption/désorption pour le lissage de pics de pollution industrielle.

Deux polluants fréquemment rencontrés dans les eaux usées de l'industrie pétrolière (mais aussi cosmétique et pharmaceutique) ont été sélectionnés : le 2,4-diméhtylphénol (DMP) et la méthyldiéthanolamine (MDEA). Ces contaminants ont été choisis pour leur intérêt général notamment en tant que molécules "modèles", représentatives de familles de composées présents dans les ERI de raffinerie. D'autres critères tels que leur facilité de manipulation et de quantification sont également entrés en ligne de compte. De plus, un intérêt supplémentaire réside dans leurs propriétés physico-chimiques différentes (notamment leur solubilité et leur polarité) qui laissent présupposer des comportements d'adsorption et de désorption différents.

II. MATERIEL ET METHODES

II.1 Adsorbats

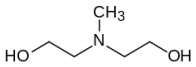
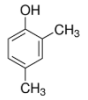
Cette étude concerne l'amortissement de variations de charges de micropolluants dans les effluents de raffinerie. Ces composés étant présents en très faible quantité dans les effluents (de l'ordre du microgramme), l'étude de leur comportement en adsorption et en désorption s'avère particulièrement délicate en phase aqueuse. En effet, leurs faibles concentrations et solubilités, corrélées à une capacité d'adsorption importante des adsorbants, impliquent des temps d'expériences très longs et pouvant difficilement être mis en œuvre dans le cadre d'une étude à l'échelle laboratoire. C'est pourquoi, hormis pour la sélection de l'adsorbant où les tests sont effectués sur un HAP listé par la DCE comme substance prioritaire (le phénanthrène), deux molécules modèles, présentes dans les effluents de raffinerie, ont été sélectionnées pour l'étude des phénomènes mis en jeu lors de l'utilisation d'une colonne d'adsorbant en tant qu'amortisseur de charge : la méthyldiéthanolamine (MDEA) et le 2,4-diméthylphénol (DMP).

La MDEA est une amine tertiaire très utilisée pour l'élimination du CO_2 et de l'H_2S dans le traitement par absorption des gaz en chimie, dans le raffinage du pétrole ou encore dans la production de gaz de synthèse ou de gaz naturel (Chakravarty et al., 1985; Schubert et al., 2001). Dans les eaux usées, des concentrations pouvant aller jusqu'à plusieurs grammes par litre de MDEA peuvent être observées suite à des déversements accidentels (Fürhacker et al., 2003). Sa présence dans les eaux usées de raffinerie ainsi que son importante solubilité font de la MDEA une molécule modèle d'intérêt pour l'étude de l'adsorption et de la désorption.

Le DMP, ou encore xylénol, est un phénol dont la principale source est les "soudes usées" qui servent à adoucir les essences légères. Le DMP est un composé toxique qui se retrouve en concentration importante dans les effluents de raffinerie. De plus, il est utilisé comme matière première dans l'industrie (antioxydants phénoliques, désinfectants, insecticides, solvants, plastiques, colorants, pharmacie..) et dans l'agriculture. Il est également utilisé comme additif pour les lubrifiants et les essences (Lesage, 2005). Pour ces raisons, le DMP a également été retenu pour cette étude.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de la MDEA et du DMP sont regroupées dans le Tableau 5. Les masses molaires des deux composés étant très proches (119,6 $g.mol^{-1}$ pour la MDEA et 122,2 $g.mol^{-1}$ pour le DMP), les diverses quantités adsorbées pourront être exprimées et comparées en $mg.l^{-1}$ pendant l'étude. La toxicité du DMP est environ 100 000 fois supérieure à celle de la MDEA : les données de toxicité aquatique aiguë (CE_{50}) indiquent une concentration causant des effets négatifs sur 50% de la population test de 2,12 $\mu g.l^{-1}$ pour le DMP contre 233 $mg.l^{-1}$ pour la MDEA.

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques de la MDEA et du DMP.

	Structure	*Masse molaire ($g.mol^{-1}$)*	*Densité à 25°C ($g.cm^{-3}$)*	*Solubilité dans l'eau à 25°C ($mg.l^{-1}$)*	*Log K_{ow}*	*CE_{50}* Daphnia magna*
MDEA $C_5H_{13}O_2N$		119,6	1,04	Totale	-1,08	233 $mg.l^{-1}$
DMP $C_8H_{10}O$		122,2	1,01	7870	2,35	2,12 $\mu g.l^{-1}$

*CE_{50} : Concentration Efficace médiane

II.2 Adsorbants

II.2.1 Charbons actifs

Deux types de charbons actifs différant par leur origine ont été retenus : le premier, le GAC 1240, d'origine minérale est fait à partir de tourbe, alors que le second, le NCL 1240, est d'origine organique et a été préparé à partir d'écorces de noix de coco. Ces deux charbons actifs ont été fournis par la société CECA®. Leur surface spécifique et plus globalement, l'ensemble de leurs caractéristiques, sont du même ordre de grandeur et sont récapitulées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Caractéristiques des charbons actifs.

	GAC 1240	*NCL 1240*
Origine	Minérale	Organique
Indice d'iode (cc/100g)	1050	1050
Indice de bleu de méthylène (cc/0,1g)	16	13
Méthode d'activation	Vapeur	Vapeur
Dureté (%)	75	98
Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	980	1154
V_{poreux} ($cm^3.g^{-1}$)	0,388	0,452
d_p (nm)	0,90	0,56

V_{poreux} : volume poreux d_p : diamètre moyen de pore

Les deux charbons actifs sélectionnés pour l'étude ont été activés à la vapeur. Pour une telle activation, la porosité résultante est micro- ou mésoporeuse. Les diamètres de pores moyens étant inférieurs à 2 nm, les CA sélectionnés sont plutôt de type microporeux (Ruthven, 1984).

La taille des grains d'adsorbants joue un rôle primordial dans les cinétiques d'adsorption dans la mesure où elles sont dépendantes des phénomènes de diffusions interne et externe. Il est par conséquent important de connaître la distribution granulométrique des adsorbants. Celles-ci sont

présentées sur la Figure 22. L'analyse de la répartition granulométrique indique que la population en nombre des deux charbons est relativement similaire. Les diamètres de grains moyens sont de 985 et de 1065 µm pour le GAC 1240 et le NCL 1240 respectivement. Ce résultat était attendu compte tenu de la côte "1240" identique des deux CA[10].

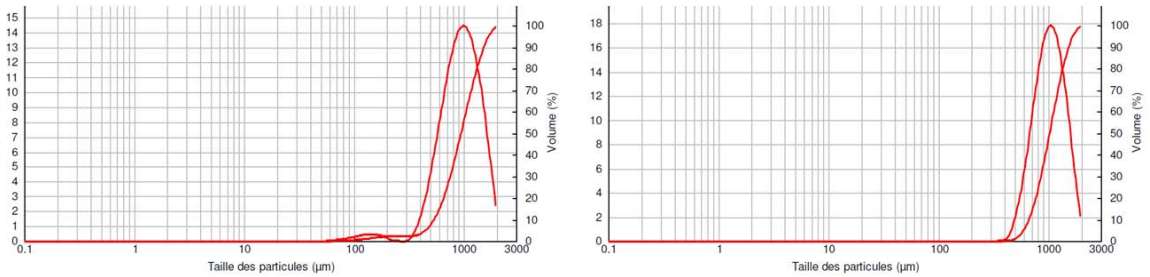


Figure 22 : Distribution granulométrique du GAC 1240 (à gauche) et du NCL 1240 (à droite) (Mastersizer 2000; Malvern Instrument®).

II.2.2 Zéolithe

Une zéolithe naturelle de type clinoptilolite a été sélectionnée pour l'étude. Ce type d'adsorbant présente l'avantage principal d'être peu coûteux comparativement à des zéolithes synthétiques dont le prix est environ 250 fois plus élevé à quantité égale. Il est donc intéressant d'étudier ses performances épuratoires. Elle se présente sous forme de grains (1 à 2 mm de diamètre) et est plutôt hydrophobe (rapport Si/Al = 4,8-5,4). Ses caractéristiques sont résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Caractéristiques de la zéolithe.

Origine	Naturelle
Type	Clinoptilolite
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)*	30-60
*Rapport Si/Al**	4,8-5,4
Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	28,0
V_{poreux} ($cm^3.g^{-1}$)	0,01
d_p (nm)	2,1

V_{poreux} : volume poreux d_p : diamètre moyen de pore
*Données fournisseur

[10] La côte 1240 signifie que moins de 5% en masse de CA possède un diamètre de grain supérieur à 12 mesh (1,7 mm) et que moins de 5% en masse de CA possède un diamètre de grain inférieur à 40 mesh (0,425 mm).

II.3 Dispositifs et protocoles expérimentaux

II.3.1 Essais batch

II.3.1.a Les cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption permettent de déterminer d'une part la vitesse initiale d'adsorption des composés sur un adsorbant mais également le temps de contact nécessaire entre l'adsorbat et l'adsorbant afin que l'équilibre thermodynamique entre la phase solide et la phase liquide soit atteint.

Une masse d'adsorbant (m) et une solution à concentration connue en composé étudié (C_i) sont mises en contact. Les cinétiques sont réalisées à température ambiante dans des flacons parfaitement agités à l'aide d'un agitateur rotatif Heidolph Reax® (Figure 23). La concentration initiale C_0 est mesurée et le temps t_0 correspond au moment de mise en contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. La concentration dans la phase liquide est mesurée au cours du temps jusqu'à ce que le palier d'équilibre soit atteint. La séparation solide/liquide est effectuée par décantation simple.

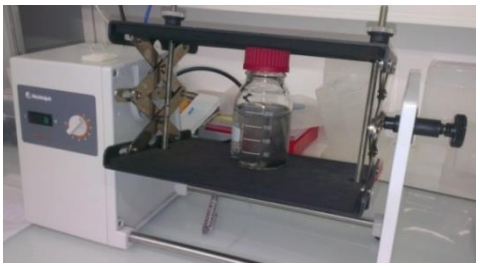


Figure 23 : Photographie du dispositif expérimental pour l'étude des cinétiques d'adsorption (agitateur rotatif Heidolph Reax®).

II.3.1.b Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent de caractériser l'équilibre thermodynamique d'adsorption en déterminant la quantité de composé adsorbé par rapport à la quantité de ce même composé en équilibre dans la phase liquide.

Pour la réalisation des isothermes d'adsorption, l'adsorbant est préalablement broyé et tamisé à 100 µm de manière à accélérer la vitesse d'adsorption et faciliter la pesée de faibles masses d'adsorbant. Ensuite, un volume V de solution à concentration initiale fixe en composé à adsorber est mis en contact avec des masses m variables d'adsorbant dans des flacons parfaitement agités à l'aide de barreaux aimantés et d'une table d'agitation magnétique. Les flacons sont placés dans un bain thermostaté à la température d'étude. Une fois le temps d'équilibre t_{eq} atteint, la concentration C_e dans la phase liquide est mesurée et la quantité adsorbée q est calculée à l'aide de l'équation :

$$q = (C_0 - C_e).V/m \qquad \text{Equation 15}$$

II.3.2 Essais sur colonnes

L'étude de l'adsorption et de la désorption en continu est effectuée sur l'installation présentée sur la Figure 24. Le système est composé de quatre colonnes en verre de 15 mm de diamètre garnies avec de l'adsorbant. Ces colonnes sont alimentées en continu par une pompe péristaltique Micropulse Gilson® avec une solution à concentration fixe en composé i. L'ouverture des vannes en sortie de colonnes permet de réguler les débits de passage sur les lits d'adsorbants. En sortie, des flacons d'échantillonnage sont placés sous chaque colonne.

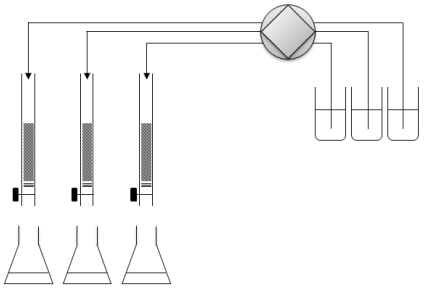


Figure 24 : Dispositif expérimental pour les essais d'adsorption/désorption sur colonnes.

Trois colonnes sont utilisées en parallèle : les deux premières sont utilisées pour réaliser les essais en corps purs (une pour la MDEA et une pour le DMP); la troisième permet d'étudier l'adsorption et la désorption du mélange MDEA + DMP. Ces colonnes sont dans un premier temps utilisées pour l'étude des cycles d'adsorption et de désorption puis, dans un second temps pour l'étude des pics de pollution.

La hauteur du lit d'adsorbant est choisie de manière à obtenir une percée rapide des constituants (expérimentations sur une journée) tout en respectant les conditions d'écoulements piston idéal (Schweich, 2001) :

- Diamètre de la colonne (D_c) / diamètre de particule (D_g) >> 10
- Longueur de la colonne (H_c) / diamètre de particule (D_g) >> 50.

Les masses d'adsorbants mises en œuvre ainsi que les hauteurs de lits d'adsorbant résultantes sont regroupées dans le Tableau 8 pour les trois colonnes : MDEA, DMP et mélange MDEA + DMP.

Tableau 8 : Masses (m) et hauteurs (H) d'adsorbants dans les colonnes.

Composé(s)	*m (g)*	*H (cm)*
MDEA	4,9994	5,9
DMP	5,0062	6,2
MDEA + DMP	4,9972	6,3

II.3.2.a Cycles d'adsorption et de désorption

Les cycles d'adsorption et de désorption sont réalisés en alimentant successivement une colonne d'adsorbant avec une solution à la concentration C_0 (2 $g.l^{-1}$) en composé donné et de l'eau déminéralisée. Les conditions opératoires mises en œuvre pour les cinq cycles sont présentées dans le Tableau 9.

Les concentrations initiales sont déterminées par COTmétrie, combinée dans le cas du mélange à une analyse de l'azote total (paragraphe 0). Les températures sont relevées en sortie de colonnes dans les flacons d'échantillonnage. Il est intéressant de constater que les températures en sortie de la colonne travaillant sur le mélange MDEA + DMP sont systématiquement supérieures à celles obtenues en sorties des colonnes fonctionnant en corps purs (Tableau 9). Cet écart de température toutefois très faible (en raison probablement des faibles concentrations de travail), s'explique par le caractère exothermique de l'adsorption. En effet, les quantités de polluants adsorbés en mélange étant supérieures à celles en corps pur, la chaleur dégagée par l'opération d'adsorption est donc logiquement plus importante d'où une température en sortie de colonne plus élevée.

Tableau 9 : Conditions opératoires pour la réalisation des cycles d'adsorption et de désorption sur colonnes d'adsorbant.

MDEA					
Cycle	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
TC_0 ($mg.l^{-1}$)	953 ± 32,4	953 ± 32,4	953 ± 32,4	956,2 ± 32,5	785,1 ± 26,7
T (°C)	19,6	19,7	19,6	19,4	19,3
Débit ($ml.min^{-1}$)	3,7	3,7	3,6	3,9	3,6
DMP					
Cycle	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
TC_0 ($mg.l^{-1}$)	1319 ± 44,8	1319 ± 44,8	1319 ± 44,8	1549,5 ± 52,7	1347 ± 45,8
T (°C)	19,6	19,8	19,6	19,4	19,4
Débit ($ml.min^{-1}$)	3,9	3,9	3,9	3,7	3,8
Mélange MDEA + DMP (50/50)					
Cycle	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
TC_0 ($mg.l^{-1}$)	2536,5 ± 86,2	2565,7 ± 87,2	2427,7 ± 82,5	2431,7 ± 82,7	2435,7 ± 82,8
NT_0 ($mg.l^{-1}$)	222	234	220	248	214
$TC_{0\ MDEA}$ ($m.l^{-1}$)	1173,1 ± 83,3	1236,5 ± 87,8	1162,5 ± 82,5	1310,5 ± 93,0	1130,8 ± 80,3
$TC_{0\ DMP}$ ($ml.l^{-1}$)	1363,4 ± 143,2	1329,2 ± 139,6	1265,2 ± 132,8	1121,2 ± 117,7	1304,9 ± 137,0
T (°C)	18,4	19,4	20,1	19,6	19,6
Débit ($ml.min^{-1}$)	4,0	3,9	3,7	3,8	3,7

TC : carbone total NT : azote total
L'indice "0" indique une alimentation

II.3.2.b Pics de pollution

Les pics de pollution sont réalisés en alimentant successivement une colonne d'adsorbant à une concentration C_0 en composé et à une concentration $C_{pic} = C_0$ x [1,5 ou 2] du même composé. Les conditions opératoires sont regroupées dans le Tableau 10. Les concentrations initiales sont déterminées par COTmétrie, combinée dans le cas du mélange à une analyse de l'azote total (paragraphe 0).

Tableau 10 : Conditions opératoires pour les pics de pollution.

MDEA				
Pic	Cx1,5 – 10 min	Cx1,5 – 20 min	Cx2 – 5 min	Cx2 – 10 min
TC_0 (mg.l^{-1})	953 ± 32,4	953 ± 32,4	953 ± 32,4	785,1 ± 26,7
TC_{pic} (mg.l^{-1})	1422 ± 48,3	1422 ± 48,3	1801 ± 61,2	1801 ± 61,2
Concentration multipliée par*	1,49	1,49	1,89	2,29
Durée (min)	10,0	20,9	5,1	10,1
T (°C)	19,6	19,7	19,6	19,9
Débit (ml.min^{-1})	3,7	3,7	3,6	3,6
DMP				
Pic	Cx1,5 – 10 min	Cx1,5 – 20 min	Cx2 – 5 min	Cx2 – 10 min
TC_0 (mg.l^{-1})	1319 ± 44,8	1319 ± 44,8	1319 ± 44,8	1347 ± 45,8
TC_{pic} (mg.l^{-1})	1914 ± 65,1	1914 ± 65,1	2599 ± 88,4	2599 ± 88,4
Concentration multipliée par*	1,45	1,45	1,97	1,93
Durée (min)	10,0	20,9	5,1	10,1
T (°C)	19,6	19,8	19,6	20,0
Débit (ml.min^{-1})	3,9	3,9	3,9	3,8
Mélange MDEA + DMP (50/50)				
Pic	Cx1,5 – 10 min	Cx1,5 – 20 min	Cx2 – 5 min	Cx2 – 10 min
TC_0 (mg.l^{-1})	2275 ± 77,4	2275 ± 77,4	2275 ± 77,4	2300 ± 78,2
TC_{pic} (mg.l^{-1})	3324 ± 113,0	3324 ± 113,0	4120 ± 140,1	4120 ± 140,1
Concentration multipliée par*	1,46	1,46	1,81	1,79
NT_0 (mg.l^{-1})	200	200	200	200
$TC_{0\ MDEA}$ (mg.l^{-1})	1056,9	1056,9	1056,9	1056,9
$TC_{0\ DMP}$ (mg.l^{-1})	1205,6	1205,6	1205,6	1230,6
NT_{pic} (mg.l^{-1})	302	302	356	356
$TC_{pic\ MDEA}$ (mg.l^{-1})	1595,9	1595,9	1881,2	1881,2
$TC_{pic\ DMP}$ (mg.l^{-1})	1715,6	1715,6	2226,3	2226,3
Durée (min)	10,0	20,9	5,0	10,1
T (°C)	19,8	20,1	19,8	20,0
Débit (ml.min^{-1})	3,8	3,7	3,7	3,8

TC : carbone total NT : azote total
L'indice "0" indique une alimentation
* l'augmentation des concentrations se fait sur les concentrations massiques initiales

II.4 Méthodes analytiques

L'analyse par COTmétrie permet de mesurer la quantité de carbone total dans l'échantillon. Elle a donc été utilisée pour effectuer la mesure des concentrations en corps purs. Pour les essais en mélange, l'analyse par COTmétrie a été couplée à un dosage de l'azote total afin d'obtenir séparément les concentrations en MDEA et DMP. La mesure de l'azote total a permis de quantifier la MDEA présente dans l'échantillon puisqu'elle possède une fonction amine et que la mesure fournit une réponse nulle pour le DMP dès lors qu'il ne contient aucune molécule d'azote dans sa structure moléculaire. Ainsi, lors de l'analyse d'un échantillon contenant un mélange de MDEA et de DMP, la mesure du carbone total permet d'obtenir la concentration globale en MDEA + DMP et la mesure de l'azote total indique la concentration en MDEA. A partir d'une courbe d'étalonnage donnant la concentration en MDEA en mg $C.l^{-1}$ en fonction de la concentration en mg $N.l^{-1}$, il est possible de déterminer la concentration en DMP (Annexe 5). Les incertitudes sur la mesure de la concentration se trouvent donc automatiquement plus élevées (Annexe 6).

Dans le cadre de cette étude, le carbone total (TC) a été dosé à l'aide d'un COTmètre Shimadzu® et l'azote total a été dosé selon la méthode 10072 par digestion au persulfate (méthode Hach Lange®). Les principes de mesure de ces deux méthodes sont détaillés en Annexe 7, dans laquelle la courbe de calibration du COTmètre est également fournie.

II.5 Stratégie de modélisation des essais sur colonne

Différents modèles classiques ont été testés pour modéliser les données expérimentales : Thomas, Clarck, Yoon et Nelson ou encore Wolborska. Ces modèles n'ont pas permis d'obtenir une représentation satisfaisante des résultats. Pour cette raison, et du fait de son utilisation largement répandue, il a été choisi de s'orienter vers le modèle LDF. Le programme de résolution a été développé en collaboration avec Sabine Sochard (Laboratoire LATEP - Université Pau et Pays de l'Adour).

Le modèle est résolu en discrétisant selon la variable z. Le système algébrique différentiel résultant est ensuite résolu à l'aide de la fonction ode15s (Matlab®).

Il est possible de réaliser une identification du paramètre k_p. Cette identification peut être réalisée aussi bien sur une phase d'adsorption ou de désorption seule, un cycle d'adsorption/désorption ou encore plusieurs cycles d'adsorption/désorption. Quelle que soit la solution envisagée, l'identification est effectuée en minimisant le critère absolu suivant, qui est défini comme étant la somme des écarts au carré (SSE) à différents temps de réaction :

$$Critère\ de\ minimisation = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{i} \left(C_{OUT}(i)_{mod} - C_{OUT}(i)_{exp} \right)^2 \qquad \text{Equation 16}$$

Avec $C_{OUT}(i)_{mod}$, la concentration calculée à la sortie de la colonne au temps de réaction i, $C_{OUT}(i)_{exp}$ la concentration expérimentale à la sortie de la colonne au temps i = 1 min, 3 min,…plusieurs heures, et n_{exp} le nombre de concentrations expérimentales.

III. ETUDE PRELIMINAIRE : SELECTION DE L'ADSORBANT

III.1 Essais cinétiques comparatifs

Afin de comparer les trois adsorbants présélectionnés pour l'étude (2 charbons actifs et 1 zéolithe naturelle), la cinétique d'adsorption de l'un des polluants prioritaires, le phénanthrène, sur chacun d'entre eux est suivie au cours du temps

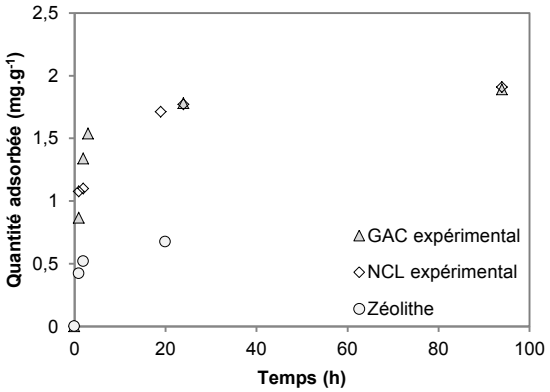


Figure 25 : Cinétique d'adsorption du phénanthrène sur GAC 1240, NCL 1240 et zéolithe (T=21°C).

Comme attendu, les quantités adsorbées sur la zéolithe naturelle sont largement inférieures à celles adsorbées sur les CA : après un temps de contact de 20h, 0,68 $mg.g^{-1}$ de phénanthrène est adsorbé sur la zéolithe contre 1,71 $mg.g^{-1}$ sur le NCL 1240. La zéolithe possède donc une capacité d'adsorption pour le phénanthrène moindre et ne sera par conséquent pas retenue pour la suite de l'étude étant donné que son coût est équivalent à celui des CA.

Les deux CA présentent pour leur part des comportements relativement similaires. Des expériences complémentaires de cinétiques d'adsorption du pyrène, de l'octylphénol et du nonylphénol sont donc réalisées de manière à les différencier et permettre une sélection de l'un des deux adsorbants. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la Figure 26.

Les deux CA présentent des comportements quasiment identiques pour les quatre micropolluants étudiés. Le choix de poursuivre l'étude avec le CA GAC 1240 a donc été réalisé par l'industriel. D'autres auteurs ont également fait le choix de travailler avec un CA minéral pour le traitement de composés organiques en phase aqueuse (Choi et al., 2005; Snoeyink et al., 1969).

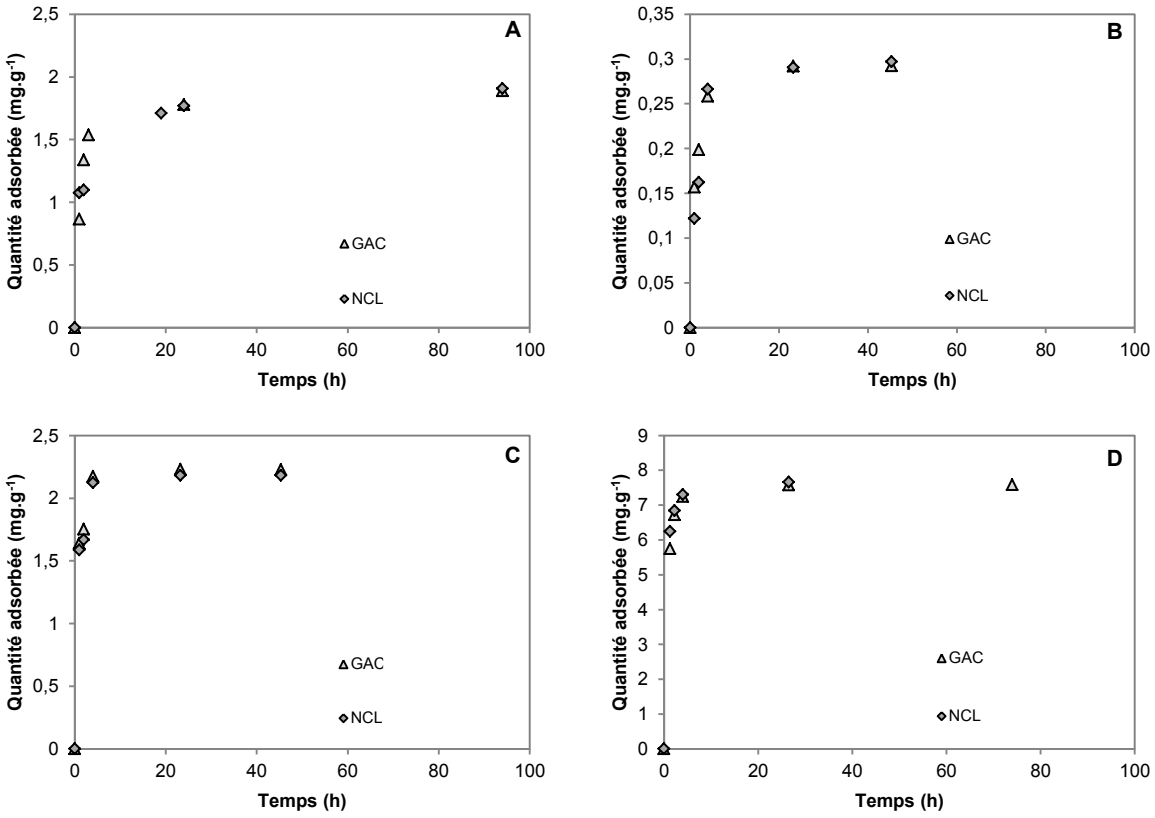


Figure 26 : Cinétiques d'adsorption du phénanthrène (A) (C_0 = 933,4 µg.l^{-1}), du pyrène (B) (C_0 = 138,7 µg.l^{-1}), de l'octylphénol (C) (C_0 = 1194,7 µg.l^{-1}) et du nonylphénol (D) (C_0 = 1002,2 µg.l^{-1}) sur GAC 1240 et NCL 1240 à 21°C (C_{CA} = 0,45 g.l^{-1}).

III.2 Caractérisation du GAC 1240

III.2.1 Méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface acides et basiques du GAC 1240 est effectué selon la méthode de Boehm (1964). Elle repose sur les différences de pKa des fonctions acides du CA et leur neutralisation ou non par des bases de force variable.

L'échantillon de CA à caractériser (1 g) est mis en contact avec 20 ml de chacune des solutions à 0,1 N permettant de doser les groupements fonctionnels : $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH et HCl. Après agitation pendant 3 jours à température ambiante, le surnageant de chaque échantillon est prélevé et filtré (Nylon 0,45 µm). L'excès de base ou d'acide est ensuite dosé en retour par une solution d'acide chlorhydrique ou de soude à 0,1 N.

Les quantités de sites acides sont calculées en considérant que $NaHCO_3$ dose uniquement les fonctions acides carboxyliques, Na_2CO_3 dose à la fois les fonctions acides carboxyliques et lactones

et enfin NaOH dose l'ensemble des fonctions acides, incluant à celles précédemment citées les fonctions phénols. Les résultats sont fournis dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Groupements chimiques de surface du GAC 1240.

Groupements carboxyliques	0 meq.g^{-1}
Groupements phénoliques	0 meq.g^{-1}
Groupements lactoniques	0,06 meq.g^{-1}
Total groupements acides	**0,06 meq.g^{-1}**
Total groupements basiques	**0,54 meq.g^{-1}**

Le GAC 1240 présente un nombre total de fonctions de surface d'environ 0,60 meq.g^{-1}. La proportion en groupements acides (0,06 meq.g^{-1}) et basiques (0,54 meq.g^{-1}) indique un caractère global basique pour la surface du GAC 1240.

Le caractère acide d'un charbon est associé à la présence de groupements carboxyliques (-COOH), phénoliques (Ph-OH), lactoniques et anhydrides. Ces fonctions confèrent à la surface du charbon un caractère plus polaire ce qui augmente son hydrophilie et son potentiel à former des liaisons hydrogène. Le caractère basique du charbon est également associé à la présence de groupements oxygénés tels que les éthers et les carbonyles mais surtout à la présence de régions riches en électrons π. Les principaux groupements fonctionnels conférant un caractère basique à la surface du charbon actif sont de type carbonyle, quinone ou encore une substitution d'un atome de carbone par un atome d'oxygène sur un cycle aromatique (Boehm, 1994). Ils sont représentés sur la Figure 27.

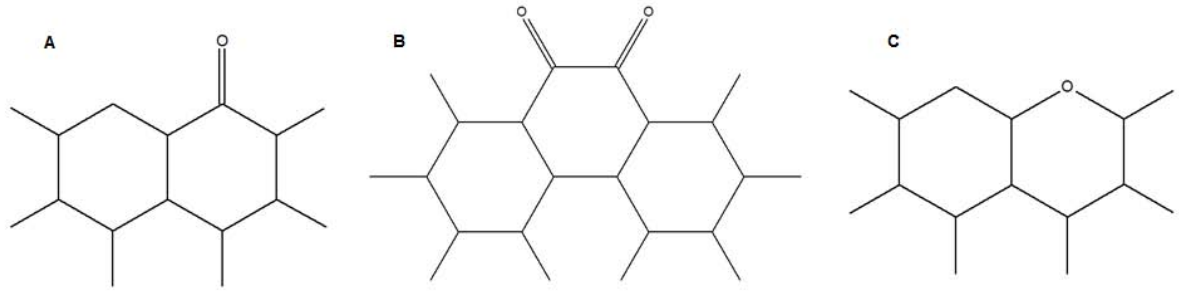


Figure 27 : Structures possibles de groupements de surface oxygénés conférant un caractère basique à la surface du CA. A : carbonyle, B : quinone, C : substitution d'un atome de carbone par un atome d'oxygène (Boehm, 1994).

III.2.2 pH de point de charge nulle

Le pH pour lequel la charge de surface du CA s'annule est défini comme le pH de charge nulle (pH_{PZC}).Le pH joue un rôle important sur les oxydes de surface et la polarité de l'adsorbant. En modifiant la charge de surface de l'adsorbant, les variations de pH influent également sur les interactions électroniques : les micropolluants avec une charge identique à celle de la surface seront moins bien adsorbés du fait de répulsion électronique.

La détermination du pH_{PZC} a été réalisée selon la méthode décrite par Lopez-Ramon et al. (1999). Neuf solutions de 20 ml de NaCl à 0,1 mol.l^{-1} ont été ajustées à des pH compris entre 2 et 12 à l'aide de solutions de NaOH et de HCl et d'un pHmètre Mettler Toledo®. Une masse de 0,1 g de charbon actif GAC 1240 a ensuite été introduite dans chacune des solutions. Les flacons ont été placés sous agitation (table orbitale) à température ambiante. Au bout de 3 jours, un échantillon de chaque flacon a été prélevé et filtré à l'aide d'une seringue et d'un filtre nylon (0,45 µm). Les pH finaux des solutions ont été mesurés et la courbe présentant le pH final de chaque solution en fonction de son pH initial a été tracée (Figure 28). Le pH pour lequel la courbe croise la droite $pH_{initial} = pH_{final}$ est pris comme étant le pH_{PZC}.

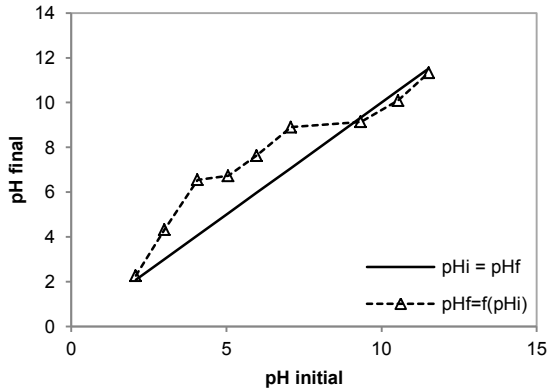


Figure 28 : Courbe d'évolution des pH finaux en fonction des pH initiaux pour la détermination du pH de charge nulle.

D'après les résultats d'expérience, le point de charge nulle du charbon actif GAC 1240 est déterminé à pH_{PZC} = 9,3. Ce résultat est en accord avec le caractère basique de la surface du charbon actif, déterminé à l'aide de la méthode de Boehm (partie III.2.1).

IV. EQUILIBRES D'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUES SUR CHARBON ACTIF

IV.1 Cinétiques d'adsorption sur charbon actif

Le suivi des cinétiques d'adsorption, qui permet de déterminer le temps de mise à l'équilibre d'un couple adsorbat/adsorbant, a été réalisé pour des solutions aqueuses de MDEA et de DMP en corps purs sur charbon actif (GAC1240) à 23 ± 2°C (Figure 29).

La quantité de polluant adsorbé augmente au cours du temps jusqu'à ce que l'équilibre entre la phase liquide et solide soit atteint (quantité adsorbée/quantité adsorbée à l'équilibre ≥ 95%). Le temps de mise à l'équilibre est de 1h45 min pour la MDEA et 7h30 min pour le DMP. Ces valeurs sont supérieures à celles observées lors d'adsorption de DMP sur CAP de surface spécifique similaire (en moins de 2h (Lesage, 2005)). Cet écart s'explique par des limitations diffusionnelles réduites lors de l'adsorption sur CAP puisque les sites d'adsorption sont rendus plus accessibles lorsque les grains sont broyés.

Les modèles cinétiques utilisés pour représenter les données expérimentales sont le modèle de pseudo-premier ordre, proposé par Lagergren (1898) (Equation 3 – Chapitre 1) et celui de pseudo-second ordre (Ho and McKay, 1999) (Equation 4 – Chapitre 1).

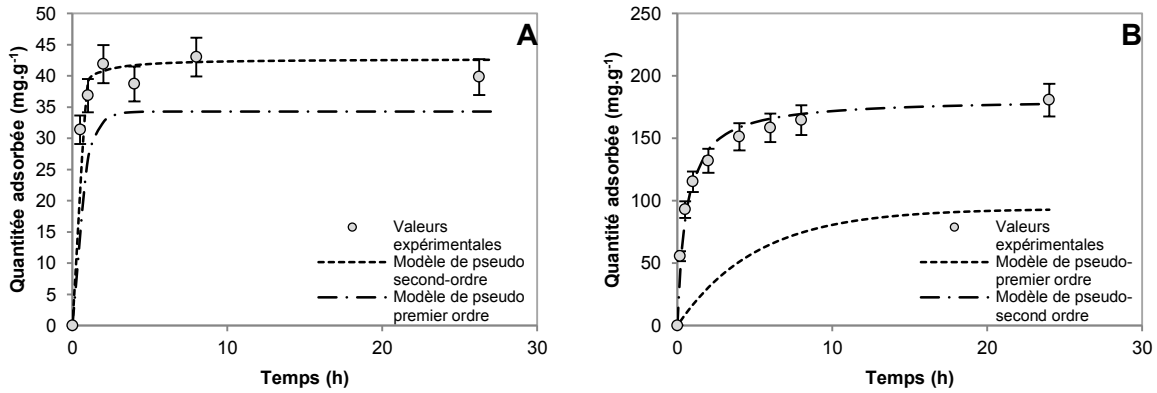


Figure 29 : Cinétiques d'adsorption de la MDEA (A) et du DMP (B) sur charbon actif GAC 1240 à 23,1°C : données expérimentales et courbes de modélisation de premier et second ordre (C_0 = 1 g.l^{-1}, $C_{adsorbant}$ = 4 g.l^{-1} pour la MDEA et 2 g.l^{-1} pour le DMP).

D'après l'observation de la Figure 29, il semblerait que le modèle de pseudo-second ordre fournisse une meilleure adéquation avec les résultats expérimentaux que celui de premier ordre. Les coefficients de régression de chacun des modèles ainsi que les constantes cinétiques d'adsorption (k_1 et k_2) et les quantités de polluant adsorbé à l'équilibre associées peuvent être déterminées pour chaque composé (Tableau 12).

Tableau 12 : Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour l'adsorption de la MDEA et du DMP sur GAC 1240 (23,1°C).

Cinétique	*Paramètres*	**MDEA**	**DMP**
Pseudo premier ordre	R^2	0,970	0,950
	k_1 (min^{-1})	1,5	0,2
	q_e ($mg.mg^{-1}$)	0,03	0,09
Pseudo second ordre	R^2	0,997	0,998
	k_2 ($mg.mg^{-1}.min^{-1}$)	2,6	0,2
	q_e ($mg.mg^{-1}$)	0,04	0,18

D'après les valeurs des coefficients de régression, le modèle de pseudo-second ordre représente mieux les données expérimentales (R^2 supérieurs à 0,99).

La constante k_2 de la MDEA est plus importante que celle du DMP. Cependant, les conditions opératoires n'étant pas exactement les mêmes (concentration en charbon actif deux fois plus importante dans le cas de la MDEA), ces valeurs sont difficilement comparables puisque la vitesse d'adsorption d'un composé est fonction des concentrations initiales et plus particulièrement du rapport polluant/CA.

Néanmoins, les quantités adsorbées à l'équilibre peuvent être comparées. Le DMP est 4,5 fois mieux adsorbé que la MDEA ce qui indique une meilleure capacité d'adsorption du CA pour le DMP. Cette observation pourra être confirmée avec les résultats des isothermes d'adsorption.

IV.2 Isothermes d'adsorption sur charbon actif

L'isotherme d'adsorption représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration en polluant en équilibre, dans la phase aqueuse (C_e).

Les résultats des isothermes d'adsorption de la MDEA et du DMP sur GAC 1240 sont présentés sur la Figure 30. La quantité de polluant adsorbé augmente avec la concentration d'équilibre en phase aqueuse : les isothermes sont favorables et peuvent être décrites, dans la gamme de concentrations testées, par une isotherme de type II selon la classification IUPAC (Sing, 1985). Cette catégorie d'isothermes réversibles est caractéristique de la plupart des charbons actifs avec une large distribution de pores, favorisant une adsorption en multicouches. Sur d'autres types de matériaux, les isothermes des mêmes molécules peuvent avoir des allures totalement différentes. Ainsi, une étude précédente sur l'adsorption de DMP sur zéolithes indiquait une adsorption en monocouche (Aboussaoud et al., 2014).

D'après l'observation des courbes, la capacité d'adsorption à l'équilibre du charbon actif sélectionné est plus importante pour le DMP que pour la MDEA. En effet, quelle que soit la concentration

d'équilibre en phase aqueuse, les résultats indiquent systématiquement une quantité adsorbée à l'équilibre supérieure pour le DMP que pour la MDEA.

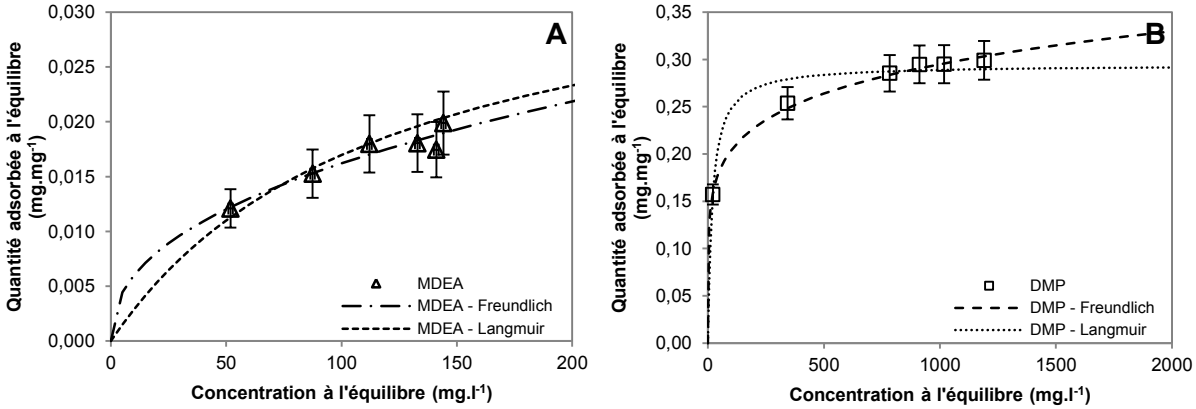


Figure 30 : Isothermes d'adsorption de la MDEA (A) et du DMP (B) sur GAC 1240 à 25 ± 2°C : données expérimentales et modélisations de Langmuir et Freundlich.

IV.2.1 Interprétation des résultats sur les capacités d'adsorption

Plusieurs paramètres permettent d'expliquer les écarts de capacités d'adsorption observés entre le DMP et la MDEA.

Tout d'abord, parmi les phénomènes physiques, la taille et la polarité de l'adsorbat influencent tout particulièrement la capacité d'adsorption. L'efficacité de l'adsorption est accrue lorsque le diamètre des molécules à adsorber est proche de celui des pores de l'adsorbant : la gamme optimale, définie par Li et al. (2002), se situe lorsque le diamètre de pore est 1,3 à 1,8 fois supérieur à celui de la molécule cible. Dans le cadre de l'adsorption de composés organiques, la présence de micropores (< 2 nm) est particulièrement importante (Cougnaud et al., 2005; Ebie et al., 2001; Li et al., 2002; Valderrama et al., 2008). Le GAC 1240 présente un diamètre moyen de pores (d_p) de 9 Å (Tableau 6) et les diamètres moyens de la MDEA et du DMP sont regroupés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Diamètre moyen de molécule pour la MDEA et le DMP (Données issues du logiciel Chemicalize®).

Composé	**Diamètre moyen $d_{molécule}$ (Å)**	**$d_p/d_{molécule}$**
MDEA	7,7	1,16
DMP	7,0	1,29

d_p : diamètre moyen de pore (Å)

Les deux molécules sont de taille inférieure au diamètre de pore moyen de l'adsorbant, confirmant leur faculté à s'adsorber à l'intérieur du volume poreux du CA sans exclusion stérique (Kasaoka et al., 1989). Le rapport entre le diamètre de pore et de molécule du DMP est plus proche de la gamme optimale (1,3 – 1,8) pour favoriser les interactions adsorbat/adsorbant que celui de la MDEA ce qui

pourrait constituer un premier facteur expliquant les capacités d'adsorption plus élevées du CA pour le DMP (Li et al., 2002).

Les forces électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant sont également influencées par la polarité des molécules, dont le coefficient de partage K_{ow} est un bon indicateur. Les caractéristiques physico-chimiques des constituants indiquent des valeurs pour log K_{ow} de -1,08 pour la MDEA et 2,35 pour le DMP (Tableau 5). L'hydrophobicité du DMP est donc plus importante que celle de la MDEA (la présence d'un cycle aromatique dans la structure du DMP explique en grande partie cette différence) d'où une capacité d'adsorption du CA pour le DMP supérieure à la MDEA.

L'interaction chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant fournit un élément de réponse supplémentaire pour comprendre pourquoi le DMP est mieux adsorbé que la MDEA sur le GAC 1240. L'analyse des groupements fonctionnels du GAC 1240 a révélé le caractère basique de sa surface (paragraphe III.2.1.). Avec ses groupements basiques, la surface du GAC 1240 présente des régions riches en électrons π qui favorisent les interactions π-π avec le noyau aromatique du DMP (Giusti et al., 1974; Moreno-Castilla, 2004; Snoeyink and Weber, 1967). Le milieu d'étude amplifie également la tendance à l'adsorption de composés hydrophobes. En effet, en phase aqueuse, les molécules hydrophobes sont mieux adsorbées et ce, quel que soit le matériau.

IV.2.2 Modélisation des isothermes expérimentales

Les équations de Langmuir et de Freundlich (Equation 6 et Equation 7 – Chapitre 1), largement utilisées dans l'étude de l'adsorption liquide/solide, sont utilisées pour modéliser les isothermes d'adsorption du DMP et de la MDEA (Tableau 14). Le modèle de Freundlich fournit la meilleure corrélation avec les valeurs expérimentales avec des coefficients de régressions supérieurs ou égaux à 0,991 alors que ceux obtenus avec le modèle de Langmuir ne dépassent pas 0,978. Ce résultat était attendu compte tenu de la forme mathématique du modèle de Freundlich qui caractérise une adsorption multicouche et l'augmentation des capacités d'adsorption avec la concentration à l'équilibre.

Les valeurs du paramètre K de Freundlich confirment les précédentes observations et prouvent que la capacité d'adsorption du GAC 1240 est plus importante pour le DMP que pour la MDEA ($K_{DMP} > K_{MDEA}$).

Les paramètres de Freundlich déterminés pour la MDEA et le DMP peuvent être comparés avec des valeurs bibliographiques (Tableau 15).

Tableau 14 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour les isothermes d'adsorption de la MDEA et du DMP sur GAC 1240 (25°C).

Composé	Langmuir			Freundlich		
	b $(l.mg^{-1})$	q_m $(mg.g^{-1})$	R^2	$1/n$	K $(mg.g^{-1}.(l.mg^{-1})^{1/n})$	R^2
MDEA	0,01	37,2	0,902	0,44	2,2	0,991
DMP	0,05	294,1	0,978	0,16	96,5	0,997

Tableau 15 : Paramètres de Freundlich obtenus dans la littérature pour la MDEA (Chakma and Meisen, 1989) et le DMP (Lesage, 2005) et caractéristiques des CA utilisés.

	MDEA	**DMP**
Référence	(Chakma and Meisen, 1989)	(Lesage, 2005)
Caractéristiques du CA	SGL	HP
Origine	Minéral	Organique
Surface BET (m^2)	1000	1454
V_{poreux} $(ml.g^{-1})$	0,85	1,33
Température (°C)	25	20
Paramètre de Freundlich		
1/n	0,26	0,31
K	47,7	50,0

V_{poreux} : volume poreux

Les surfaces spécifiques des CA utilisés dans les travaux listés étant sensiblement différentes de celle du GAC 1240 de cette étude : un graphique représentant la quantité de polluant adsorbé ramenée à la surface spécifique du CA en fonction de la concentration à l'équilibre a été tracé pour permettre de comparer les diverses données (Figure 31).

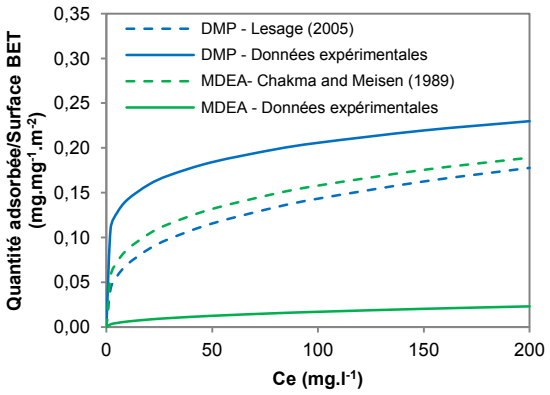


Figure 31 : Comparaison des données isothermes expérimentales aux données bibliographiques : isothermes normalisées par la surface spécifique pour la MDEA et le DMP.

Concernant la MDEA, des performances supérieures sont observées par Chakma and Meisen (1989). La nature du CA est probablement à l'origine de ces écarts. En effet, de précédentes études ont vérifié que les charbons actifs d'origine minérale présentent une plus grande capacité d'adsorption

pour les composés organiques que les charbons actifs d'origine organique, tel que le GAC 1240 sélectionné ici (Choi et al., 2005; Snoeyink et al., 1969). Les capacités d'adsorption du DMP relevées par Lesage (2005) sont par contre inférieures à celles obtenues dans cette étude sur le GAC 1240 mais restent du même ordre de grandeur.

L'étude des équilibres d'adsorption a permis de déterminer des constantes cinétiques d'adsorption ainsi que les paramètres isothermes de la MDEA et du DMP. Ces données, obtenues lors d'expériences batch, pourront s'avérer utiles pour (i) la compréhension des phénomènes mis en jeu lors des essais en dynamique sur colonne de CA (ii) la modélisation des données expérimentales et (iii) la prédiction des capacités d'adsorption sur CA vierge.

V. CYCLES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION SUR LIT FIXE DE CHARBON ACTIF GRANULAIRE

L'objectif de ces essais est d'étudier l'aptitude d'une colonne contenant un lit fixe de CA à adsorber et désorber de manière reproductible des polluants et de comparer ses capacités vis-à-vis de composés en corps purs et en mélange. Les capacités d'adsorption de la colonne d'adsorbant pourront être calculées et comparées à celles précédemment obtenues.

Les essais ont été conduits en deux phases distinctes : tout d'abord en corps purs, avec des solutions aqueuses de MDEA d'une part et de DMP d'autre part à des concentrations de 2 $g.l^{-1}$. En parallèle, les mêmes expériences ont été réalisées avec une solution aqueuse contenant un mélange $50/50_v$ des deux solutés afin d'étudier les éventuels phénomènes de compétition opérant au sein du lit de charbon actif lors des cycles d'adsorption et de désorption.

V.1 Validation des phénomènes d'adsorption et de désorption

Afin de s'assurer de la présence de phénomènes d'adsorption et de désorption, les courbes du premier et du dernier cycle (qui constituent les extrêmes observables), réalisés dans cette étude et discutés plus loin, sont comparées aux courbes hydrauliques (Figure 32). Ces dernières sont tracées à partir des débits volumiques en considérant une adsorption nulle au sein d'une colonne garnie avec un écoulement de type piston. Le temps de séjour hydraulique est calculé à partir du volume du lit d'adsorbant et du débit volumique alimentant la colonne. L'écoulement se faisant en milieu poreux, un facteur de tortuosité égal à 3 est pris en compte (valeur généralement admise pour les colonnes de charbon actif (Perry and Chilton, 1973; Ruthven, 1984)). La concordance avec la courbe hydraulique signifierait que le phénomène observé n'était pas de l'adsorption.

L'adsorption et la désorption du DMP en corps pur et en mélange sont validées. Celles de la MDEA en corps pur également. Par contre, en mélange, la MDEA est sans conteste adsorbée et désorbée lors

du premier cycle mais l'adsorption, bien que toujours présente, est fortement réduite au dernier cycle et la désorption est nulle. Les courbes hydrauliques des cycles 2, 3 et 4 présentent un comportement intermédiaire entre les deux cycles discutés et sont regroupées en Annexe 8.

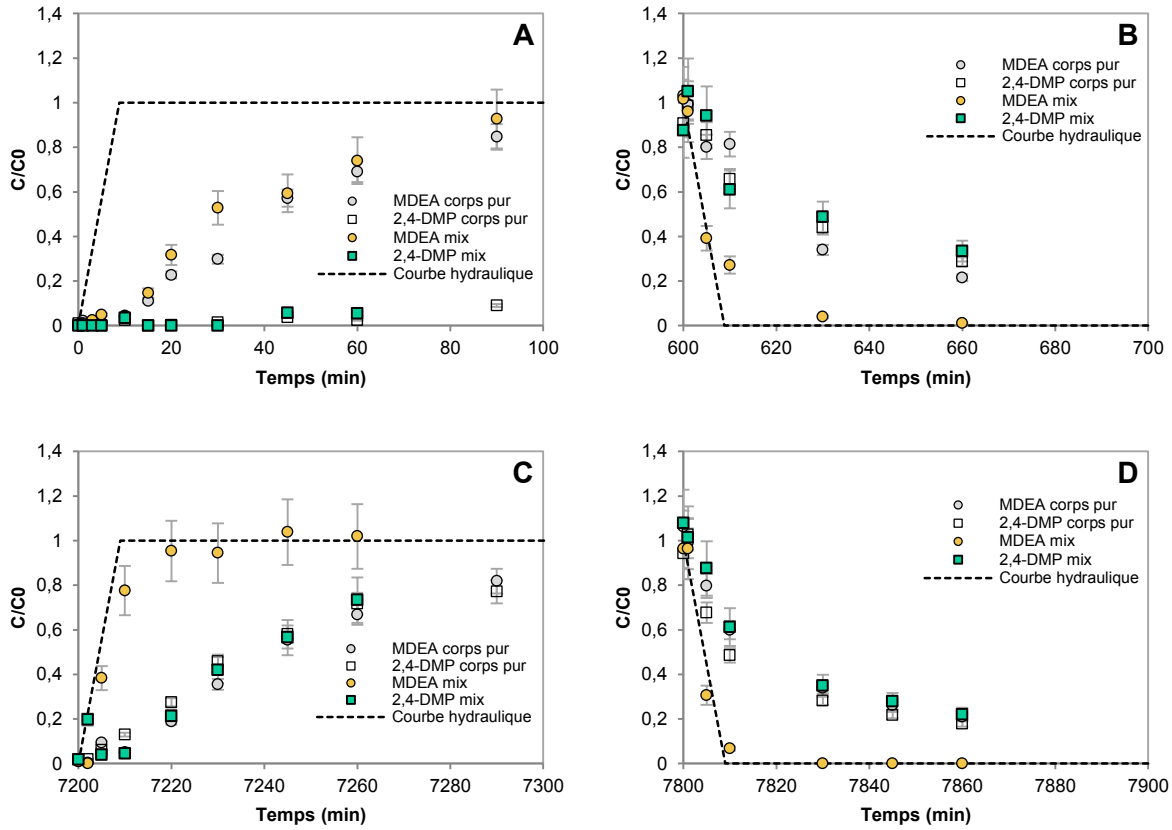


Figure 32 : Comparaison des courbes d'adsorption et de désorption de la MDEA et du DMP lors des cycles 1 (A et B) et 5 (C et D) en mélange avec les courbes hydrauliques.

V.2 Etude des cycles d'adsorption/désorption en corps purs

La réversibilité de l'adsorption sur charbon actif ainsi que la répétabilité des cycles ont été évaluées par des expériences comportant plusieurs cycles d'adsorption et de désorption sur une colonne à lit fixe de charbon actif granulaire (GAC 1240) alimentée en continu par une solution aqueuse de MDEA ou de DMP. L'enchaînement des cinq phases d'adsorption et de désorption est réalisé en alimentant alternativement la colonne avec une solution aqueuse à la concentration C_0 jusqu'à $C/C_0 = 1$ puis avec de l'eau distillée pour désorber jusqu'à $C/C_0 = 0$.

V.2.1 Résultats expérimentaux

V.2.1.a Premier cycle

Les résultats obtenus pour le premier cycle d'adsorption et d'élution sont présentés sur la Figure 33. Le CA initialement vierge se charge progressivement en polluant au cours de la phase d'adsorption lorsque la colonne est alimentée avec une solution à concentration C_0 en MDEA ou DMP. Puis, la modification de l'alimentation pour de l'eau distillée induit un gradient de concentration au sein de la colonne, ce qui provoque la désorption du constituant précédemment adsorbé et une régénération partielle ou totale de la capacité d'adsorption du CA.

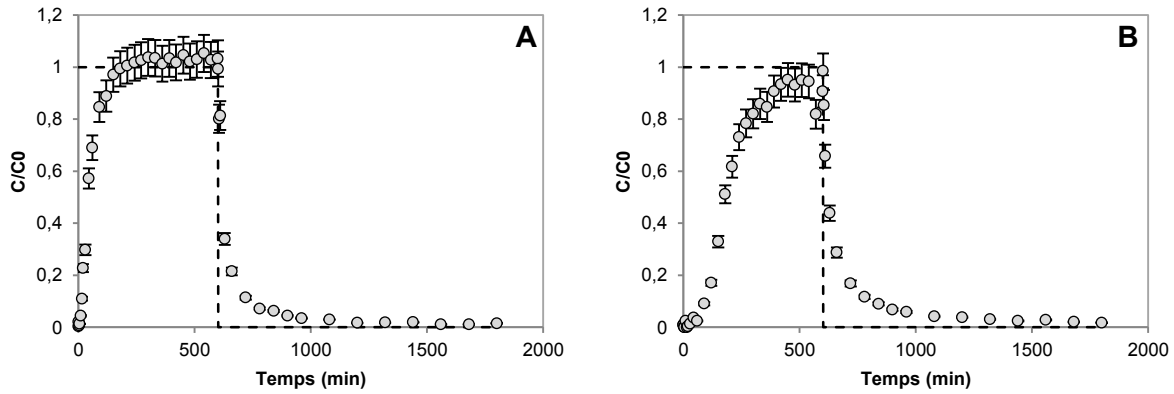


Figure 33 : Premier cycle d'adsorption et de désorption de la MDEA (A) (TC_0 = 953 mg.l^{-1}, débit = 3,7 ml.min^{-1}) et du DMP (B) (TC_0 = 1319 mg.l^{-1}, débit = 3,9 ml.min^{-1}) sur lit de charbon actif GAC 1240.

L'allure des courbes de percées varie entre les deux composés : la MDEA perce plus rapidement que le DMP. La percée totale ($C/C_0 \geq 0,95$) a été atteinte en 120 min pour la MDEA et en 450 min pour le DMP. Les temps d'élution ($C/C_0 \leq 0,05$) sont, pour leur part, plus importants avec 300 et 480 min pour la MDEA et le DMP respectivement.

La première percée s'effectuant sur un charbon vierge, les quantités de polluant adsorbé lors de cette percée peuvent être comparées à celles données par les isothermes en corps purs précédemment déterminées dans le paragraphe IV.2 (Tableau 16).

Tableau 16 : Quantités de MDEA et de DMP adsorbées expérimentalement et selon les données de l'isotherme de Freundlich.

Composé	**Equation de Freundlich**	**C_0 (mg C.l^{-1})**	**q (mg.g^{-1})**	**q_{exp} (mg.g^{-1})**
MDEA	$q = 2{,}2.C^{0,44}$	953	47,8	48,8 ± 5,0
DMP	$q = 96{,}5.C^{0,16}$	1319	312,6	267,8 ± 27,3

q : quantité de polluant adsorbé q_{exp} : quantité de polluant adsorbé expérimentalement (calculée par intégration graphique)

Les écarts entre valeurs expérimentales et théoriques sont de 2% pour la MDEA et de 14% pour le DMP. Malgré un écart plus important pour le DMP, les isothermes de Freundlich offrent une valeur prédictive de la quantité de polluant adsorbable sur colonne tout à fait acceptable d'autant plus que, la capacité d'adsorption dynamique (sur lit fixe) est généralement de 10 à 15% inférieure à la capacité d'adsorption statique dans le cas d'adsorbeurs industriels à CA (Koller, 2013). Par conséquent, les isothermes de Freundlich constituent un outil robuste pour la prédiction des capacités d'adsorption dynamiques sur CA vierge.

La variation du profil de concentration au sein du lit d'adsorbant peut être décrite par la zone de transfert de masse (ZTM) qui représente la portion du garnissage où se tient le transfert de matière (Lukchis, 1973). En fonction du temps, le front d'adsorption de la ZTM se déplace à vitesse constante le long de la colonne d'adsorbant. L'arrivée du front en sortie de colonne d'adsorbant se manifeste par le début de percée du polluant. Le calcul des zones de transfert de masse (ZTM) peut être effectué d'après l'Equation 17 (Hemsas, 2008).

$$H_{ZTM} = \frac{H_c.(V_{saturation} - V_{percée})}{V_{percée} + F.(V_{saturation} - V_{percée})} \qquad \text{Equation 17}$$

Avec H_{ZTM} la hauteur de la ZTM (cm), H_c la hauteur de la colonne (cm), $V_{percée}$ le volume en ml d'effluent traité au point de percée (défini à $C/C_0 \leq 0,05$) et $V_{saturation}$ le volume en ml d'effluent traité au point de saturation (défini à $C/C_0 \geq 0,80$). La capacité fractionnaire F (%) détermine l'efficacité de l'adsorbant et représente le rapport entre la quantité d'adsorbant qui participe réellement au transfert (A_z) sur la quantité totale d'adsorbant (A_{max}) (Equation 18)

$$F = \frac{A_Z}{A_{max}} \qquad \text{Equation 18}$$

Le calcul des hauteurs de ZTM pour chacune des colonnes utilisées pour réaliser les cycles d'adsorption et de désorption fournit les résultats suivants : H_{ZTM} = 5,1 cm pour la colonne d'adsorption de la MDEA et 4,6 cm pour celle du DMP. Ces hauteurs sont proches de la hauteur totale du lit d'adsorbant (5,9 cm pour la MDEA et 6,2 cm pour le DMP), ce qui explique qu'une percée soit observée rapidement dans chaque cas.

V.2.1.b Enchaînement des cinq cycles

L'enchainement des cinq cycles d'adsorption et de désorption est présenté sur la Figure 34. Les résultats des essais indiquent clairement qu'il est possible de répéter plusieurs cycles d'adsorption et de désorption. La régénération du CA s'effectue lors de phases de désorption. Ainsi, lors du cycle suivant, les composés peuvent à nouveau s'adsorber et les différentes étapes se reproduisent selon le schéma décrit.

S'il est vrai qu'une excellente concordance est observée entre les capacités d'adsorptions prédites par le modèle de Freundlich et celles déterminées lors de la première percée d'adsorption sur lit fixe de

CA, il en va autrement pour les cycles suivants où l'égalité entre capacité d'adsorption batch et dynamique n'est plus respectée (Weber and Hartmans, 1995). En effet, les cycles d'adsorption sont reproductibles puisqu'il est possible de les enchaîner dans le temps mais l'allure des courbes de percée varie au fil des cycles. Pour s'en convaincre, les percées d'adsorption des cinq cycles réalisés ont été regroupées sur un même graphique afin d'être comparées plus aisément (Figure 35-A).

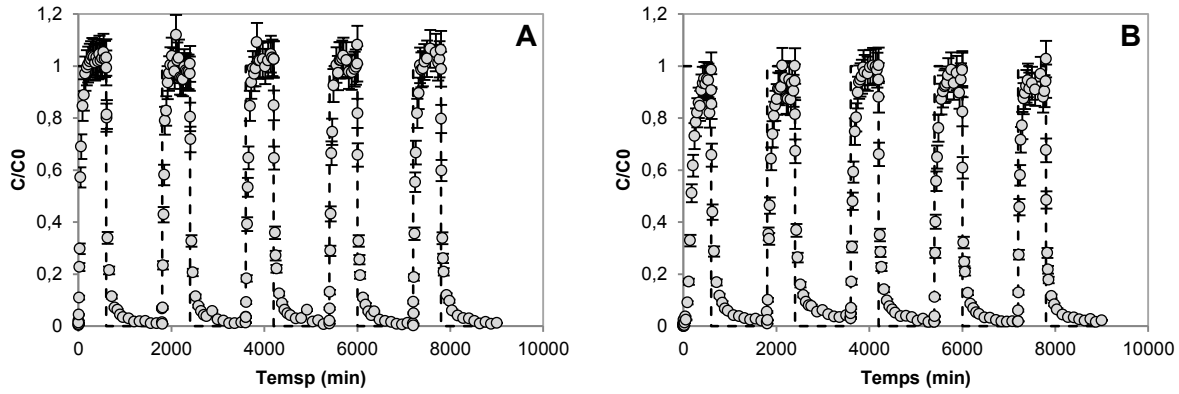


Figure 34 : Cycles d'adsorption et de désorption de la MDEA (A) (21 ± 1°C) et du DMP (B) (22 ± 1°C) sur lit fixe de GAC 1240 (C_0 = 2 g.l^{-1}, débit = 3,8 ml.min^{-1}).

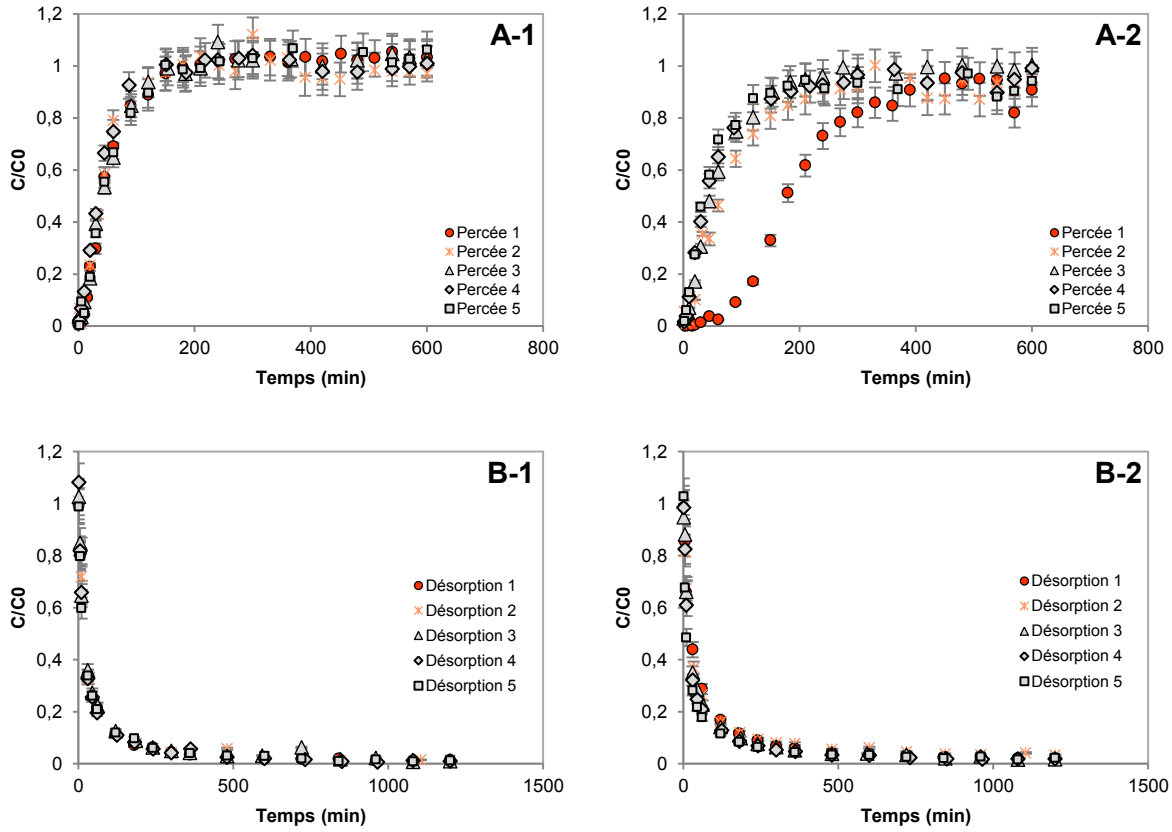


Figure 35 : Percées d'adsorption (A) et courbes de désorption (B) des cinq cycles pour la MDEA (1) et le DMP (2).

Concernant la MDEA, aucune distinction nette ne peut être faite entre les percées des cinq cycles aussi bien en adsorption qu'en élution. Par contre, pour le DMP, la courbe de première adsorption se démarque très distinctement des suivantes et la seconde percée est également à distinguer. En revanche, les trois dernières percées d'adsorption du DMP peuvent être considérées comme superposables. Cette observation suggère des différences de comportement dans l'adsorption du composé selon le cycle (initial ou non) et par conséquent selon l'état du CA alors que très peu d'écart est relevé dans les profils de désorption (Figure 35-B). Le CA dans son état vierge (n'ayant jamais servi) présente des caractéristiques d'adsorption différentes que lorsqu'il est dans un état "usagé" (ayant déjà servi à réaliser un ou plusieurs cycles d'adsorption/désorption).

Le premier cycle peut donc être considéré comme un cycle de conditionnement après lequel la colonne d'adsorbant présente des performances globales stables et reproductibles. Ce résultat reste classique, des données similaires ont été obtenues en phase gaz avec des cycles d'adsorption et de désorption de toluène sur GAC (Moe and Li, 2005). Cet écart laisse présumer d'une part d'irréversibilité dans l'adsorption du DMP lors du premier cycle. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

- l'énergie fournie par le gradient de concentration entre le CA et l'eau distillée n'est pas suffisante pour permettre une désorption complète des polluants adsorbés d'où une part d'irréversibilité;
- des liaisons chimiques covalentes sont mises en œuvre lors de l'adsorption des polluants, conduisant à une adsorption chimique irréversible des composés;
- la formation, en présence d'oxygène dissous, d'oligomères à la surface du CA, qui se retrouvent alors chimisorbés (Tessmer et al., 1997; Vidic et al., 1993).

V.2.1.c Cinétiques d'adsorption et de désorption

Les cinétiques d'adsorption et de désorption ont été examinées par le calcul des vitesses initiales de percée d'adsorption et de désorption. Ces dernières sont calculées par régression sur les points expérimentaux de la première heure d'adsorption ou de désorption selon le cas étudié. Elles sont présentées dans le Tableau 17.

Pour la MDEA, les vitesses initiales de percée d'adsorption sont constantes au fil des cycles (11,1 ± 1,5 $mg.l^{-1}.min^{-1}$ en moyenne) alors que pour le DMP, la vitesse initiale d'adsorption du premier cycle (1,6 $mg.l^{-1}.min^{-1}$) est significativement inférieure à celle des cycles suivants (entre 10 et 20 $mg.l^{-1}.min^{-1}$). Ceci est en adéquation avec (i) les observations effectuées sur l'allure des courbes de percées où une distinction entre la première percée et les suivantes avait déjà été soulignée et (ii) les isothermes qui donnent une capacité d'adsorption du CA pour le DMP supérieure à celle de la MDEA. Si le DMP est mieux retenu, il est donc logique qu'il perce après un temps plus important que la MDEA, d'où une vitesse initiale de percée d'adsorption plus faible (environ 7 fois moins rapide).

Tableau 17 : Vitesses initiales de percée d'adsorption et de désorption de la MDEA et du DMP pendant les cycles.

	MDEA				**DMP**			
	Adsorption		Désorption		Adsorption		Désorption	
Cycle	$v_{initiale}$ *(mg.l^{-1}.min^{-1})*	R^2	$v_{initiale}$ *(mg.l^{-1}.min^{-1})*	R^2	$v_{initiale}$ *(mg.l^{-1}.min^{-1})*	R^2	$v_{initiale}$ *(mg.l^{-1}.min^{-1})*	R^2
1	12,1 ± 2,1	0,98	- 21,8 ± 3,0	0,97	1,6 ± 0,3	0,88	- 48,8 ± 6,6	0,99
2	12,8 ± 2,2	0,98	- 28,4 ± 3,9	0,94	11,8 ± 2,0	0,95	- 49,8 ± 6,8	0,98
3	9,4 ± 1,6	0,98	- 32,3 ± 4,4	0,98	15,0 ± 2,5	0,99	- 47,6 ± 6,5	0,96
4	11,3 ± 1,9	0,98	- 34,1 ± 4,6	0,90	17,9 ± 3,0	0,98	- 34,5 ± 5,9	0,93
5	9,8 ± 1,7	0,98	- 36,7 ± 5,0	0,99	19,0 ± 3,2	0,98	- 34,1 ± 5,8	0,80

La percée complète ($C/C_0 > 0,95$) a été obtenue au bout de 150 min pour la MDEA, quel que soit le cycle. Pour le DMP, le temps requis est plus important : jusqu'à 450 min pour le premier cycle et plus de 200 min pour les cycles suivants. Le temps requis pour atteindre l'égalité de concentration entre l'entrée et la sortie de la colonne est donc réduit au fil des cycles. Une fois les premiers cycles de mise en régime de la colonne d'adsorbant effectuée, les phénomènes d'adsorption et de désorption se produisent de manière plus rapide.

Les vitesses initiales de percée de désorption de la MDEA et du DMP sont deux à trois fois supérieures (en valeurs absolues) à celles d'adsorption. Une explication serait que les sites désorbés en premier lieu soient ceux de faible énergie et/ou à distance réduite de la phase éluante. De cette manière, une grande quantité de polluants serait initialement désorbée puis, dans un second temps, les polluants adsorbés sur les sites de plus haute énergie et/ou plus en profondeur à l'intérieur des pores. Cette hypothèse d'une désorption en deux temps avait déjà été suggérée, notamment par Cornelissen et al. (1998). Ces résultats témoignent d'une cinétique de désorption plus lente des deux solutés comparativement aux cinétiques d'adsorption.

D'après les courbes d'élution, la désorption complète ($C/C_0 < 0,05$) est atteinte selon les cycles au bout de 300 – 360 min pour la MDEA et de 360 – 480 min pour le DMP. Globalement, les vitesses de désorption ne varient pas d'un cycle à l'autre pour un composé donné et la désorption du DMP est légèrement plus lente que celle de la MDEA ce qui peut s'expliquer par une capacité d'adsorption du CA supérieure du fait de son hydrophobicité plus élevée. L'affinité de la MDEA pour la phase aqueuse d'élution est plus grande, ce qui tend à faciliter sa désorption d'où des temps de désorption requis moins importants.

V.2.2 Bilans massiques

Afin d'analyser les différents comportements d'adsorption et de désorption, il est nécessaire de s'intéresser à l'évolution des masses de polluants adsorbés et désorbés au fil des cycles (Tableau 18

et Figure 36). Les masses adsorbées et désorbées sont calculées par intégration graphique des courbes d'adsorption et de désorption.

Dans le cas de la MDEA, la masse de polluant adsorbé reste constante au cours du temps (246,3 ± 20,4 mg). Il en va de même pour la masse de polluant désorbé (245,6 ± 17,7 mg). Ces résultats numériques sont totalement en accord avec les observations précédemment effectuées sur les courbes expérimentales qui indiquaient un comportement reproductible d'un cycle à l'autre. En outre, le phénomène de désorption de la MDEA est visiblement établi avec, qui plus est, une désorption totale et constante au fil des cycles comme l'indiquent les pourcentages de MDEA désorbée.

Tableau 18 : Masses de polluants adsorbés (m_{ads}) et désorbés ($m_{dés}$), capacités d'adsorption (q) et pourcentages de polluants désorbés ($\%_{désorbé}$) pour la MDEA et le DMP sur les cinq cycles.

Cycle		1	2	3	4	5
MDEA	m_{ads} *(mg)*	243,9 ± 24,9	273,8 ± 27,9	260,2 ± 26,5	213,5 ± 21,8	240,0 ± 24,5
	q *(mg.g^{-1})*	48,8 ± 5,0	54,8 ± 5,6	52,0 ± 5,3	42,7 ± 4,4	48,0 ± 4,9
	$m_{dés}$ *(mg)*	264,9 ± 18,0	240,5 ± 16,4	261,9 ± 17,8	215,5 ± 14,7	245,3 ± 16,7
	$\%_{désorbé}$*	109 ± 18	88 ± 15	101 ± 17	101 ± 17	102 ± 17
DMP	m_{ads} *(mg)*	1340,6 ± 136,7	871,6 ± 88,9	437,9 ± 44,7	473,6 ± 48,3	400,4 ± 40,8
	q *(mg.g^{-1})*	267,8 ± 27,3	173,2 ± 17,7	85,1 ± 8,7	101,7 ± 10,4	103,9 ± 10,6
	$m_{dés}$ *(mg)*	520,1 ± 35,4	600,5 ± 40,8	488,9 ± 33,2	451,4 ± 30,7	400,4 ± 27,2
	$\%_{désorbé}$*	39 ± 7	69 ± 12	112 ± 19	95 ± 16	100 ± 17

*Les valeurs de pourcentages désorbé supérieures à 100 s'expliquent par l'incertitude liée à l'intégration graphique des masses désorbées.

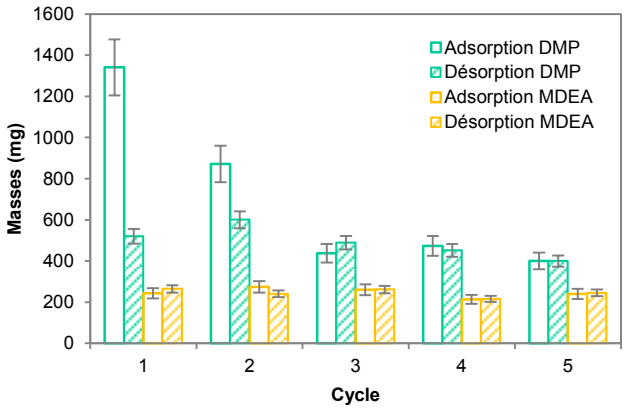


Figure 36 : Evolution des masses adsorbées et désorbées de MDEA et de DMP pour les cinq cycles d'adsorption/désorption.

L'examen des masses de DMP adsorbé révèle une diminution de la masse adsorbée entre le cycle 1 et le cycle 2 (- 35%), une nouvelle diminution, entre le cycle 2 et 3 (- 50%) puis finalement, une stabilisation de la masse adsorbée sur les cycles 3, 4 et 5. Les masses de DMP désorbé étant constantes, les pourcentages de DMP désorbé varient en sens inverse : lors du premier cycle, seulement 39% de la masse de DMP adsorbé est désorbée, puis cette valeur augmente pour le second cycle (69%) et une désorption totale est atteinte pour les trois derniers cycles (pourcentage désorbé de l'ordre de 100%). Les résultats suggèrent qu'après avoir subi deux cycles de conditionnement, le lit fixe de GAC 1240 présente une capacité tout à fait stable d'adsorption et de désorption. Ce comportement indique une irréversibilité partielle du processus d'adsorption uniquement sur CA vierge. Cette tendance a déjà été reportée dans des études d'adsorption sur CA (Moe and Li, 2005) ou sur d'autres matériaux adsorbants tels que les zéolithes (Merle, 2009). Ce phénomène résulte très probablement d'une réversibilité d'adsorption variable selon les sites actifs disponibles à la surface du CA. Lors de la première percée, les molécules de polluants peuvent s'adsorber sur n'importe quel site actif d'adsorption mais durant l'étape de désorption, seules les molécules adsorbées sur les sites de faible énergie d'adsorption sont capables de se désorber. Au cours des cycles suivants, la quantité de sites d'adsorption de forte énergie diminue puisqu'une partie d'entre eux est déjà occupée (par les molécules non désorbées) d'où une réduction de la proportion d'irréversibilité et une augmentation du pourcentage de polluants désorbés jusqu'à atteindre une saturation quasiment totale des sites d'adsorption irréversible. Les phases d'adsorption et de désorption des cycles suivants s'opèrent donc uniquement sur les sites d'adsorption réversible.

L'irréversibilité partielle de l'adsorption du DMP engendre nécessairement une diminution de la capacité d'adsorption au fil des cycles puisque les masses adsorbées diminuent. De cette manière, la capacité d'adsorption passe de 267,8 $mg.g^{-1}$ au premier cycle à 173,2 $mg.g^{-1}$ au second cycle pour finalement se stabiliser autour de 100 $mg.g^{-1}$ sur les trois derniers cycles (85,1, 101,7 et 103,9 $mg.g^{-1}$ respectivement). Une perte de 62% de la capacité d'adsorption du charbon vierge est constatée sur le charbon usagé de la colonne en comportement stabilisé. Dans leur étude sur le traitement de toluène en corps pur, les courbes de percées obtenues par Moe and Li (2005) se sont révélées stables au bout de 3 cycles et reproductibles après plus de 60 cycles, témoignant d'une capacité d'adsorption réversible non diminuée au cours du temps.

V.2.3 Bilan sur l'étude en corps purs

L'étude des cycles d'adsorption et de désorption de la MDEA et du DMP en corps purs sur CA a permis de mettre en évidence plusieurs points importants. La désorption des composés par gradient de concentration simple a été validée. Ce phénomène permet de réaliser plusieurs cycles d'adsorption et de désorption à la suite. Une perte de capacité d'adsorption entre le premier cycle et les suivants a été démontrée. Après avoir subi un ou plusieurs cycles de conditionnement, la colonne a présenté des capacités d'adsorption et de désorption reproductibles dans le temps vis-à-vis des deux corps purs

étudiés. La capacité d'adsorption effective du CA est donc différente de sa capacité d'adsorption initiale sur charbon actif vierge.

V.3 Etude des cycles d'adsorption/désorption en mélange bi-constituant

Les essais en mélange sont réalisés en alimentant un lit fixe de CA par une solution contenant de la MDEA et du DMP à une concentration de 2 $g.l^{-1}$ chacun. Les échantillons sont analysés de manière "globale", par mesure du carbone total, qui mesure la concentration générale en polluants (MDEA + DMP) et de manière spécifique par mesure de l'azote total (MDEA). La concentration en DMP peut alors être déduite des deux mesures précédentes (paragraphe 0). Dans ce chapitre, une distinction sera donc effectuée entre les concentrations globales (MDEA + DMP) et les concentrations spécifiques des constituants (MDEA ou DMP).

V.3.1 Considérations générales

Les cycles globaux d'adsorption et de désorption obtenus expérimentalement en mesurant le carbone total de l'échantillon (concentrations en MDEA et DMP indistinctement) sont présentés sur la Figure 37. De la même manière que lors de l'étude en corps purs, la possibilité d'enchaîner des cycles d'adsorption et de désorption sur colonne de CA est validée.

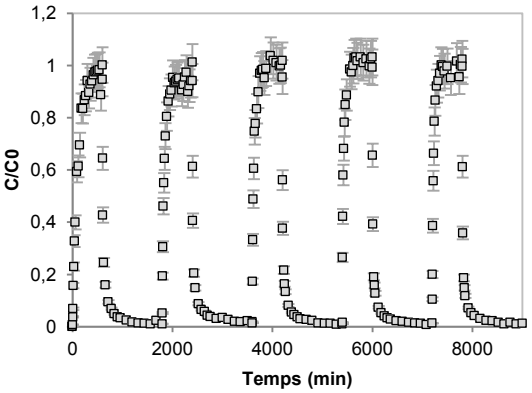


Figure 37 : Cycles globaux d'adsorption et de désorption d'une solution aqueuse contenant un mélange de MDEA (2 $g.l^{-1}$) et de DMP (2 $g.l^{-1}$) ($T_{moyenne}$ = 19,4°C et débit moyen = 3,8 $ml.min^{-1}$)

La superposition des percées d'adsorption et des courbes de désorption globales (Figure 38) démontrent un comportement similaire à celui constaté pour le DMP en corps pur : la percée d'adsorption réalisée lors du premier cycle est significativement différente des quatre autres percées qui semblent relativement similaires avec toutefois une légère variation entre la seconde percée et les suivantes. Les courbes de désorption sont quant à elles parfaitement reproductibles d'un cycle au suivant. En première approche, un phénomène de stabilisation de la colonne d'adsorbant s'opère

également lors de la réalisation de cycles d'adsorption et de désorption et le comportement global de la colonne est plus proche de celui du DMP en corps pur que de celui de la MDEA. Ceci parait logique, l'adsorption irréversible du DMP sur certains sites reste le facteur limitant.

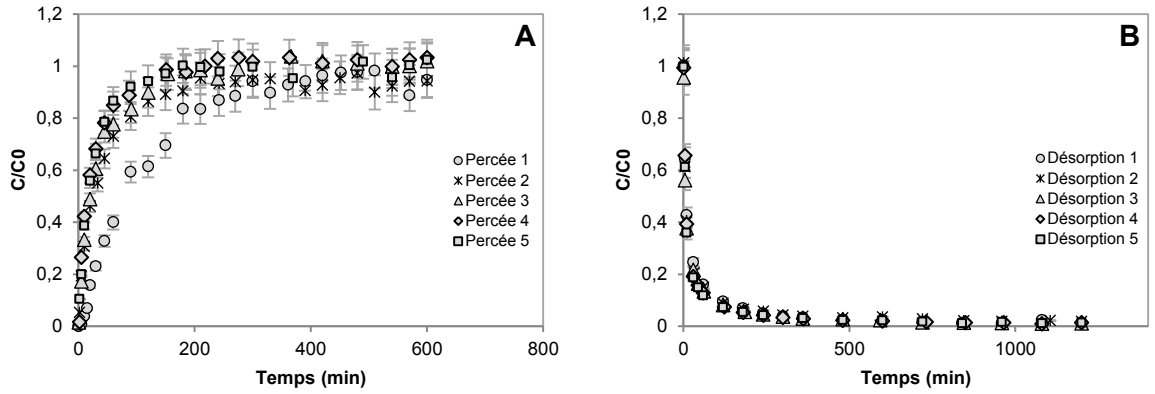


Figure 38 : Superposition des percées globales d'adsorption (A) et des courbes globales de désorption (B) pour les cinq cycles.

L'examen de l'évolution des masses globales de polluants adsorbés et désorbés au fil des cinq cycles (Tableau 19) montre que la colonne atteint son état stabilisé dès le second cycle puisque la masse adsorbée est identique à celle désorbée (101 ± 14% désorbés).

Tableau 19 : Masses globales adsorbées et désorbées pour les cinq cycles d'adsorption et de désorption sur colonne.

Cycle	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
$m_{ads\ globale}$ *(mg)*	1170,8 ± 79,6	624,9 ± 42,5	573,0 ± 39,0	414,4 ± 28,2	484,4 ± 33,0
$m_{dés\ globale}$ *(mg)*	530,1 ± 36,0	631,5 ± 42,9	480,6 ± 32,7	470,7 ± 32,0	464,8 ± 31,6
% désorbé global	45 ± 6	101 ± 14	84 ± 11	114 ± 16	96 ± 13

V.3.2 Compétition entre polluants

Après s'être intéressé au comportement global de la colonne d'adsorbant en mélange, il est nécessaire de considérer ses performances intrinsèques vis-à-vis de chaque composé présent dans le mélange.

V.3.2.a Stabilisation de la colonne d'adsorbant et bilans massiques

Le Tableau 20 regroupe les masses de MDEA et de DMP adsorbés et désorbés pour chaque cycle.

Tableau 20 : Masses de polluants adsorbés et désorbés, pourcentages désorbés et capacités d'adsorption de la MDEA et du DMP lors des essais en mélange.

Cycle	1	2	3	4	5
$m^*_{ads\ MDEA}$ (mg)	290,0 ± 41,2	108,6 ± 15,4	76,1 ± 10,8	79,3 ± 11,3	80,8 ± 11,5
$m^*_{ads\ DMP}$ (mg)	997,1 ± 209,4	566,6 ± 119,0	489,3 ± 102,7	400,2 ± 84,0	523,1 ± 109,8
$\Sigma (m^*_{ads})$ (mg)	1287,1 ± 453,1	675,2 ± 237,7	565,4 ± 199,0	479,4 ± 168,7	603,9 ± 212,6
% de DMP dans la masse adsorbée	78	84	87	85	87
$m^*_{dés\ MDEA}$ (mg)	50,9 ± 7,2	45,0 ± 6,4	16,7 ± 2,4	24,3 ± 3,5	22,1 ± 3,1
$m^*_{dés\ DMP}$ (mg)	473,0 ± 99,3	524,6 ± 110,2	419,9 ± 88,2	425,3 ± 89,3	418,9 ± 88,0
$\Sigma (m^*_{dés})$ (mg)	523,8 ± 184,4	569,6 ± 200,5	436,6 ± 153,7	449,6 ± 158,3	441,0 ± 155,2
% désorbé MDEA	18 ± 5	41 ± 12	22 ±6	31 ± 9	27 ± 8
% désorbé DMP	47 ± 18	93 ± 39	86 ± 36	106 ± 45	80 ± 34
q^*_{MDEA} ($mg.g^{-1}$)	58,0 ± 8,2	21,7 ± 3,1	15,2 ± 2,2	15,9 ± 2,3	16,2 ± 2,3
q^*_{DMP} ($mg.g^{-1}$)	199,5 ± 41,9	113,4 ± 23,8	97,9 ± 20,6	80,1 ± 16,8	104,7 ± 22,0

Les masses adsorbées de MDEA se stabilisent au troisième cycle, celles de DMP à partir du second cycle. Dès lors, les masses de MDEA adsorbée (76,1 à 80,8 mg) deviennent presque négligeables devant celles de DMP (479,4 à 603,9 mg). Le phénomène global est gouverné par le DMP qui constitue, 83 à 86% de la masse adsorbée dès le cycle 2.

Au niveau de la désorption, les quantités récupérées sont également stabilisées à partir du troisième cycle pour la MDEA alors que pour le DMP, aucun écart significatif n'est relevé entre les cycles. Les masses de DMP désorbé sont donc constantes. Ainsi, le comportement de la colonne d'adsorbant varie selon les composés présents au sein d'un mélange et le temps stabilisation de la colonne d'adsorbant vis-à-vis du mélange n'est pas révélateur du temps de stabilisation de chacun des composés constituants le mélange.

La Figure 39 permet d'observer le phénomène de compétition : il est intéressant de constater que, le CA ayant une meilleure capacité d'adsorption pour le DMP que pour la MDEA, cette dernière a plus de mal à s'adsorber qu'en corps pur. En effet, les percées de la MDEA, aussi bien lors des phases d'adsorption que de désorption, s'effectuent systématiquement avant celles du DMP, ce qui indique bien une rétention moins importante au sein de la colonne d'adsorbant. Le calcul des masses de polluant adsorbé vient appuyer ce résultat avec, sur les cinq cycles, des valeurs comprises entre 76,1 et 290 mg pour la MDEA alors que pour le DMP, les masses adsorbées varient entre 400,2 et 997,1 mg (Tableau 20).

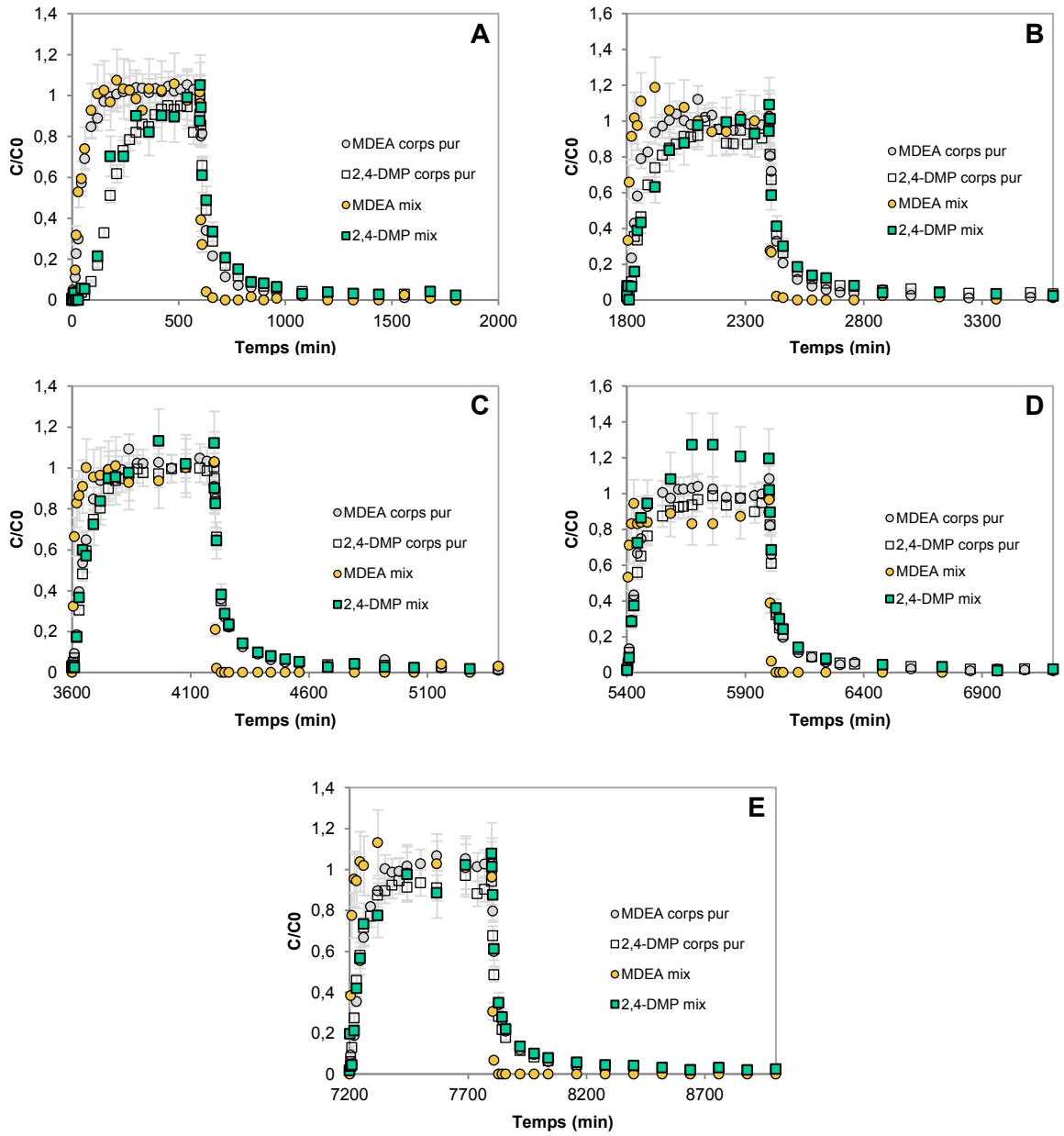


Figure 39 : Percées d'adsorption et courbes de désorption de la MDEA et du DMP en corps purs et en mélange pour les cycles 1, 2, 3, 4 et 5 (A, B, C, D et E) d'adsorption et de désorption sur colonne de GAC 1240.

V.3.2.b Cinétiques d'adsorption et de désorption en mélange

L'examen des courbes du premier cycle (Figure 39-B) n'indique aucune différence significative d'adsorption entre les essais en corps pur et en compétition pour la MDEA alors qu'il semblerait que le DMP perce légèrement plus rapidement en mélange qu'en corps pur. Les courbes de désorption du DMP sont au contraire parfaitement superposables en corps pur et en mélange alors que la percée d'élution de la MDEA apparaît beaucoup plus rapidement en mélange qu'en mono-constituant. A partir du second cycle (Figure 38-B), le comportement de la colonne de CA vis-à-vis du DMP en mélange

est similaire à celui en corps pur. Les écarts concernant la MDEA sont pour leur part nettement plus visibles, autant en adsorption qu'en désorption avec, dans les deux cas, des percées beaucoup plus rapides en mélange qu'en corps pur. Ces tendances sont constantes sur les cycles 3, 4 et 5 (Figure 39-C, D et E).

Les vitesses initiales de percée d'adsorption et de désorption spécifiques à chaque constituant du mélange ont été calculées (Tableau 21).

Tableau 21 : Vitesses initiales de percée d'adsorption et de désorption de la MDEA et du DMP lors de cycles d'adsorption et de désorption en mélange.

	MDEA				**DMP**			
	Adsorption		Désorption		Adsorption		Désorption	
Cycle	$v_{initiale}$ *(mg.l^{-1}.min.$^{-1}$)*	R^2	$v_{initiale}$ *(mg.l^{-1}.min.$^{-1}$)*	R^2	$v_{initiale}$ *(mg.l^{-1}.min.$^{-1}$)*	R^2	$v_{initiale}$ *(mg.l^{-1}.min.$^{-1}$)*	R^2
1	13,4 ± 5,7	0,99	- 103,5 ± 44,1	0,89	5,7 ± 2,4	0,91	- 20,7 ± 8,6	0,81
2	86,4 ± 36,8	0,97	- 102,6 ± 43,7	0,70	12,4 ± 5,2	0,94	- 25,0 ± 10,4	0,77
3	85,6 ± 36,4	0,99	-115,4 ± 49,2	0,84	20,8 ± 8,7	0,99	- 24,7 ± 10,3	0,96
4	102,4 ± 43,6	0,89	- 115,7 ± 49,3	0,95	14,7 ± 6,1	0,97	- 29,0 ± 12,1	0,96
5	107,5 ± 45,6	0,98	- 114,3 ± 48,9	0,90	17,2 ± 7,2	0,98	- 28,8 ± 12,0	0,90

Comparativement aux vitesses initiales de percée d'adsorption et de désorption calculées en corps purs (Tableau 17), celles du DMP restent inchangées en mélange alors que celles de la MDEA en mélange sont multipliées par dix en adsorption et trois en désorption. Ceci confirme que le phénomène global en mélange est gouverné par le DMP. La MDEA est nettement moins bien retenue d'où des vitesses initiales de percée plus importantes qu'en corps pur.

Pour les deux contaminants, la vitesse initiale de percée d'adsorption et le temps de percée complète ($C/C_0 > 0,95$) sont moins importants lors du premier cycle (120 min pour la MDEA et 450 min pour le DMP) que pour les suivants (en moyenne 30 min pour la MDEA et 200 min pour le DMP). Ce phénomène, qui avait déjà été observé en corps purs, témoigne d'une capacité d'adsorption plus importante du CA vierge comparativement au CA usagé et par conséquent d'une part d'irréversibilité de l'adsorption sur CA vierge.

Les vitesses relatives à l'élution ne révèlent pas d'écarts entre les cycles et les temps d'élution pour atteindre $C/C_0 < 0,05$ sont stables aussi bien pour la MDEA (300 min) que pour le DMP (480 min). En phase stabilisée (cycles 3, 4 et 5), les vitesses initiales de percée d'adsorption sont équivalentes à celles de désorption pour un composé donné ce qui indique que l'irréversibilité de l'adsorption impacte uniquement les phases d'adsorption.

V.4 Modélisation des cycles d'adsorption et de désorption

La modélisation des cycles d'adsorption et de désorption, avec prise en compte des phénomènes de transfert, a été effectuée avec le modèle LDF. Les équilibres à l'interface liquide/solide sont décrits par les isothermes de Freundlich puisque les expériences précédentes ont montré que ce modèle était le mieux adapté pour représenter les données expérimentales d'équilibre d'adsorption.

La modélisation des données passe par la résolution d'un système de trois équations (Equation 9, Equation 10 et Equation 11) à l'aide du logiciel Matlab®. Le Tableau 22 récapitule les valeurs des grandeurs utilisées dans le modèle pour la MDEA et le DMP.

Tableau 22 : Paramètres utilisés pour la modélisation des cycles d'adsorption et de désorption de la MDEA et du DMP par le modèle LDF.

Paramètre	**MDEA**	**DMP**
k_c ($m.s^{-1}$)	$5{,}7.10^{-6}$	$7{,}1.10^{-6}$
D_{ax} ($m^2.s^{-1}$)	$4{,}0.10^{-6}$	$4{,}0.10^{-6}$
k_p (s^{-1})	$7{,}9.10^{-4}$	$1{,}1.10^{-4}$

k_c : coefficient de transfert de matière externe (Equation 11)
D_{ax} : coefficient de dispersion axiale (Equation 13)
k_p : conductance partielle de transfert de matière à l'intérieur de l'adsorbant

Les résultats des simulations, présentés sur la Figure 40, ont été obtenus en réalisant l'identification du paramètre k_p durant la percée du premier cycle d'adsorption/désorption. Les profils initiaux de la concentration dans le liquide et de la quantité adsorbée dans la colonne, au début d'une étape d'adsorption ou de désorption, sont ceux obtenus à la fin de l'étape précédente, sauf pour la première percée d'adsorption, où toutes les valeurs ont été définies à 0.

Le modèle permet de représenter correctement les cycles d'adsorption/désorption des deux composés. Une meilleure adéquation entre le modèle et les données expérimentales est obtenue pour les phases d'adsorption. En effet, les critères de minimisation (Tableau 23) pour les percées d'adsorption (inférieurs à 1,12) sont meilleurs que ceux des percées de désorption (supérieurs à 1,59) ce qui révèle que les étapes de désorption sont moins bien représentées par le modèle LDF que celles d'adsorption.

Par ailleurs, le modèle LDF offre une meilleure corrélation avec les données expérimentales sur le premier cycle, quel que soit le composé. Ceci s'explique par le fait que les phases de désorption sont moins bien représentées que celles d'adsorption et que les profils initiaux de chaque étape prennent en compte l'état final de l'étape précédente.

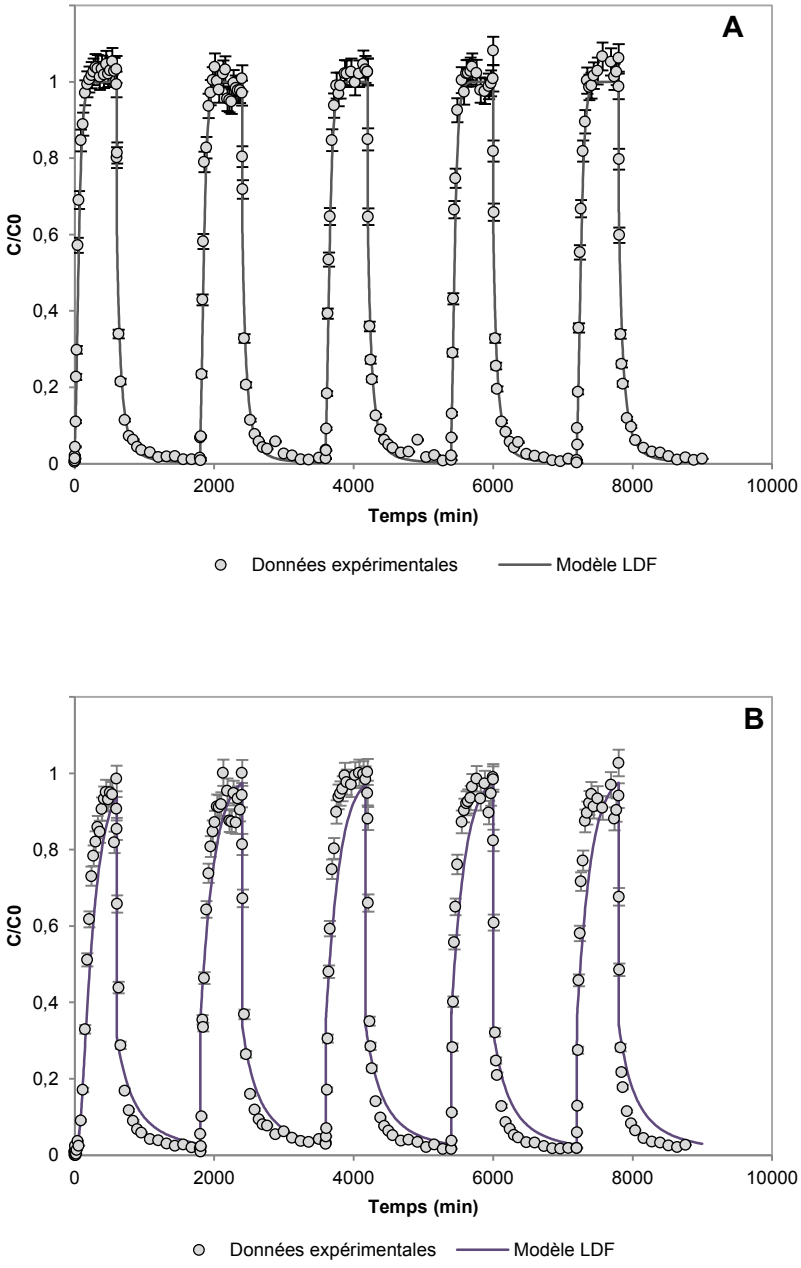


Figure 40 : Modélisation des cycles d'adsorption et de désorption de la MDEA (A) et du DMP (B) avec le modèle LDF.

Tableau 23 : Critères de minimisation obtenus en phase d'adsorption et de désorption pour la MDEA et le DMP lors de la modélisation avec le modèle LDF.

	Adsorption					**Désorption**				
Cycle	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
MDEA	0,07	0,11	0,09	0,13	0,22	1,70	1,72	1,59	1,61	1,58
DMP	0,19	0,63	0,84	1,12	1,04	1,97	1,94	1,88	1,92	1,89

Les critères de minimisation obtenus pour le DMP sont légèrement moins bons que ceux de la MDEA. La raison de cet écart est difficilement identifiable. L'hypothèse qui prévaut serait une surestimation de la capacité d'adsorption du DMP, déterminée expérimentalement et insérée dans le modèle LDF. Toutefois, les valeurs des paramètres k_p, identifiés pour chaque composé, indiquent une diffusion plus importante de la MDEA ($7{,}9.10^{-4}$ s^{-1}) que pour le DMP ($1{,}1.10^{-4}$ s^{-1}). Ce résultat est en accord avec les observations réalisées dans le paragraphe IV.1 où une cinétique d'adsorption de la MDEA supérieure à celle de la DMP avait été révélée.

V.5 Synthèse

Les résultats ont mis en évidence des comportements différents de la colonne pour l'adsorption et la désorption de polluants en corps purs et en mélange.

La colonne d'adsorbant présente un comportement de désorption identique vis-à-vis du DMP en mélange et en corps pur alors que ce n'est pas le cas pour la MDEA : une partie, voire la totalité, de la masse adsorbée n'est pas désorbée lors de l'élution ($m_{ads} > m_{dés}$). L'adsorption de la MDEA, qui était totale en corps pur devient donc, en mélange, partiellement irréversible sur les deux premiers cycles et totalement irréversible sur les trois derniers cycles.

La capacité d'adsorption de la MDEA en mélange est équivalente à celle en corps pur sur les premiers cycles alors que sur les cycles suivants, elle est fortement réduite : la capacité d'adsorption passe de 48,0 $mg.g^{-1}$ à seulement 16,2 $mg.g^{-1}$ pour le cinquième cycle (perte de 66% de la capacité d'adsorption d'origine). Pour le DMP, une diminution de la capacité d'adsorption est observée seulement sur le premier cycle (267,8 et 199,5 $mg.g^{-1}$). Sur les trois derniers cycles les valeurs sont équivalentes entre corps pur et mélange (103,9 et 104,7 $mg.g^{-1}$ respectivement). La perte de capacité d'adsorption du DMP sur le premier cycle pourrait s'expliquer d'une part, en considérant que l'équilibre n'est pas totalement atteint à la fin du cycle, et d'autre part, par une variation de température accidentelle au cours de l'expérience. Outre ces hypothèses, les résultats expérimentaux indiquent que les phénomènes d'adsorption/désorption sont donc gouvernés par le DMP puisqu'en mélange, les performances d'adsorption du CA pour le DMP sont maintenues au détriment de la MDEA. Le GAC 1240 présente donc une sélectivité pour le DMP dans un mélange DMP/MDEA. Le plus souvent, ces phénomènes compétitifs sont dus à des différences de propriétés physico-chimiques (telle que la polarité) des adsorbats (Ruthven, 1984; Yang, 1997).

L'allure des cycles d'adsorption et de désorption dépend fortement de la capacité du CA à adsorber et désorber le polluant cible. La stabilisation des capacités d'adsorption et de désorption d'un lit fixe de CA varie selon le polluant et nécessite dans certains cas la réalisation d'un ou plusieurs cycles de conditionnement (deux cycles dans le cas du DMP, aucun pour la MDEA) afin de saturer les sites d'adsorption irréversible. La colonne d'adsorbant présente ensuite une capacité d'adsorption

réversible vraisemblablement stable dans le temps. La longévité de la reproductibilité des cycles d'adsorption et de désorption est elle aussi dépendante du composé à traiter et du CA employé.

Les capacités d'adsorption réversibles et irréversibles du CA peuvent être déduites des masses totales de polluants adsorbés sur le premier cycle (capacité totale) et sur les cycles en phase stabilisée (capacité réversible). Par différence entre les deux, la capacité d'adsorption irréversible est connue. En corps purs, une perte de 62% de capacité d'adsorption entre charbon vierge et usagé avait été observée. Cette valeur est retrouvée dans l'étude en mélange, avec une capacité d'adsorption irréversible occupant 69% de la capacité d'adsorption totale.

Enfin, comme le DMP est désorbé à 100% sur les trois derniers cycles alors que la MDEA ne l'est pas, cela permet de confirmer que les sites irréversibles sont occupés par la MDEA. Le DMP s'adsorbe donc uniquement sur les sites réversibles alors qu'il reste manifestement des sites d'adsorption irréversibles non saturés puisque les masses de MDEA adsorbée sont supérieures à celles récupérées. Cette observation permet d'établir que les phénomènes compétitifs s'opèrent uniquement sur les sites d'adsorption réversible et pas sur les sites irréversibles. Dans un mélange binaire, il semblerait que le polluant pour lequel le CA présente la plus grande sélectivité s'adsorbe sur les sites d'adsorption réversible, l'autre polluant peut également s'adsorber mais en proportion moindre et de façon plus irréversible. Il est à présager qu'après un nombre x de cycles, la capacité d'adsorption irréversible se trouve finalement saturée. Dans le cas présent, à partir de la capacité d'adsorption irréversible, l'apparition de cette saturation peut être estimée autour de 12 cycles.

VI. ATTENUATION DE CHARGE PAR COLONNE DE CHARBON ACTIF

Des essais de pics de pollution sur lit fixe de CA ont été réalisés afin d'évaluer la capacité d'une colonne d'adsorbant à atténuer une variation brusque de charge. Pour cela, des pics (Figure 41-3) ont été réalisés sur des colonnes :

- à capacités d'adsorption et de désorption stabilisées par cinq cycles (Figure 41-1);
- à l'équilibre avec la concentration initiale C_0 entrante après percée totale ($C/C_0 = 1$) (Figure 41-2).

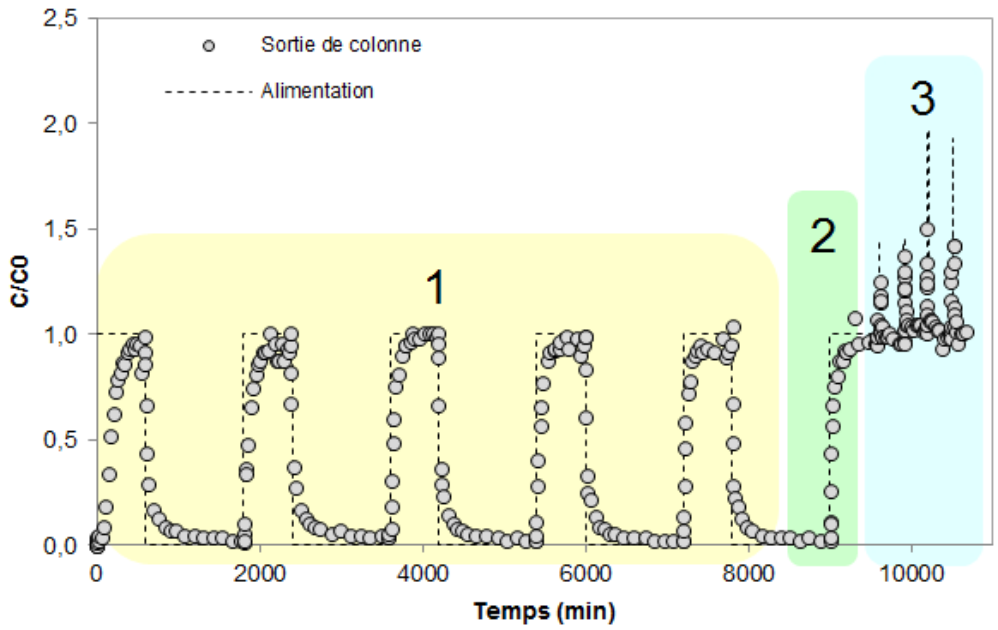


Figure 41 : Méthodologie expérimentale suivie pour la réalisation des pics de pollution (exemple du DMP). 1 : Stabilisation des capacités d'adsorption et de désorption de la colonne; 2 : Mise à l'équilibre de la colonne; 3 : Pics de pollution.

De même que pour les cycles d'adsorption et de désorption étudiés en Partie V, les essais d'atténuation de charge ont été pratiqués en mono-constituant pour la MDEA et le DMP et en mélange (50/50 de MDEA et DMP) sur trois colonnes distinctes dans le but d'étudier les éventuels phénomènes compétitifs pouvant être mis en jeu. L'ensemble des conditions expérimentales est récapitulé dans le Tableau 10.

Différents types de pics ont été réalisés afin d'étudier l'influence des paramètres concentration et durée de la charge. La comparaison des pics à "coefficient de charge" constant permettra d'apprécier si la manière dont la variation de charge est effectuée (couple concentration/durée) a un impact sur la réponse de la colonne d'adsorbant.

VI.1 Pics de pollution mono-constituants

VI.1.1 Réponses de la colonne d'adsorbant aux variations de charge

Les concentrations expérimentales mesurées en sorties de colonnes de CA soumises à des pics de pollution sont présentées sur la Figure 42 pour la MDEA et le DMP. Les courbes hydrauliques sont tracées à partir des débits volumiques et corrigées avec un facteur de tortuosité égal à 3 (identique à la Partie V.3.2). Ces courbes démontrent le rôle d'amortisseur de charge de la colonne dès lors

qu'elles indiquent des profils d'atténuation différents de ceux attendus lorsqu'aucun phénomène d'adsorption ne se produit au sein du lit fixe. Elles confirment donc que les polluants sont bien adsorbés puis désorbés dans le CA et que leur percée ne correspond pas uniquement à une rétention hydraulique.

En utilisant l'Equation 19, un pourcentage d'atténuation de pic peut être estimé à partir des résultats expérimentaux (les débits d'alimentation étant constants).

$$A = \frac{(C_p - C_0) - (C_{max} - C_0)}{C_p - C_0} = \frac{C_p - C_{max}}{C_p - C_0} \qquad \text{Equation 19}$$

Avec C_p la concentration de pic alimentant la colonne ($mg.l^{-1}$) et C_{max} la concentration maximale relevée en sortie de colonne ($mg.l^{-1}$).

Les résultats obtenus valident l'efficacité de la colonne de CA pour l'amortissement du pic de pollution par la colonne d'adsorbant puisque les profils des réponses en sortie de colonnes ne suivent pas les courbes hydrauliques. La concentration de sortie (celle qui arrivera sur le bassin biologique dans un contexte de couplage de la colonne au traitement biologique) est moins élevée que sans CA. La surcharge de pollution est étalée dans le temps, ce qui devrait permettre aux microorganismes de mieux gérer la variation de charge.

Les pourcentages d'atténuation de la colonne varient selon la charge à laquelle elle a été soumise : de 20 à 58% d'atténuation pour la MDEA et de 19 à 55% pour le DMP (

Tableau 24). Les meilleures performances d'atténuation de pic sont obtenues, à amplitude égale (concentration de pic constante), pour les pics de plus faibles durées (5 et 10 min) et à charge égale, vraisemblablement pour les plus fortes amplitudes de variations de charge (Cx2). Par ailleurs, aucune différence significative d'atténuation n'est observée entre les deux composés. Il semblerait alors que, dans les conditions expérimentales mises en œuvre, la nature du composé n'influence pas la capacité d'atténuation d'une colonne d'adsorbant en corps purs.

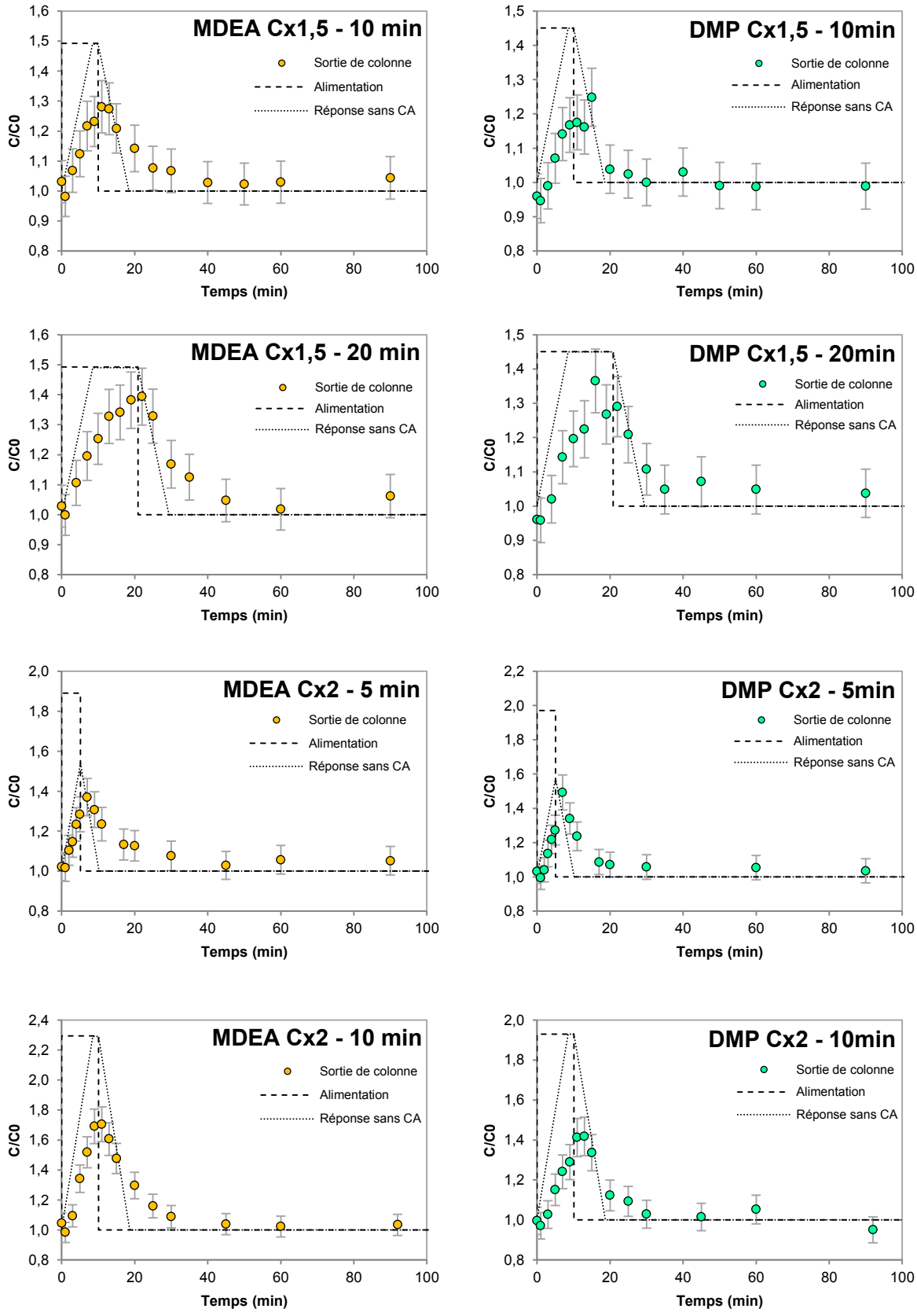


Figure 42 : Réponses de la colonne d'adsorbant à des pics de MDEA et de DMP : m_{CA} = 5 g, $H_{colonne}$ = 6 cm, Débit = 3,7 ml.min^{-1}, T = 20°C.

Tableau 24 : Pourcentages d'atténuation des colonnes d'adsorbants soumises à des pics de pollution en corps purs.

Pic de pollution	***MDEA***	***DMP***
Cx1,5 – 10 min	43 ± 4%	45 ± 5%
Cx1,5 – 20 min	20 ± 2%	19 ± 2%
Cx2 – 5 min	58 ± 6%	49 ± 5%
Cx2 – 10 min	46 ± 5%	55 ± 6%

Cx : coefficient multiplicateur

VI.1.2 Bilans massiques

Afin d'évaluer l'existence ou non d'une accumulation de polluant dans le lit fixe de CA au cours des pics de pollution, un bilan massique a été réalisé : les masses injectées dans la colonne peuvent être comparées à celles désorbées et récupérées en sortie de colonne (Tableau 25). La quantité de polluant injecté est calculée à partir de la concentration de pic, du débit volumique (environ 3,7 $ml.min^{-1}$) et de la durée du pic. L'ensemble des données est fourni dans le Tableau 10.

Le taux de récupération est très bon, avec des écarts par rapport aux masses injectées inférieurs à 20% et dans les trois quarts des expériences, la disparité est inférieure à 15%. Pour les pics où la concentration est multipliée par 2 pendant 10 min, un écart un peu plus important de 24% est relevé pour la MDEA. Néanmoins, le calcul des masses récupérées étant fait par intégration graphique, ces erreurs sont tout à fait acceptables. Li and Moe (2005) ont observé le même phénomène en traitant des variations de charge de toluène et d'acétone avec un lit fixe de GAC. Ainsi, il est possible de dire qu'aucune accumulation permanente n'a lieu dans le lit d'adsorbant au cours des pics après retour à l'équilibre.

Tableau 25 : Masses de polluant injecté, désorbé et disparité entre les deux lors des pics de MDEA et de DMP.

	Cx	**1,5**		**2**	
	Durée (min)	**10**	**20**	**5**	**10**
MDEA	$m_{injectée}$ *(mg)*	17,6 ± 1,2	36,1 ± 2,5	15,6 ± 1,1	37,0 ± 2,5
	$m_{désorbée}$ *(mg)*	14,3 ± 1,5	31,0 ± 3,2	15,0 ± 1,5	28,2 ± 2,9
	Ecart (%)	19 ± 4	14 ± 3	4 ± 1	24 ± 5
DMP	$m_{injectée}$ *(mg)*	23,1 ± 1,6	48,0 ± 3,3	25,2 ± 1,7	48,9 ± 3,3
	$m_{désorbée}$ *(mg)*	20,8 ± 2,1	49,8 ± 5,1	24,2 ± 2,5	46,1 ± 4,7
	Ecart (%)	10 ± 2	4 ± 1	4 ± 1	6 ± 1

Ces expériences démontrent qu'un lit fixe de CA peut être utilisé pour amortir des variations de charge et ce pour des pics multiples sans perte de capacité d'adsorption étant donné que les polluants ne s'accumulent pas dans la colonne.

VI.1.3 Comparaison des pics à charge constante

Afin de comparer les pics ayant une charge constante, un coefficient de charge CC a été défini (Equation 20). A coefficient de charge égale, la quantité de polluant injecté lors de la surcharge est constante mais la manière dont l'injection est réalisée (couple concentration/durée) peut varier.

$$CC = (Coefficient\ multiplicateur\ de\ concentration - 1) \times durée \qquad \text{Equation 20}$$

Le coefficient de charge correspond à la surcharge appliquée sur la colonne pré-équilibrée (C/C_0 en sortie = 1), multipliée par la durée du pic de pollution. La surcharge appliquée est donc qualitativement exprimée par écart entre le coefficient multiplicateur (Cx) et concentration de référence sur laquelle elle est appliquée soit, $C/C_0 = 1$. La durée et le coefficient multiplicateur de concentration ont été choisis de manière à obtenir deux coefficients de charge différents et deux pics par coefficient (Tableau 26).

Tableau 26 : Résumé des concentrations, durées et coefficients de charge des pics de pollution.

Cx	*Durée (min)*	*CC*
1,5	10	5
1,5	20	10
2	5	5
2	10	10

Cx : coefficient multiplicateur CC : coefficient de charge

Ainsi, la comparaison des pics à charge constante est effectuée en superposant les pics Cx1,5 - 10 min à Cx2 – 5min (CC = 5) et ceux en Cx1,5 – 20 min à Cx2 – 10 min (CC = 10) (Tableau 26).

L'examen des courbes (Figure 43) révèle qu'à charge égale, les pics ne sont pas amortis de la même manière. L'étalement des pics étant variable, la réponse de la colonne est dépendante de la durée du pic mais également de la concentration puisque l'amplitude de la réponse en sortie est plus grande quand le coefficient multiplicateur de charge augmente. En prenant comme exemple la MDEA à coefficient de charge 10, la concentration maximale relevée en sortie de colonne est de $C/C_0 = 1,39$ pour le pic Cx1,5 et $C/C_0 = 1,70$ quand la concentration est multipliée par 2. L'amortissement, qui était de 20% dans le premier cas, passe à 46% dans le second cas (

Tableau 24). Des résultats similaires sont obtenus dans le cas du DMP, avec 19% et 55% d'amortissement respectivement. Il semblerait donc, à charge égale, que l'efficacité d'amortissement du lit fixe soit plus importante lorsque la concentration du pic est grande et sa durée courte.

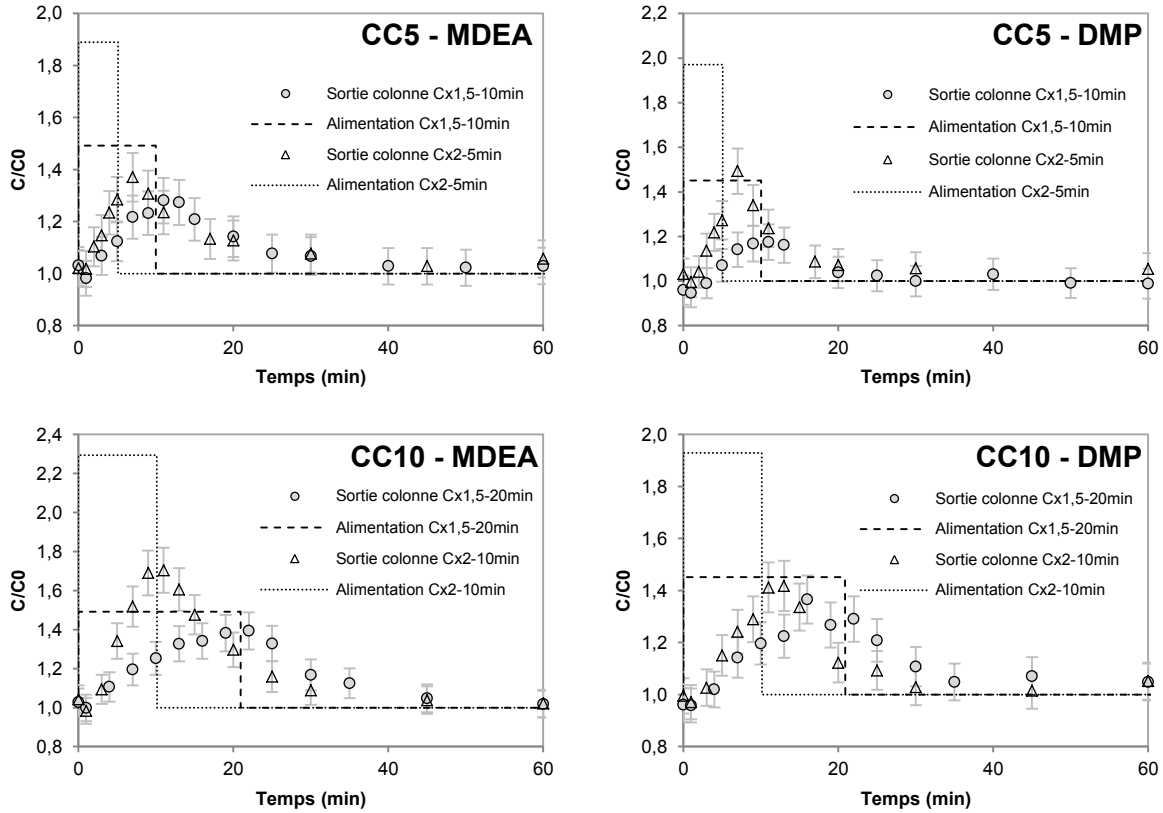


Figure 43 : Comparaison des pics de pollution en corps purs à coefficient de charge CC constant.

VI.1.4 Modélisation des pics de pollution en mono-constituants

De même que pour les cycles d'adsorption et de désorption, les pics de pollution de la MDEA ont été modélisés à l'aide du modèle LDF et des isothermes de Freundlich.

Les paramètres utilisés et identifiés pendant les cycles d'adsorption/désorption (Tableau 22) ont été réutilisés ici afin de simuler des pics de pollution similaires à ceux réalisés expérimentalement. Les résultats de la simulation sont présentés sur la Figure 44.

Le modèle LDF fournit des réponses de la colonne d'adsorbant à des pics de MDEA en adéquation avec les résultats expérimentaux. Il est donc possible de prédire convenablement l'amortissement qu'une colonne d'adsorbant pourra fournir en réponse à une variation de charge entrante en mono-constituant.

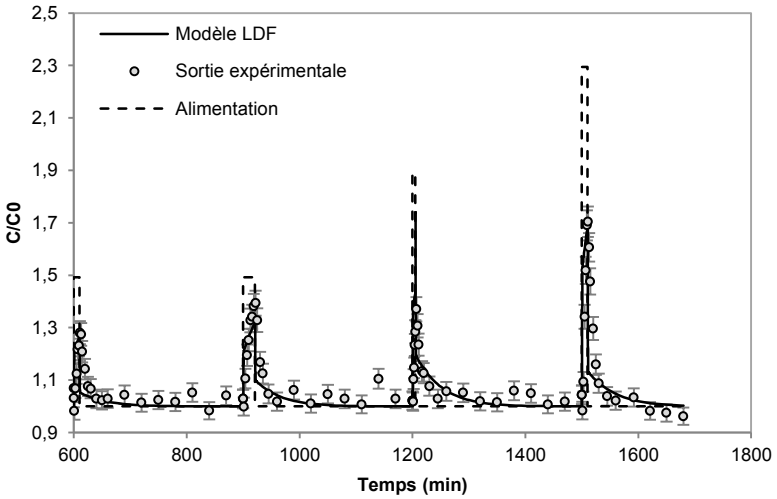


Figure 44 : Modélisation des pics de MDEA en mono-constituant par le modèle LDF.

VI.2 Pics de pollution en mélange

VI.2.1 Validation de l'amortissement global d'un mélange

La capacité du lit fixe de CA à atténuer un pic de mélange de polluants est étudiée avec, au global, des pourcentages d'atténuation variables selon le pic. La Figure 45 présente les réponses de la colonne d'adsorbant soumise à des pics de pollution d'un mélange MDEA (2 $g.l^{-1}$) + DMP (2 $g.l^{-1}$). Les réponses des pics à charges constantes (CC = 5 et CC = 10) sont superposées afin d'être comparées plus facilement.

Les calculs des pourcentages d'atténuation (Equation 19) fournissent les valeurs présentées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Pourcentages d'amortissement des pics de pollution en mélange (MDEA/DMP).

CC	Cx	Durée (min)	A (%)
5	1,5	10	26 ± 3
5	2	5	33 ± 5
10	1,5	20	13 ± 2
10	2	10	29 ± 4

Cx : coefficient multiplicateur CC : coefficient de charge A : pourcentage d'amortissement

La tendance générale d'atténuation reste identique à celle obtenue en corps purs avec, pour CC = 5, des pourcentages d'amortissement du même ordre de grandeur et pour CC = 10, des écarts plus marqués avec une meilleure efficacité d'amortissement lorsque l'amplitude du pic est plus importante (Cx2).

L'amortissement global de charge accompli par la colonne d'adsorbant est, en première approche, systématiquement inférieur à celui réalisé en corps purs. Cependant, les résultats ne sont pas réellement comparables puisque les concentrations traitées sont plus élevées en mélange (2 + 2 $g.l^{-1}$) qu'en corps purs (2 $g.l^{-1}$). Il est toutefois à remarquer que malgré un doublement de la charge à amortir, les pourcentages d'amortissement ne sont pour leur part pas réduits par deux : sur l'ensemble des pics réalisés, un coefficient moyen de réduction d'amortissement de 1,6 est observé. La concentration seule ne constitue donc pas un paramètre clé suffisant pour le dimensionnement d'un lit fixe de lissage de charge.

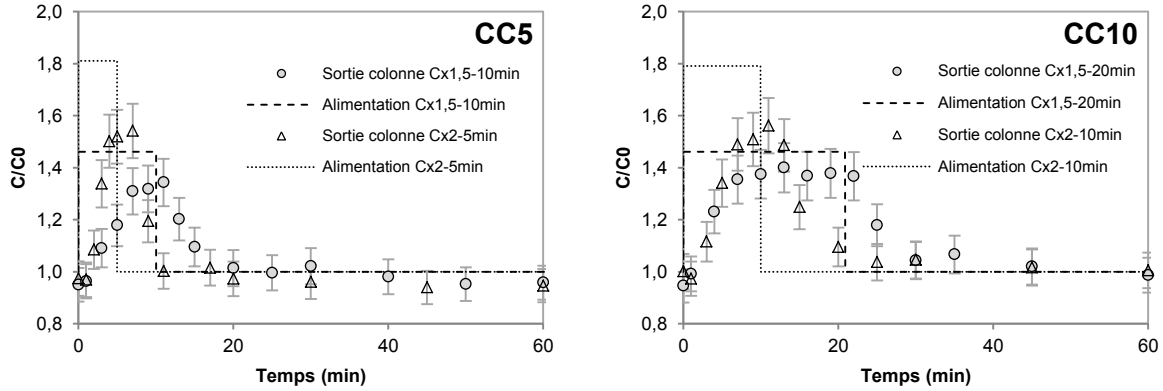


Figure 45 : Réponses globales à coefficients de charge constants de la colonne aux pics de pollution d'un mélange MDEA/DMP.

VI.2.2 Phénomènes de compétition entre les constituants d'un mélange

VI.2.2.a Capacités d'atténuation

Les réponses propres à chaque constituant dans le mélange envoyé sur la colonne de CA lors des pics de pollution sont regroupées sur la Figure 46. La détermination des concentrations en sortie de colonne étant réalisée par une combinaison de plusieurs méthodes analytiques (0 Méthodes analytiques), les incertitudes s'additionnent et se répercutent sur les résultats qui sont, par conséquent, plus dispersés que précédemment.

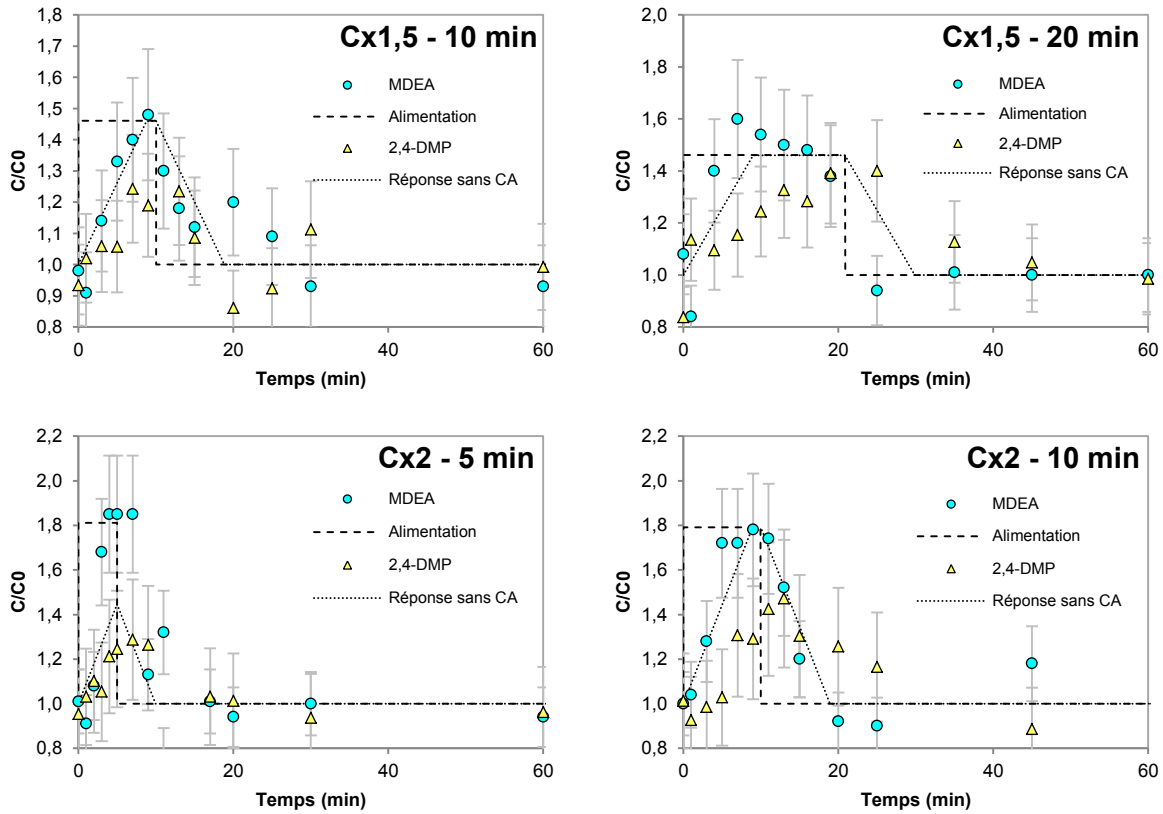


Figure 46 : Réponses de la colonne à chaque constituant du mélange (MDEA et DMP) lors de pics de pollution et courbes hydrauliques de réponse sans CA.

Comme attendu, les schémas d'atténuation entre la MDEA et le DMP au sein d'un mélange ne sont pas les mêmes. La colonne présente des réponses spécifiques à chaque constituant. Quel que soit le pic considéré, les courbes du DMP sont systématiquement en-dessous de celles de la MDEA : la capacité d'atténuation de la colonne pour le DMP est supérieure à celle pour la MDEA. Les résultats indiquent de bonnes efficacités d'atténuation du DMP avec jusqu'à 66 ± 21% pour le pic Cx2 – 5 min. Pour la MDEA, les pourcentages d'atténuation de la colonne sont très faibles, voire nuls (Tableau 28). Dans le mélange DMP/MDEA, les phénomènes compétitifs entravent l'adsorption de la MDEA (V.3.2 Compétition ente polluants). Ceci est confirmé par la coïncidence des pics de MDEA avec les courbes hydrauliques de réponse de la colonne sans CA (Figure 46).

D'autres auteurs ont également observés des capacités d'atténuation de CA variables selon le contaminant ciblé avec par exemple une atténuation plus prononcée pour le toluène que pour l'acétone (Li and Moe, 2005).

Les pourcentages d'atténuation du DMP sont plus proches et suivent la même tendance que les pourcentages déterminés sur les valeurs globales (paragraphe VI.2.1). La performance globale pour l'atténuation du mélange est fortement dépendante de la performance d'atténuation du DMP dans le mélange, ce qui est à nouveau en accord avec les résultats observés dans la partie V sur la

compétition lors des cycles d'adsorption et de désorption. L'observation d'un contrôle de la performance globale par un constituant dans un mélange a également été faite dans un mélange plus complexe de quatre constituants (Cai and Sorial, 2009).

Tableau 28 : Pourcentages d'atténuation de la colonne pour chaque constituant (MDEA et DMP) du mélange lors de pics de pollution.

Pic de pollution	*CC*	***MDEA***	***DMP***
Cx1,5 – 10 min	*5*	6 ± 1	45 ± 14
Cx1,5 – 20 min	*10*	nul	5 ± 2
Cx2 – 5 min	*5*	nul	66 ± 21
Cx2 – 10 min	*10*	nul	42 ± 13

CC : coefficient de charge

Dans le cas présent, les comportements d'amortissement de la colonne seraient différents si la MDEA était remplacée par un autre composé ou bien si un troisième composé était introduit dans le mélange (modification des phénomènes de compétition). La nature du composé, qui en corps pur n'influençait pas l'efficacité d'atténuation de la colonne de CA, constitue en mélange un paramètre important qu'il est nécessaire de prendre en compte lors de la réflexion sur la mise en place d'une colonne d'amortissement à plus grande échelle (notamment pour un couplage avec le traitement biologique).

VI.2.2.b Bilans massiques

Les calculs des masses de polluants injectés dans la colonne d'adsorbant lors du pic et de celles récupérées en sortie de colonne indiquent que les bilans massiques sont respectés (Tableau 29), avec des écarts inférieurs à 20% à chaque fois malgré une incertitude d'intégration graphique de 30% pour le DMP et de 20% pour le MDEA (cumul des méthodes analytiques).

Tableau 29 : Masses de MDEA et de DMP injectés et récupérés lors des pics de pollution en mélange.

	Cx	**1,5**		**2**	
	Durée (min)	**10**	**20**	**5**	**10**
MDEA	$m_{injectée}$ *(mg)*	20,5 ± 2,9	42,1 ± 6,0	15,3 ± 2,2	31,1 ± 4,4
	$m_{désorbée}$ *(mg)*	19,4 ± 4,1	34,5 ± 7,3	14,4 ± 3,1	31,2 ± 6,6
	Ecart (%)	5 ± 2	18 ± 6	6 ± 2	0
DMP	$m_{injectée}$ *(mg)*	19,4 ± 4,1	39,8 ± 8,4	18,9 ± 4,0	37,6 ± 7,9
	$m_{désorbée}$ *(mg)*	17,3 ± 5,4	46,9 ± 14,8	17,7 ± 5,8	35,1 ± 11,1
	Ecart (%)	11 ± 6	18 ± 9	6 ± 3	7 ± 3

Cx : coefficient multiplicateur

Le respect des bilans massiques prouve que le fait de travailler en mélange n'a pas d'impact sur une éventuelle accumulation des polluants dans la colonne pendant les pics. De même qu'en corps purs,

les capacités d'adsorption et de désorption du CA sont maintenues au cours des variations de charge, permettant leur atténuation à capacité constante.

VI.2.2.c Synthèse des résultats

L'étude des pics de pollution en corps purs a révélé des pourcentages d'atténuation de charge équivalents pour la MDEA et le DMP. D'autre part, il a été démontré dans la partie VI.2.2.a que le CA présentait une meilleure capacité d'atténuation pour le DMP que pour la MDEA lorsque ces deux composés sont présents dans un mélange. Cependant, aucune information n'a pour le moment été apportée sur les modalités de ce changement de comportement d'atténuation de la colonne entre corps purs et mélange. C'est pourquoi, les courbes des pics de pollution en corps purs ont été superposées à celles obtenues en mélange (Figure 47).

Dans le cas de la MDEA, les allures des courbes de concentrations en sortie de colonne en mélange sont différentes de celles en corps purs. Les pourcentages d'atténuation indiquent que l'amortissement de la MDEA en mélange n'est plus assuré par la colonne d'adsorbant alors qu'en corps pur, les pics de pollution sont lissés (pourcentages d'atténuation compris entre 20 et 58%). Les sites d'adsorption permettant de tamponner les fluctuations de charge de la MDEA sont disponibles en corps pur mais occupés préférentiellement par le DMP en mélange. Ainsi, le DMP est atténué en mélange : les réponses de la colonne à un pic de DMP sont identiques, que le composé soit en corps pur où présent dans un mélange et les pourcentages d'atténuation sont du même ordre de grandeur. En se basant sur les résultats d'atténuation du DMP en mélange pour des pics à charge constante, l'efficacité d'amortissement est donc, comme en corps purs, gouvernée par l'amplitude du pic (concentration) plutôt que par sa durée.

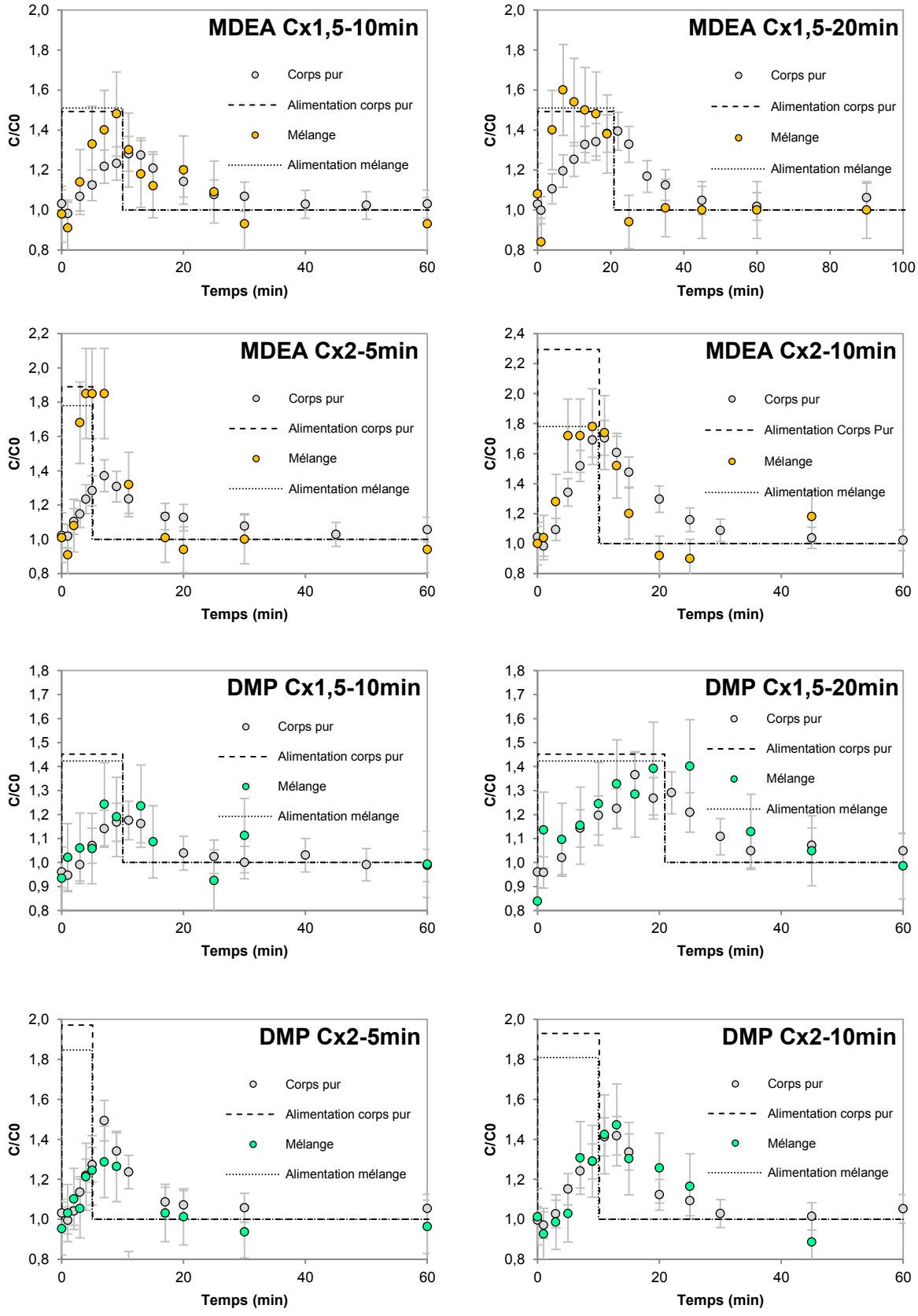


Figure 47 : Superposition des réponses de la colonne d'adsorbant à des pics de pollution de MDEA et de DMP et corps purs et en mélange.

L'existence d'effets compétitifs entre la MDEA et le DMP est encore une fois clairement mise en évidence ici du fait d'un comportement différent de la MDEA en mélange par rapport au corps pur. Un phénomène similaire a déjà été observé pour d'autres mélanges (Li and Moe, 2005).

Lors de pics de pollution en mélange, le CA présente à nouveau une sélectivité d'adsorption pour le DMP dont les variations de charge sont atténuées au détriment de la MDEA. Les bilans massiques ayant prouvés l'absence d'accumulation, il est possible de dire que l'amortissement des pics de DMP se produit sur les sites d'adsorption réversible du CA.

VII. CONCLUSIONS

A travers les essais d'adsorption et de désorption menés et présentés dans ce chapitre, l'application d'une colonne d'adsorbant pour tamponner les variations de charge d'effluents aqueux a été démontrée et ses performances quantifiées dans les intervalles d'étude pour les deux solutés, MDEA et DMP.

Lors des cycles d'adsorption et de désorption, les résultats ont prouvé que les polluants, qui s'accumulent temporairement dans la colonne de CA lors d'augmentation de la charge entrante, peuvent se désorber relativement rapidement lorsque la charge entrante revient à son niveau initial. Ainsi, la désorption des polluants est réalisée avec pour seule force motrice un gradient de concentration. Lorsque le CA est neuf, la désorption, bien qu'attestée, s'est avérée partiellement irréversible. L'influence de l'état du CA a pu alors être démontrée : les capacités d'adsorption sur CA vierge sont supérieures à celles obtenues sur CA usagé. Cette différence trouve son explication dans l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption réversible et irréversible. Pour le GAC 1240, une capacité d'adsorption parfaitement réversible a été estimée à 38% de la capacité totale d'adsorption aussi bien en corps purs qu'en mélange. Une fois les sites d'adsorption irréversible saturés, la colonne d'adsorbant a présenté une capacité d'adsorption réversible stable dans le temps. La stabilisation de la colonne requiert un nombre variable de cycles de conditionnement selon le(s) constituant(s).

L'étude des cycles d'adsorption et de désorption d'un mélange binaire de MDEA/DMP a également démontré l'existence d'effets de compétition entre les polluants. Ces effets trouvent leur origine principale dans les différences de propriétés physico-chimiques des polluants ainsi que dans les caractéristiques de surface du CA qui provoquent des interactions variables. En pratique, la compétition d'adsorption entre polluants se manifeste par des cinétiques et des capacités d'adsorption variables selon le composé. Dans un premier temps, les expériences de cinétiques, d'isothermes et de cycles d'adsorption et de désorption en corps purs ont révélé une capacité d'adsorption systématiquement supérieure du CA pour le DMP que pour la MDEA avec notamment des valeurs quatre à cinq fois plus grandes pour le composé phénolique. Dans un second temps, cette adsorption préférentielle s'est exprimée, lors de l'étude de l'adsorption d'un mélange DMP/MDEA, par une

sélectivité plus grande du CA pour le DMP : les capacités d'adsorption obtenues pour le DMP en corps pur ont été maintenues en mélange au détriment de celles pour la MDEA. En conséquence, les performances globales d'adsorption et d'atténuation de charge lors de pics de pollution se sont vues gouvernées par celles du DMP, confirmant les effets de compétition précédemment cités entre le DMP et la MDEA. Ce phénomène a révélé l'importance de la sélectivité dans la compréhension des phénomènes d'adsorption en mélange et la détermination, au sein du mélange, du composé "directeur" qui contrôle les performances d'atténuation globale.

Le CA manifeste une plus grande sélectivité pour le composé possédant les capacités d'adsorption les plus importantes. Ainsi, ces données expérimentales obtenues en corps purs pourraient être utilisées pour prédire quel composé sera mieux atténué que les autres lors d'un pic de pollution en mélange.

Outre la nature des polluants et les effets de compétition entre eux, les performances d'atténuation d'une colonne de CA sont également conditionnées par les paramètres opératoires. Les essais d'atténuation de pics de pollution ont montré que la charge du pic influe sur l'allure de la réponse de la colonne (amplitude et étalement du pic atténué en sortie de colonne). A débit constant, différents couplages concentration-durée de pic peuvent fournir une charge équivalente à amortir. Ainsi, il semblerait qu'à charge constante, les performances d'atténuation de la colonne de GAC 1240 soient plutôt dépendantes de l'amplitude du pic que de sa durée. Cette observation est cependant conditionnée par des intervalles de temps entre pics suffisamment importants pour permettre un retour à l'équilibre de la concentration en sortie de colonne et une désorption totale des polluants accumulés pendant le pic. Dans des circonstances où les pics s'enchaîneraient plus rapidement, la durée des phases de désorption jouerait très certainement un rôle important d'autant plus que les réponses de colonnes aux pics de pollution ont présenté des étalements et des temps de retour à l'équilibre variables selon le pic.

Les données expérimentales sur les essais en corps purs ont pu être modélisées de manière satisfaisante en combinant le modèle LDF et les isothermes de Freundlich. L'identification paramétrique, effectuée sur le premier cycle d'adsorption/désorption a conduit à une bonne simulation des comportements pour les cycles suivants. Les réponses du la colonne de CA aux pics de MDEA ont également été bien représentées. Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir de résultats convenables pour les pics de DMP. Il semblerait donc qu'il faille intégrer un autre phénomène, non identifié, au modèle pour permettre une simulation correcte des pics de DMP sur lit fixe de CA.

Ainsi, la faculté d'une colonne de CA à adsorber et à désorber des polluants en phase aqueuse a été démontrée. Les résultats ont permis de confirmer la capacité du lit de CA à agir comme un système passif d'amortissement de charge. Les performances d'atténuation globales et spécifiques obtenues lors des essais sont encourageantes et confirment le potentiel d'une colonne d'adsorbant à lisser les variations de charge en amont d'un procédé de traitement sensible.

Chapitre 3 :

Couplage adsorption/désorption et traitement biologique

I. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'intérêt de la mise en place d'un couplage adsorption/désorption et oxydation biologique dans un contexte de variations soudaines de concentrations en micropolluants en entrée de traitement.

Pour cela, l'étude se divise en deux parties. Dans un premier temps, les impacts d'une modification des concentrations en micropolluants sur le traitement biologique seront qualifiés en réalisant un incrément de concentration temporaire (dénommé "pic" par la suite) sur un pilote de biodégradation. Dans un second temps, le pilote sera couplé à une colonne de charbon actif, placée en amont, et sera soumis à une perturbation équivalente. La réponse du procédé couplé à ce pic sera analysée et comparée aux résultats obtenus pour le procédé seul.

Ainsi, ce chapitre vise à :

- Evaluer la perturbation engendrée par des pics de concentration en micropolluants en entrée d'un réacteur biologique en terme de dysfonctionnements et de perte de la qualité de l'effluent en sortie de traitement;
- Apprécier le couplage d'une colonne d'adsorbant à l'épuration biologique pour le traitement d'effluents aqueux en limitant l'impact toxique sur la biomasse pour améliorer la qualité du traitement et respecter les normes de rejet.

Plusieurs paramètres seront suivis au cours de cette étude : des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel, les rendements épuratoires globaux et plus spécifiquement, l'abattement sur les micropolluants prioritaires, et enfin, le suivi de la biomasse et de son activité respiratoire.

De plus, des observations microscopiques seront réalisées afin d'identifier les microorganismes présents dans les boues biologiques et d'étudier, le cas échéant, l'apparition de bactéries filamenteuses.

Avant de passer à la présentation des résultats, ce chapitre comprend une présentation de la méthode analytique développée pour l'analyse des micropolluants. Les caractérisations du pilote, telles que la distribution des temps de séjour et des tests "à blanc" seront aussi décrites et un bilan sur le foisonnement filamenteux (causes, identification et traitement) sera proposé.

II. MATERIEL ET METHODES

II.1 Effluent synthétique

II.1.1 Réglementation et sélection des polluants

Pour cette partie de l'étude, il a été choisi de travailler avec des substances classiquement rencontrées dans les effluents en sortie de raffineries (Barthe et al., 2015). Ainsi, des composés issus des principales familles de polluants présents dans les ERI ont été sélectionnés et sont présentés avec leurs propriétés physico-chimiques dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Propriétés physico-chimiques des composés sélectionnés pour l'effluent synthétique.
([a] Substance prioritaire, [b] Substance prioritaire dangereuse)

	Formule	*Famille*	*M (g.mol^{-1})*	*T_e (°C)*	*logK_{ow}*	*Solubilité (mg.l^{-1})*	*Pression de vapeur (kPa)*
Toluène	C_7H_8	BTEX	92,1	110,6	2,69	524	2900
4-Octylphénol[a]	$C_{14}H_{22}O$	Alkylphénol	206,3	280-302	4,12	12,6	$4{,}7.10^{-6}$
4-Nonylphénol[a,b]	$C_{15}H_{24}O$	Alkylphénol	220,3	293-297	5,76	7	$4{,}55.10^{-6}$
Phénanthrène[a,b]	$C_{14}H_{10}$	HAP	178,2	340	4,57	1,21	20.10^{-6}
Pyrène[a,b]	$C_{16}H_{10}$	HAP	202,2	390	4,88	0,135	$0{,}9.10^{-6}$
Benzo(a)pyrène[a,b]	$C_{20}H_{12}$	HAP	252,3	475	5,97	0,00038	$0{,}73.10^{-9}$
Diéthanolamine	$C_4H_{11}O_2N$	Ethanolamine	105,1	269	-2,18	-	-
Méthyldiéthanolamine	$C_5H_{13}O_2N$	Ethanolamine	119,2	246	-1,08	-	-
Triéthylèneglycol	$C_6H_{14}O_4$	Ethylène glycol	150,2	285	-1,98	-	-

T_e : Température d'ébullition (°C)

Parmi les composés retenus pour l'étude, cinq sont inscrits sur la liste des 45 substances prioritaires ([a] - Tableau 30) de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et quatre sont identifiés comme substances dangereuses prioritaires ([b] - Tableau 30).

Plus spécifiquement, les rejets de toluène sont réglementés par les arrêtés du 02/02/98 et du 14/01/11. Le toluène est considéré par ces textes comme une substance nocive pour l'environnement. La norme la plus stricte définit une qualité des eaux pour le toluène à 50 µg.l^{-1}. Le Tableau 31 résume les normes de qualités environnementales (NQE) émises par la DCE concernant les autres substances de l'effluent synthétique.

Tableau 31: Réglementation de la Directive Cadre sur l'Eau sur les substances prioritaires présentes dans l'effluent (NC : donnée non communiquée).

	NQE Moyenne Annuelle (µg.l^{-1})		NQE Concentration Maximale Admissible (µg.l^{-1})	
	Eaux de surface intérieures	*Autres eaux de surface*	*Eaux de surface intérieures*	*Autres eaux de surface*
Nonylphénol	0,3	0,3	2,0	2,0
Octylphénol	0,1	0,01	NC	NC
HAP	NC	NC	NC	NC
Benzo(a)pyrène	$1,7.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$	0,27	0,27

Le rapport de la Commission Européenne sur les meilleures techniques disponibles (MTD) énonce les objectifs à atteindre dans l'effluent en sortie de station d'épuration. Ces concentrations sont présentées dans le

Tableau 32.

Tableau 32 : Limites sur les paramètres d'eau recommandées par la Commission Européenne en sortie de station d'épuration (Commission Européenne, 2003b).

Paramètres	*Concentration (mg.l^{-1}) (en moyenne mensuelle)*
Teneur totale en hydrocarbures	0,05 - 1,5
Demande biochimique en oxygène (pendant 5 jours à 20°C)	2 - 20
Demande chimique en oxygène (2 heures)	30 - 125
Azote ammoniacal (en tant que N)	0,25 - 10
Azote total	1,5 - 25
Matières solides en suspension	2 - 50
Métaux totaux (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Zn)	< 0,1 - 4

II.1.2 Composition de l'effluent synthétique

La mise en œuvre du traitement biologique est réalisée à partir d'un effluent synthétique. Cette solution a été préférée à un effluent réel pour préserver une stabilité de la solution entrante, nécessaire aux objectifs de l'étude par ailleurs (pics de pollution en composés ciblés). La composition de ce dernier a été définie de manière à être représentative des eaux usées en sortie de raffineries; elle est présentée dans le Tableau 33.

Parmi les composants de l'effluent synthétique, une distinction est faite entre ceux participant à la DCO facilement biodégradable et ceux contribuant à la DCO difficilement biodégradable. La DCO facilement biodégradable est constituée des alcools (méthanol et éthanol) et de l'acétate de sodium. En revanche, la DCO difficilement biodégradable contient l'ensemble des micropolluants : toluène,

alkylphénols (octyl- et nonylphénol), HAP (phénanthrène, pyrène et benzo(a)pyrène), éthanolamines (méthyldiéthanolamine et diéthanolamine) et triéthylène glycol (TEG).

Les micropolluants étant non seulement présents à des concentrations très faibles mais également très peu solubles en milieu aqueux, l'alimentation du pilote en effluent synthétique est divisée en deux :

- l'acétate de sodium, l'azote (chlorure d'ammonium) et le phosphore (phosphate de potassium) sont regroupés dans une solution dite "nutritive";
- les micropolluants sont injectés séparément à l'aide d'un pousse-seringue, qui présente l'avantage d'être hermétique (limitation des pertes de COV par volatilisation) et de fonctionner à très faible débit afin de satisfaire les objectifs de concentrations dans l'effluent synthétique. Le méthanol et l'éthanol sont également placés dans le pousse-seringue puisqu'ils sont utilisés comme solvants pour solubiliser les micropolluants en phase apolaire à des concentrations supérieures à leur solubilité aqueuse. De plus, cette mise en œuvre permet de limiter la manipulation des polluants, parfois dangereux.

En fonctionnement "normal" et pendant les périodes d'acclimatation de la biomasse, le pilote est alimenté par l'effluent synthétique à "concentration initiale C_0" (première colonne du Tableau 33). Dans ces conditions, la DCO totale est d'environ 1000 $mg.l^{-1}$ dont 94,4% facilement biodégradables et 5,6% difficilement biodégradables. Lorsqu'un pic de concentration est simulé sur le pilote, seules les concentrations en micropolluants sont multipliées (en respect avec les solubilités aqueuses de l'ensemble des micropolluants, deuxième colonne du Tableau 33) pour ne pas modifier les paramètres biologiques, la charge en particulier. La DCO globale varie donc peu et passe en théorie à 1132,9 $mg.l^{-1}$ dont 83,6% de DCO facilement biodégradable et 16,4% de DCO difficilement biodégradable.

Le choix des concentrations en micropolluants lors du pic de pollution pendant une période de 48h s'est fait de manière à être représentatif des variations de concentrations rencontrées dans l'industrie pétrolière et selon les exigences de l'industriel.

Tableau 33 : Composition de l'effluent synthétique (* polluants dont l'alimentation est faite par pousse-seringue, ** solution nutritive alimentée par pompe Micropulse®).

	Solution initiale C_0				**Alimentation lors des pics (C_0 x 4)**			
Composant	C ($mg.l^{-1}$)	C (mg $DCO.l^{-1}$)	% DCO	% COT	C ($mg.l^{-1}$)	C (mg $DCO.l^{-1}$)	% DCO	% COT
*Toluène**	7	22	2,10	2,08	22,2	69,5	6,13	5,88
*Octylphénol **	0,3	0,9	0,09	0,08	1,0	2,8	0,25	0,24
*Nonylphénol**	0,15	0,4	0,05	0,04	0,5	1,4	0,13	0,12
*Phénanthrène**	0,3	0,9	0,09	0,09	1,0	2,8	0,25	0,27
*Pyrène **	0,03	0,1	0,01	0,01	0,1	0,3	0,03	0,03
*Benzo(a)pyrène **	0,0001	0,0002	0,00	0,00	0,0003	0,0006	0,00	0,00
*Diéthanolamine **	4,4	6,6	0,66	0,66	14,4	21,9	1,93	1,91
*Méthyldiéthanolamine**	4,4	7,6	0,76	0,72	14,4	25,2	2,22	2,11
*Triéthylène Glycol **	11,7	18,6	1,86	1,93	38,4	61,5	5,43	5,35
*Méthanol**	147	220,5	22,0	18,0	147	220,5	19,5	16,0
*Ethanol **	147	305,8	30,5	25,0	147	305,8	27,0	22,2
*Acétate de sodium***	540	421,2	42,0	51,5	540	421,2	37,18	45,9
*Azote***	50	-	-		50	-	-	-
*Phosphore***	50	-	-		50	-	-	-
DCO Totale		**1003,7**				**1132,9**		
DCO/COT difficilement biodégradable		**56,2**	**5,6**	**5,5**		**185,4**	**16,4**	**15,9**
DCO/COT facilement biodégradable		**947,5**	**94,4**	**94,5**		**947,5**	**83,6**	**84,1**

C : concentration

II.2 Pilote expérimental

II.2.1 Description

L'étude porte sur un procédé dit "classique" de traitement des eaux usées. Un pilote de laboratoire a spécialement été conçu pour la réalisation de l'étude (Figure 48).

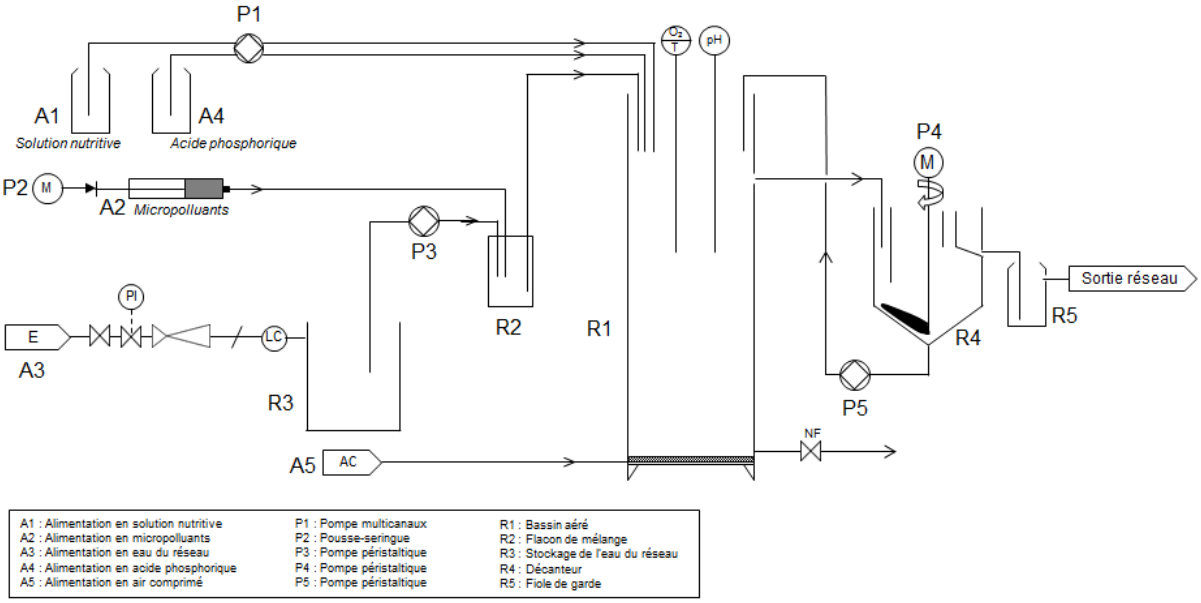


Figure 48 : Schéma de principe du pilote de biodégradation..

Un bassin aéré de 30 l (R1) contenant des boues activées est alimenté en continu par l'effluent synthétique à traiter. L'alimentation est divisée deux parties : la solution nutritive (A1) d'un côté et les micropolluants (A2) de l'autre (composition dans la section précédente II.1.2).

Depuis le bassin aéré, les boues activées sont transférées par surverse dans un décanteur cylindro-conique en verre de 6,6 l (R4) où une séparation liquide/solide entre l'eau traitée et les boues est effectuée par décantation gravitaire. Cette séparation est facilitée par la présence d'un racleur en inox (2,4 rpm – P4). Les boues en fond de décanteur sont recirculées vers le bassin aéré à un débit de 7,3 $l.h^{-1}$ (pompe Masterflex® - P5) alors que l'eau épurée est évacuée par surverse en sortie de décanteur. Une fiole de garde (R5) est placée entre la sortie du décanteur et le réseau afin de piéger les éventuelles boues entraînées en sortie. Une vanne de vidange, placée en bas du bassin aéré permet le soutirage quotidien des boues biologiques. Le prélèvement des boues est effectué dans le bassin aéré plutôt que sur la recirculation du décanteur au bassin aéré par commodité : il facilite la réalisation des purges quotidiennes puisque la concentration en boues soutirées est alors égale à la concentration en boues dans le bassin aéré (discuté ci-après, paragraphe II.2.1.b).

Les prélèvements des échantillons aqueux sont effectués en entrée de bassin aéré et dans la surverse du décanteur (point de sortie).

II.2.1.a Alimentations

Nutriments

La solution nutritive (carbone, azote et phosphore – A1) est stockée dans un flacon en verre et envoyée directement dans le bassin aéré par une pompe multicanaux Minipulse Gilson® (P1) (débit = 4,5 ml.h^{-1}).

Micropolluants

La solution contenant les micropolluants est stockée dans une seringue en inox hermétique (A2) et injectée à l'aide d'un pousse-seringue (Harvard Apparatus® PHD2000 – P2) à un débit de 0,5 ml.h^{-1} dans un flacon de mélange (R2) fermé et agité de 500 ml où arrive également l'eau du réseau (A3). Afin de limiter les variations de débits conséquents aux variations de pression sur le réseau, un bassin de stockage (10 l) d'eau est placé et rempli automatiquement à l'aide d'un système "chasse d'eau" (R3). L'eau est ensuite envoyée à un débit de 1,25 l.h^{-1} à l'aide d'une pompe péristaltique Masterflex® (modèle 7553-79) (P3) dans le flacon de mélange.

Les solutions d'alimentation sont renouvelées 1 fois par semaine pour la solution nutritive et le pousse-seringue contenant les micropolluants concentrés est rechargé tous les 4 jours.

pH

La pompe multicanaux P1 assure également l'alimentation du bassin aéré en acide phosphorique (A4), permettant un maintien du pH du milieu réactionnel entre 6,8 et 7,6.

Oxygène

Le réacteur biologique est aéré par insufflation d'air comprimé (AC – A5). L'air est dispersé en fines bulles en bas de réacteur grâce à une membrane percée (Flygt®). L'aération est séquentielle de manière à maintenir une concentration d'oxygène dissous supérieure à 4 mg.l^{-1}. Cette insufflation permet à la fois d'apporter l'oxygène requis à la biomasse pour la biodégradation mais également de mélanger et d'homogénéiser le milieu réactionnel.

II.2.1.b Suivi des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel

Deux sondes à oxygène, placées dans le bassin aéré et reliées à un boitier d'acquisition Mettler Toledo® permettent un suivi en continu de la concentration en oxygène dissous, de la température et du pH.

II.2.1 Paramètres de fonctionnement

L'âge de boues ($\mathcal{A}$), qui représente le temps de séjour des boues dans le bassin d'aération, correspond au rapport entre la quantité de boues présentes dans le bassin d'aération sur la quantité de boues en excès, à soutirer quotidiennement (Equation 21).

$$\mathcal{A} = \frac{V_{BA}.[MES]_{BA}}{Q_{purge}.[MES]_{purge}} \qquad \text{Equation 21}$$

L'âge de boues a été fixé dans cette étude à 15 jours de manière à correspondre aux valeurs rencontrées sur les stations de traitement d'effluents pétroliers ($\mathcal{A}$ = 10 à 20 jours).

La charge massique (C_m) est définie comme étant le rapport entre la pollution journalière entrante sur la quantité de boues présentes dans le bassin d'aération. Dans le cas présent, la charge massique du pilote est de 0,24 g DCO.g $MES^{-1}.j^{-1}$. Le réacteur biologique fonctionne donc à faible charge, ce qui est le cas classique des stations d'épuration pétrolières (C_m = 0,2 - 0,4 g DCO.g $MES^{-1}.j^{-1}$) (Lesage, 2009).

Le Tableau 34 regroupe les conditions opératoires et les paramètres de fonctionnement du pilote de biodégradation.

Tableau 34 : Résumé des conditions de fonctionnement du pilote de biodégradation.

Débit d'alimentation	30 $l.j^{-1}$
Volume du bassin aéré	30 l
Volume du décanteur	6,6 l
Temps de séjour hydraulique (TSH)	28,6 j
Age de boues	15 j
Charge massique	0,24 g DCO.g $MES^{-1}.j^{-1}$
Concentration en Oxygène dissous	> 4 $mg.l^{-1}$

II.3 Biomasse

II.3.1 Origine

Le pilote est démarré par ensemencement avec de la boue activée. Elle provient de la station d'épuration de Nailloux (région Toulousaine, bioréacteur à membranes). Traitant des effluents urbains, la biomasse n'est pas conditionnée pour l'élimination biologique de micropolluants tels que les HAP. Ainsi une période d'acclimatation de la biomasse à l'effluent synthétique précédemment défini doit être respectée avant d'envisager de commencer une quelconque étude.

II.3.2 Observation microscopique

L'examen au microscope des boues permet d'observer la structure des flocs existants et la microfaune en présence. L'identification des microorganismes apporte des indications sur l'âge de la culture (Védry, 1987), la densité et la diversité de population.

Des boues biologiques acclimatées à l'effluent synthétique ont été prélevées après 4 âges de boues. Elles ont ensuite directement été observées au microscope électronique (Malvern®) et certains individus présents dans les flocs bactériens ont pu être identifiés (Figure 49).

Sur la vue d'ensemble du floc (A) il est possible d'observer les flocs parmi lesquels divers protozoaires et métazoaires caractéristiques des boues activées sont reconnaissables. Il est notamment possible de citer :

- *Zoothamnium pygmaeum* (B) ; cellules ciliées formant des bouquets, caractérisées par la présence de plusieurs individus par pédoncule et un corps en forme de cloche. Ces individus sont un indicateur de faible charge, présents sur des installations aux conditions de fonctionnements stables et d'une bonne capacité épuratrice au niveau de la pollution carbonée. Ils sont généralement présents dans des milieux sous aération permanente où l'effluent traité est de bonne à très bonne qualité.
- Des rotifères, de la sous classe *Digononta* (C), qui possèdent une taille comprise entre 100 et 250 µm et un corps télescopique. Ces individus, très fréquents dans les boues activées sont présents dans des boues de faible charge et d'âge élevé (15 jours minimum), quel que soit le degré de traitement de l'installation. Les rotifères représentent le plus grand groupe de métazoaires rencontrés dans les boues activées.
- Des nématodes (D), présents en plus faible quantité dans tous les types d'installation quel que soit le taux de charge, ce sont des métazoaires de taille variable mais supérieure à 150 µm. Ces vers dont l'extrémité postérieure est très effilée sont très souples et relativement mobiles. Assez résistants à la sous-aération du milieu, ils sont rencontrés dans les boues d'aération prolongée.
- *Opercularia* (E), un autre genre de cellule ciliée, dont les individus ont une longueur de 40 à 120 µm. Ils possèdent une couronne de cils très étroite, un macronucléus en forme de "C" et un pédoncule épais non rétractile. Cet embranchement est présent sur des installations aux charges élevées ou traitant des effluents difficilement biodégradables (effluents industriels).

Cette description des individus présents dans la biomasse épuratrice, bien que non exhaustive, permet néanmoins de constater la richesse et la diversité de la microfaune. La présence de cellules ciliées fixées et de métazoaires témoigne d'un âge de boue élevé (ici 15 jours) et d'une aération prolongée du milieu (Canler, 1999). Ces constatations sont en accord avec l'âge de boues fixé et la faible charge massique de travail du pilote de biodégradation (0,24 g DCO.g $MES^{-1}.j^{-1}$). Les différents

individus identifiés dans les boues aérées laissent présager une bonne qualité de traitement pour les essais à venir.

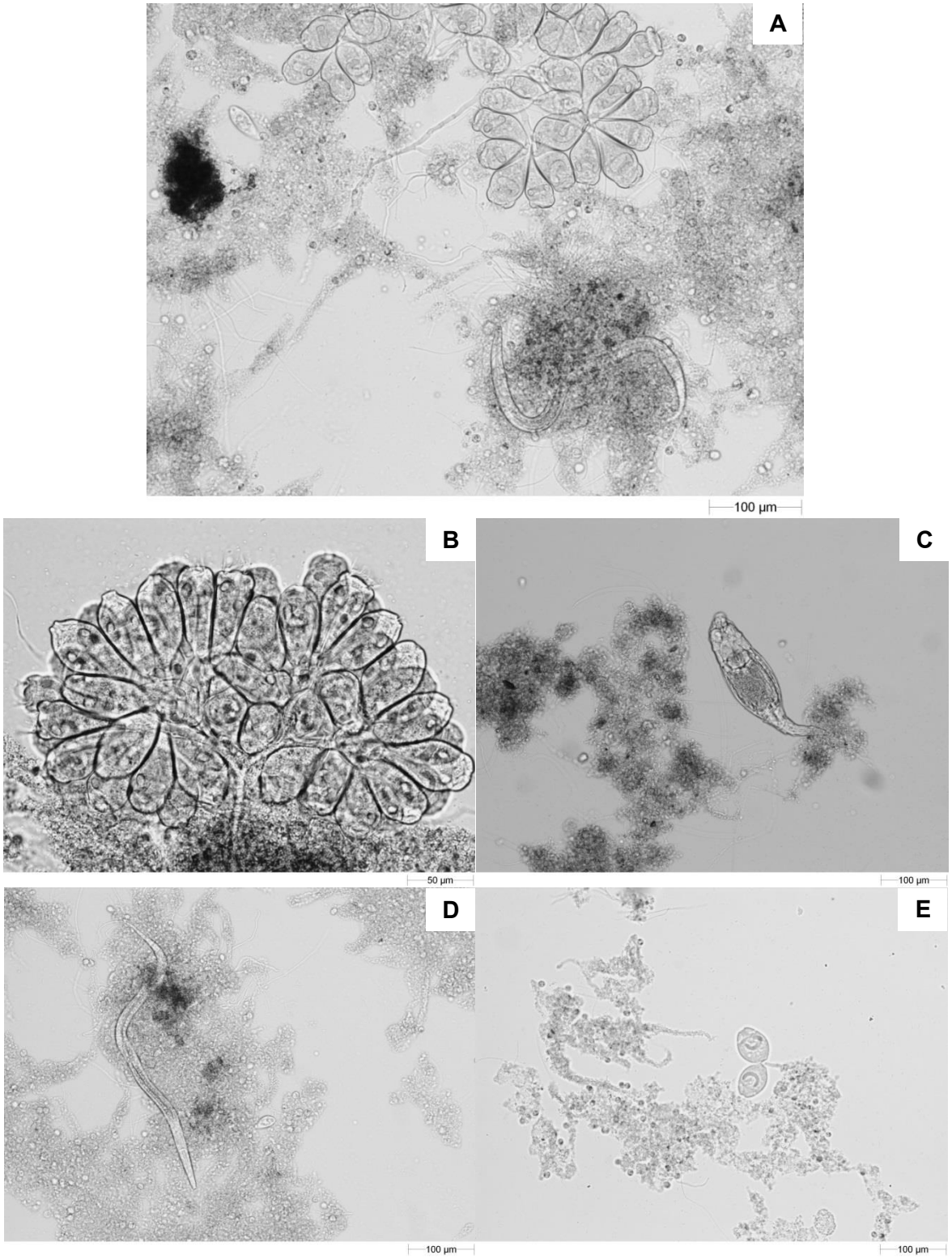


Figure 49 : Observation au microscope électronique de boues biologiques et exemples de bactéries présentes au sein d'un floc bactérien : (A) vue d'ensemble d'un floc bactérien, (B) bouquet de vorticelles, (C) rotifère, (D) nématode et (E) *Opercularia*.

II.4 Méthodes analytiques

II.4.1 Analyse des performances épuratoires

Afin de déterminer les performances épuratoires du pilote, l'effluent en entrée et en sortie de pilote est analysé par différentes méthodes de caractérisation détaillées en Annexe 7 :

- Analyse globale de la pollution carbonée : mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) et du carbone organique total (COT);
- Analyse de la pollution azotée : mesure de l'azote total (NT) et de l'azote ammoniacal (NH_4^+);
- Analyse des micropolluants.

Les méthodes utilisées pour ces analyses sont regroupées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Méthodes d'analyse des performances épuratoires du pilote de biodégradation.

Analyse	**Méthode/appareil utilisé(e)**
Carbone organique total	SHIMADZU TOC-LCSN
Demande chimique en oxygène	EPA410.4
Azote total	Hach Lange 10072 – Digestion au Persulfate
Azote ammoniacal	Hach Lange 10023 - Salicylate
Quantification des micropolluants	SPME-GC/MS (Trace GC/Polaris Q) : méthode développée pour l'étude (partie III de ce chapitre)

II.4.2 Suivi de la biomasse

II.4.2.a Matières en suspension

Les matières en suspension (MES) désignent l'ensemble des matières insolubles présentes dans le pilote biologique. Elles constituent un indicateur de la quantité de biomasse présente au sein du réacteur et plus particulièrement du bassin aéré.

La mesure est effectuée selon le protocole suivant : un volume de 50 ml de boues extraites du bassin d'aération est placé dans une coupelle préalablement pesée, puis séché à l'étuve à 105°C. Au bout de 24 h, la coupelle est à nouveau pesée et la concentration en MES est déduite par différence.

II.4.2.b Indice de boues

L'indice de boues, également appelé indice de Mohlman, est utilisé pour apprécier l'aptitude d'une boue à décanter. Cet indice représente le volume occupé par gramme de boue extraite du bassin aéré après 30 min de décantation statique dans une éprouvette d'un litre. Il est noté IB et est défini comme étant le rapport entre le volume décanté en 30 min (VD_{30}) divisé par la masse de biomasse (m_{ep}) contenue dans l'éprouvette (Equation 22).

$$IB = \frac{VD_{30}}{m_{ep}} \qquad \text{Equation 22}$$

Les indices compris entre 80 et 180 ml.g^{-1} correspondent à des boues qui sédimentent facilement : dans ces conditions, la séparation liquide/solide est optimale dans le décanteur. En revanche, les boues décantant difficilement ont des indices élevés (> 200 ml.g^{-1}) et les indices faibles (< 50 ml.g^{-1}) témoignent de boues dont les flocs ne sont pas assez concentrés. Ces indices correspondent à des développements importants de filaments dans les boues. Ce paramètre constitue un outil à la fois simple et au résultat rapide pour le suivi de l'évolution de la qualité des boues ainsi que pour la mise en évidence d'un foisonnement biologique.

A titre d'information, l'indice de boues moyen observé sur le parc français des stations d'épuration, en aération prolongée est de 150 ml.g^{-1} hors stations soumises à des crises aiguës de foisonnement (Groupement d'intérêt scientifique BIOSTEP and Canler, 2005).

II.4.2.c Respirométrie

La respirométrie est une technique classique qui permet d'estimer l'activité de la biomasse grâce à un suivi en continu de la consommation d'oxygène par les microorganismes. Elle est généralement utilisée pour observer les effets de substances toxiques sur les processus d'oxydation (Volskay Jr. and Grady Jr, 1990). L'activité respiratoire, exprimée par r_{O2}, correspond à la consommation horaire d'oxygène par litre de milieu réactionnel.

Trois types de respirations sont à distinguer :

- La respiration endogène : mesurée en absence de matière nutritive, elle correspond à la consommation d'oxygène minimale, permettant un maintien en vie des bactéries hétérotrophes et autotrophes;
- La respiration exogène des hétérotrophes : représentant la consommation d'oxygène des hétérotrophes en présence de substrat carboné organique;
- La respiration exogène des autotrophes : elle est liée à la consommation d'oxygène pour la transformation de l'azote ammoniacal en nitrites puis en nitrates.

Principe de la mesure par séquençage automatique de l'aération

Appareillage

Afin d'effectuer la mesure, un volume de 1,5 l de boues extraites du bassin aéré est introduit dans la cellule du respiromètre, placée dans un bain thermostaté et agitée. L'aération est séquencée entre un seuil haut (4 $mg.l^{-1}$) et un seuil bas (3 $mg.l^{-1}$) par contrôle de la concentration en oxygène dissous. Les points servant à la mesure de la vitesse de consommation d'oxygène sont pris ente le seuil haut et le seuil bas, en absence d'insufflation d'air. La cellule est connectée à un logiciel piloté sur ordinateur *via* un boitier d'acquisition. Le schéma de principe du respiromètre est présenté sur la Figure 50.

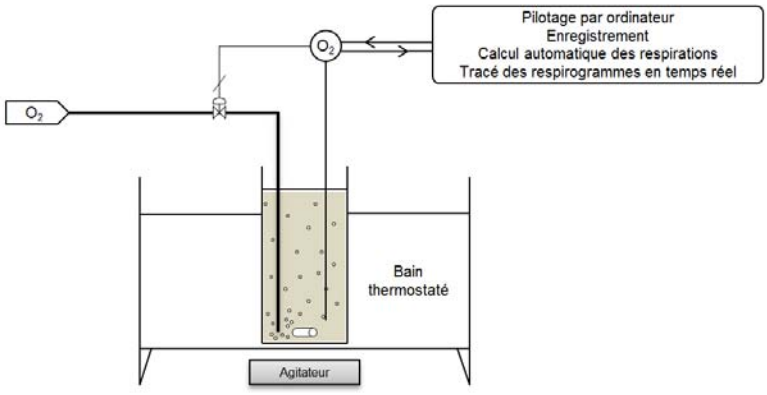


Figure 50 : Schéma de principe du respiromètre.

Protocole de mesure

Le protocole suivi pour la réalisation d'une respirométrie est explicité sur le respirogramme de la Figure 51. Neuf étapes se succèdent :

1. Dégradation du substrat résiduel de la boue;
2. Phase de respiration endogène globale (autotrophe et hétérotrophe);
3. Injection de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans la cellule du respiromètre;
4. Augmentation de la respiration exogène des autotrophes : la pente entre les points 4 et 5 permet de déterminer la vitesse maximale de respiration exogène des autotrophes;
5. Retour à la respiration endogène globale;
6. Ajout d'un inhibiteur des autotrophes (Allylthiourée - ATU) : la respiration endogène des hétérotrophes est mesurée entre le point 6 et 7;
7. Ajout d'acétate;
8. Augmentation de la respiration exogène des hétérotrophes : la pente entre les points 8 et 9 permet d'accéder à la vitesse maximale de respiration exogène des hétérotrophes;
9. Respiration endogène des hétérotrophes.

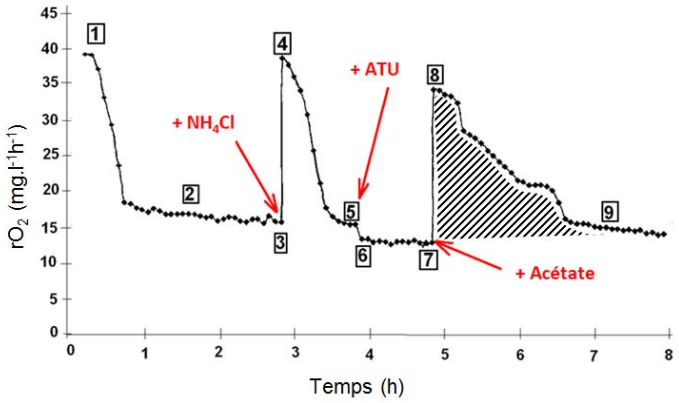


Figure 51 : Respirogramme et protocole d'obtention.

Exploitation des résultats

Lors de la dégradation aérobie, la consommation en substrat correspond à une variation de la DCO qui est égale à la quantité d'oxygène consommée lors de l'oxydation (DO) ajoutée à la production de DCO sous forme de biomasse (DCO_x). En faisant l'hypothèse d'une consommation totale de la DCO apportée, il est possible d'écrire :

$$\Delta DCO = DO + DCO_x \qquad \text{Equation 23}$$

or

$$Y_H = \frac{DCO_x}{\Delta DCO} \qquad \text{Equation 24}$$

A partir des respirogrammes obtenus, il est possible de déterminer la demande en oxygène (DO) (aire hachurée sur la Figure 51) qui correspond à la quantité d'oxygène requise pour l'oxydation de la DCO par la biomasse. Le terme ΔDCO étant connu par la quantité d'acétate de sodium ajoutée au milieu, en réarrangeant les deux équations précédentes, l'expression du rendement de conversion devient alors :

$$Y_H = 1 - \frac{DO}{\Delta DCO} \qquad \text{Equation 25}$$

III. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ANALYSE DES MICROPOLLUANTS

Les composés ciblés pour l'étude sont des micropolluants, nécessitant d'être dosés à l'état de traces. En effet, les limites de rejet fixées par les standards de qualité environnementales (EQS) pour les substances prioritaires et dangereuses prioritaires étudiées nécessitent l'utilisation d'une méthode analytique ayant des limites de quantification de l'ordre du microgramme par litre voire moins.

Grâce à une collaboration avec le CRITT Génie des Procédés (Toulouse), une méthode d'analyse en SPME-GC/MS (Trace GC; Polaris Q) a été développée pour le dosage du phénanthrène, du pyrène, de l'octylphénol et du nonylphénol.

Un échantillon de 10 ml est introduit dans un flacon en verre de 20 ml contenant 3 g de sel (NaCl) afin de favoriser le passage des micropolluants de la phase liquide à la phase gaz lors de l'extraction. Le flacon est fermé à l'aide d'un bouchon muni d'un septum en PTFE. L'extraction se fait sous agitation et à l'aide d'une fibre PDMS/DVB (Supelco) dans l'espace tête du flacon : le temps d'extraction est optimisé à 60 min et la température à 60°C. La fibre est ensuite désorbée dans l'injecteur du chromatographe à 260°C pendant 10 min. La séparation est effectuée par une colonne ZB-5-MS (longueur = 30 m; diamètre = 0,25 mm; épaisseur de film = 0,25 µm) et un programme de température du four débutant à 40°C (maintenu pendant 3 min) et augmentant de 20°C/min jusqu'à 80°C, puis de 3°C/min jusqu'à 110°C et enfin de 6°C/min jusqu'à 300°C avec un maintien à cette température finale pendant 10 min (Figure 52).

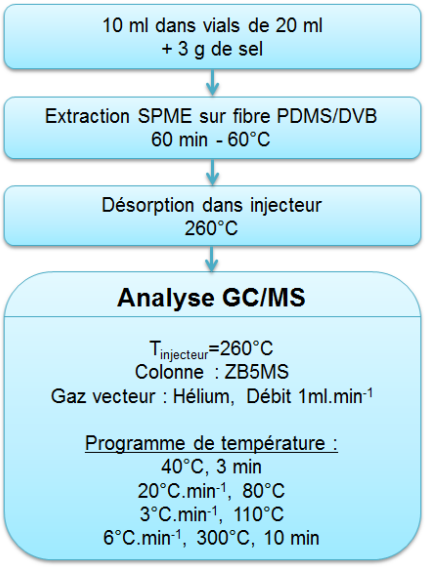


Figure 52 : Synthèse de la méthode d'analyse par SPME-GC/MS.

Les composés sont quantifiés par comparaison entre l'aire de l'ion moléculaire ciblé et celle d'un standard interne, variant selon la famille du composé :

- le fluorène pour les HAP : phénanthrène (Phe) et pyrène (Pyr);
- l'éthylphénol pour les alkylphénols : nonylphénol (NP) et octylphénol (OP).

Les courbes de calibration sont générées pour chaque composé avec cinq concentrations différentes (comprises entre 0,1 et 10 µg.l^{-1}) (Annexe 9). Les réponses obtenues sont linéaires ($r^2 > 0,99$) dans la gamme établie. De plus, pour chaque séquence d'analyse, un standard de contrôle à 1 µg.l^{-1} est inséré de manière à confirmer la validité de la courbe de calibration au cours du temps. Les limites de quantification établies sont présentées dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Limites de quantification établies par la méthode d'analyse par SPME-GC/MS développée et incertitudes de mesure.

Composé	*Limite de quantification (µg.l^{-1})*	*Incertitude absolue (µg.l^{-1})*	*Incertitude relative (%)*
Phénanthrène	0,0860	0,0052	6
Pyrène	0,0092	0,0055	6
Octylphénol	0,4400	0,0264	6
Nonylphénol	0,0930	0,0056	6

Les concentrations en nonylphénol et en octylphénol n'ont pas pu être suivies tout au long des expérimentations sur l'étude du pilote de biodégradation à cause de pannes de fonctionnement de l'appareil analytique à répétition qui ont entraînées une perte de signal. Cependant, les concentrations en phénanthrène et en pyrène ont pu être quantifiées convenablement.

IV. CARACTERISATION DU PILOTE

IV.1 Distribution des temps de séjour

Le concept de distribution des temps de séjour (DTS) a été introduit par Danckwerts en 1953 afin de caractériser l'écoulement dans les réacteurs. La DTS permet de rendre compte du type d'écoulement d'un liquide dans un réacteur afin d'obtenir des informations relatives à l'hydrodynamique et de diagnostiquer les dysfonctionnements éventuellement présents. Pour cela, un traceur est injecté en entrée de réacteur et son signal en sortie, C(t), est suivi au cours du temps. Par intégrations graphiques, le temps de séjour moyen expérimental τ_{exp} peut être déterminé (Equation 26) et comparé au temps de séjour moyen théorique (Equation 26).

$$\tau_{exp} = \frac{\int_0^\infty C(t)tdt}{\int_0^\infty C(t)dt} \qquad \text{Equation 26}$$

$$\tau_{théorique} = \frac{V}{Q} \qquad \text{Equation 27}$$

Dans cette étude, le traceur utilisé est une solution de chlorure de sodium concentrée (200 g.l^{-1}) et le suivi est réalisé par conductimétrie (Conductimètre MeterLab CDM 210). Le pilote est rempli avec de l'eau, le débit d'alimentation en eau claire est fixé au débit de travail (1,25 l.h^{-1}) puis un volume V = 100 ml de traceur est rapidement injecté (injection type Dirac) à l'entrée du pilote. L'acquisition de la conductivité en sortie de pilote est automatisée en ligne et les données stockées sous Excel®. L'essai est réalisé deux fois afin de vérifier la répétabilité de l'expérience (Figure 53).

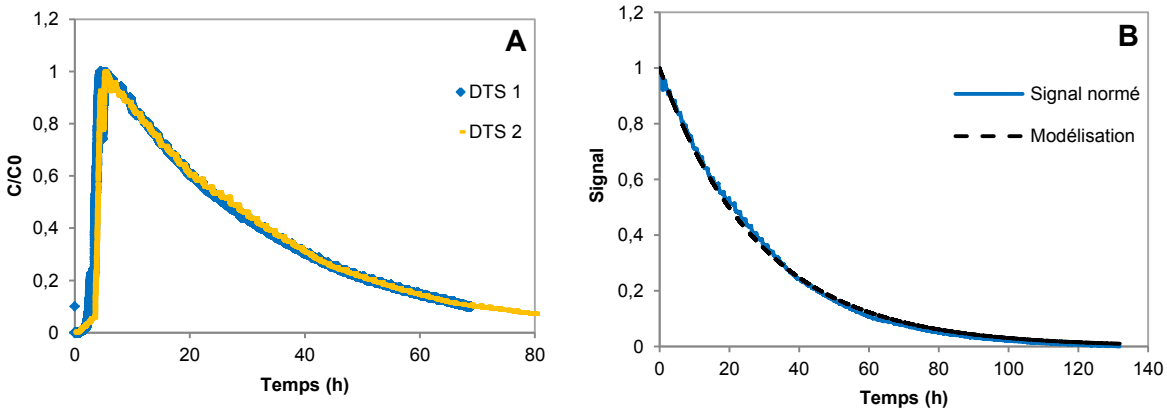


Figure 53 : Distributions des temps de séjours : superposition des deux essais (A) et comparaison du signal obtenu au modèle utilisé (B).

Les courbes expérimentales indiquent une très bonne reproductibilité de l'expérience (Figure 53-A). D'après l'allure des courbes, le pilote peut être caractérisé comme un réacteur agité continu. Après le pic de traceur, la diminution du signal de sortie est modélisée par une décroissance exponentielle qui fournit une bonne représentation des données expérimentales (Figure 53-B). Le temps de séjour moyen est déterminé à 28,6 h par ces courbes et l'Equation 26 contre un temps de séjour théorique de 28,8 h (Equation 27). Ces deux valeurs peuvent être considérées, aux erreurs expérimentales près, comme égales. Ceci démontre l'absence de zones mortes ou de court-circuit au sein du pilote et confirme que le temps de séjour hydraulique moyen (TSH) dans le pilote est de 28,6 h.

IV.2 Tests "à blanc" sans boues activées

La mesure des pertes en micropolluants, hors la présence de boues activées, est réalisée afin de quantifier les pertes de polluants cibles essentiellement par volatilisation dans leur processus global d'élimination. Le dispositif n'étant pas stérile, il a été choisi de ne pas qualifier ces mesures d'abiotiques au sens strict, préférant le terme "à blanc".

IV.2.1 Volatilisation des composés de l'effluent synthétique

Selon l'article 2 de la directive 199/13/CE du Conseil Européen, un composé organique volatil (COV) est défini comme "tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa (soit 1.10^{-4} atm) ou plus à une température de 20°C". Parmi les composés présents dans l'effluent synthétique pour cette étude, seul le toluène répond à ce critère et doit donc être considéré comme un COV (Tableau 30).

Tableau 37: Constantes de Henry et nombre de cycles des composés prioritaires de l'effluent synthétique.

Composé	*H (atm.m^3.mol^{-1})*	*Nombre de cycles*
Toluène	6,73.10^{-3}	1
NP	1,10.10^{-4}	1
Phe	3,98.10^{-5}	3
Pyr	1,25.10^{-5}	4
OP	7,00.10^{-6}	1
BaP	4,00.10^{-6}	5

Le classement sur la Figure 54 des valeurs des constantes de Henry des composés prioritaires de l'effluent (Tableau 37) permet de prédire une volatilisation difficile des composés Phe, Pyr, BaP et OP. A l'inverse, le toluène se volatilisera très facilement. Enfin, le NP aura une volatilisation significative dans l'eau.

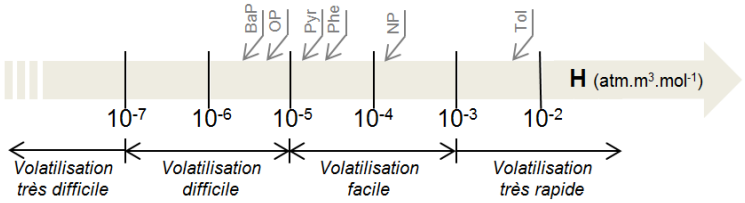


Figure 54 : Domaines de volatilisation des composés selon la constante de Henry.

Pour une famille de composés aromatiques donnée, leur volatilité est généralement corrélée à leur nombre de cycle : pour les HAP, la volatilité du Phe est la plus importante et celle du BaP la plus faible.

Concernant les différents éléments du pilote, les deux points les plus propices à faciliter la volatilisation des composés sont vraisemblablement le bassin aéré et le décanteur. En effet, les micropolluants sont placés dans une seringue étanche et cheminent dans un circuit fermé jusqu'au bassin aéré. La solution nutritive ne contient, pour sa part, aucun composé susceptible de passer facilement en phase gaz et aucune zone sensible n'est à signaler sur la ligne d'alimentation. Le choix des matériaux pour la mise en œuvre s'est porté sur le verre, l'inox et les tuyaux téflonés ce qui permet également de limiter les pertes en polluants par adsorption sur ces matériaux.

IV.2.2 Protocole expérimental des tests "à blanc"

Le pilote est rempli avec de l'eau et placé dans les mêmes conditions d'aération qu'en fonctionnement normal. Les alimentations en micropolluants et solution nutritive sont également inchangées. Après une période de mise en régime égale à 3 fois le temps de séjour hydraulique, des échantillons sont prélevés en entrée et en sortie de pilote.

Les conditions d'essai n'étant pas stériles, l'ajout de la solution nutritive risque de faire redémarrer la croissance et par conséquent l'activité biologique. Pour se prémunir au mieux de ce phénomène, l'ensemble du réacteur a été nettoyé et désinfecté (eau javellisée) puis rincé 3 fois avant le lancement de l'expérience.

IV.2.3 Résultats

Les pertes à blanc sont calculées selon l'Equation 28 et les résultats d'analyse des micropolluants sont donnés sur la Figure 55.

$$Pertes\ \text{à}\ blanc = \frac{C_{entrée} - C_{sortie}}{C_{entrée}} \qquad \text{Equation 28}$$

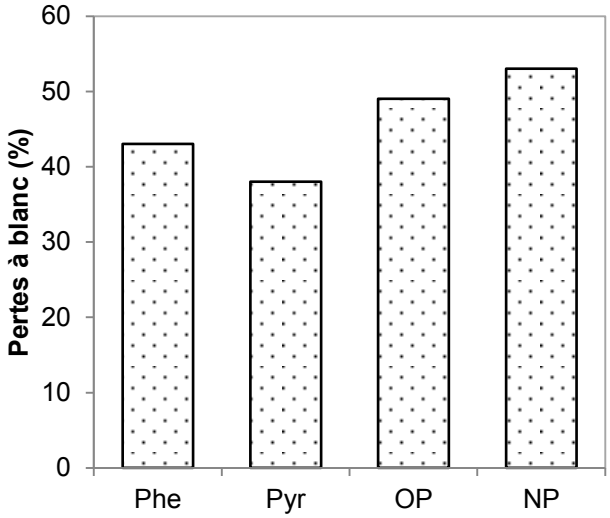


Figure 55 : Pourcentages de pertes "à blanc" pour les micropolluants.

Les pertes à blanc en micropolluants entre l'entrée et la sortie du pilote sont comprises entre 40 et 50% selon le composé. Ceci confirme que la volatilisation joue un rôle important dans l'élimination des micropolluants. Comme prédit par les valeurs des constantes de Henry, le pourcentage de pertes le plus important est observé pour le nonylphénol. Au sein d'une famille de composés (HAP ou alkylphénols), les pertes "à blanc" sont plus importantes pour le polluant possédant la plus grande constante de Henry (Tableau 37) : les pertes du phénanthrène (43%) sont plus importantes que celles du pyrène (38%). De la même manière, le pourcentage de pertes du nonylphénol (53%) est supérieur à celui et de l'octylphénol (49%). Par ailleurs, les estimations de volatilisation sont, comme attendu, bien corrélées au nombre de cycles aromatiques, puisqu'un plus fort taux de pertes est relevé pour les alkylphénols que pour les HAP. Ces observations sont en adéquation avec de précédents travaux où le transfert en phase gaz était plus rapide pour les composés mono-aromatiques que pour ceux possédant deux cycles (Lesage, 2009).

D'autre part, les analyses du carbone total et de la DCO fournissent des pertes à blanc globales respectives de 44% (COT) et 73% (DCO) entre l'entrée du pilote et la sortie du décanteur. D'après les valeurs du Tableau 33, il est fort probable que ces pertes correspondent, outre le stripping des micropolluants (soit maximum 5,6% de DCO), à celui des sources de carbone organique – alcool (au maximum 52,5% (22% MeOH + 30,5% EtOH)). Seul l'acétate de sodium (42%) reste bien dilué en solution. La même théorie, appliquée aux pertes observées sur le COT, conduit à un stripping maximal de 48,5% (micropolluants, EtOH et MeOH), et un résiduel de 51,5% du COT initial, porté par l'acétate de sodium.

La mesure des pertes "à blanc" pour le COT et la DCO a également été réalisée entre l'entrée du pilote et la sortie du bassin aéré afin de déterminer dans quel procédé les pertes sont les plus importantes : des diminutions de 34% du carbone total initial et de 60% de la DCO ont été relevées entre l'entrée du pilote et la sortie du bassin aéré. Ainsi, 80% en moyenne des pertes observées ont lieu dans le bassin aéré. Ce résultat logique s'explique par la présence d'une aération de ce bassin, qui facilite le passage en phase gaz des composés organiques et confirme que la majorité des pertes "à blanc" est due à une volatilisation des composés. Les pertes au sein du décanteur sont moindres, avec seulement 20% des pertes totales (Figure 56), correspondant à 15% d'élimination par le décanteur seul.

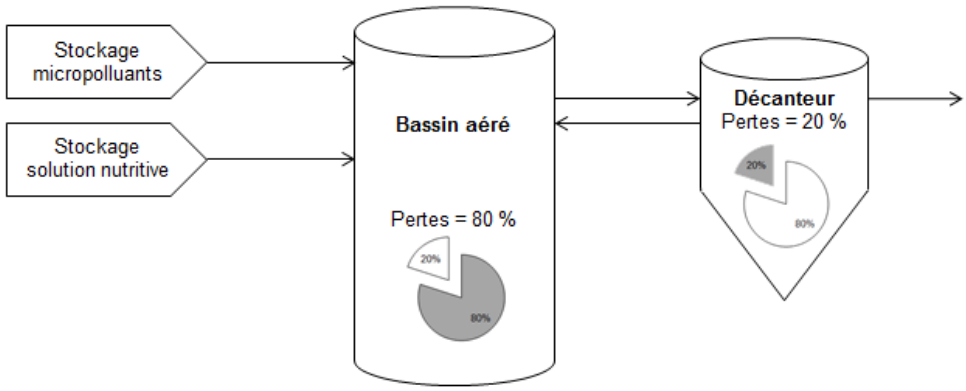


Figure 56 : Représentation schématique de la répartition des pertes par volatilisation dans le pilote de biodégradation à partir des mesures de concentrations de COT et de DCO.

V. FOISONNEMENT DE LA BIOMASSE : OBSERVATION ET IDENTIFICATION DE BACTERIES FILAMENTEUSES

Au cours des essais de biodégradation, de nombreux dysfonctionnements se sont produits. Leurs origines variées n'ont pas pu être systématiquement identifiées mais les conséquences se sont révélées lourdes avec à chaque fois, un foisonnement de bactéries filamenteuses, contaminant l'ensemble du réacteur et nécessitant une vidange complète avant redémarrage de l'installation.

V.1.1 Dysfonctionnements

Selon la littérature, l'apparition des filaments peut être liée aux conditions du milieu et diverses causes sont recensées. Les principaux facteurs concernent :

- La nature de la pollution reçue (toxicité des polluants);
- Les paramètres technologiques du procédé, principalement une variation de la charge massique;
- Une carence en oxygène dissous dans le bassin d'aération;
- La concentration en substrat soluble dans le bassin d'aération (carence ou inhibition par trop forte concentration) (Ballay et al., 1994).

Dans le cadre de cette étude, les principales causes d'apparition des filaments ont été des pannes d'aération, des pertes de boues (débordement dû au bouchage d'un tuyau, usure de tuyau, dysfonctionnement de pompe…) ou encore des carences en éléments nutritifs (dysfonctionnement de la pompe d'alimentation ou du pousse-seringue). Et parfois, la cause d'apparition n'a pas pu être clairement établie. Au cours de cette étude, 7 efflorescences filamenteuses sont survenues sur le pilote de biodégradation et pour seulement 3 d'entre elles la cause d'apparition a pu être déterminée. L'apparition des filaments s'est produite après des durées de fonctionnement variables et aucun lien avec l'âge de boues n'a pu être mis en évidence. La cause la plus probable à ces foisonnements s'est avérée être la nature trop simple du substrat carboné facilement assimilable (acétate de sodium). L'ajout de peptone de soja, a permis d'augmenter la complexité du substrat et aucun évènement filamenteux en fonctionnement stable n'est survenu par la suite.

V.1.2 Origine des filaments et observation microscopique

Des échantillons de boues ont été prélevés lors d'un bulking afin d'être observés au microscope électronique (Figure 57). Les observations confirment la présence de filamenteuses au sein du réacteur, ainsi que de bactéries épuratrices telles que les métazoaires.

Le développement filamenteux limite fortement les capacités hydrauliques du décanteur : les filaments créent un réseau entre les flocs, freinant la circulation de l'eau interstitielle et empêchant les flocs de décanter correctement. Le foisonnement entraîne de ce fait généralement une perte de boues dans la surverse du décanteur, conduisant à un lessivage progressif du réacteur biologique et à plus long terme, une diminution de ses performances épuratoires.

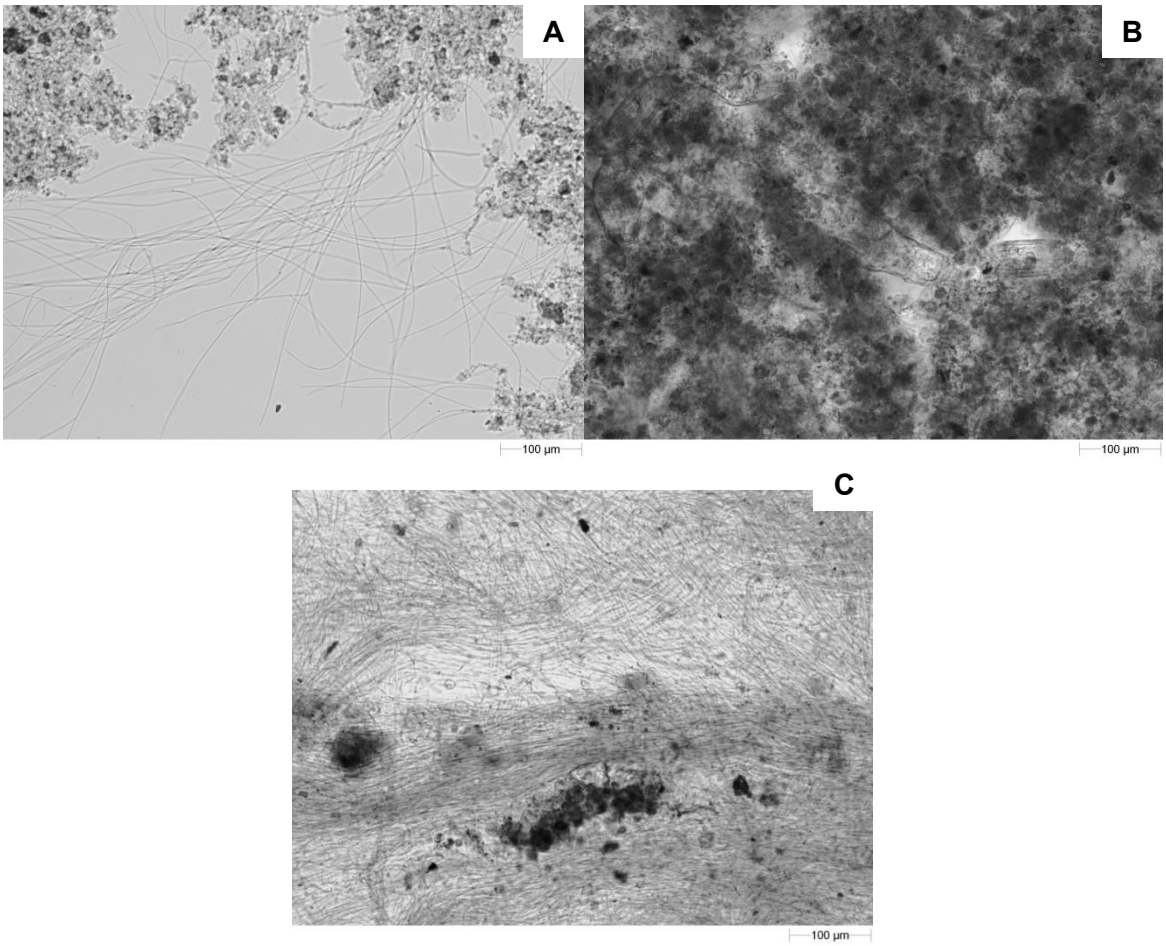


Figure 57 : Observation au microscope électronique de (A) flocs et filaments, (B) nid de métazoaires et (C) filaments.

V.1.3 Identification des filaments

L'identification des bactéries filamenteuses est importante car un certain nombre d'enseignements peuvent être apportés sur l'origine du problème, les facteurs aggravants et surtout, la solution à mettre en œuvre (Canler, 1999). Bien que de nombreux documents (Gaval and Pernelle, 2003; Martins et al., 2004; Pernelle et al., 2001; Ramírez et al., 2000) aient abordé la démarche à suivre, l'identification des filaments reste délicate.

La procédure la plus simple consiste à effectuer une coloration au bleu de méthylène qui permet de mettre en évidence la gaine des filaments et facilite alors leur identification. Des photographies des observations microscopiques des filaments colorés au bleu de méthylène sont présentées sur la Figure 58.

Après comparaison avec les données bibliographiques, les filaments ont été identifiés comme étant de type *Sphaerotilus natans*. Les descriptifs morphologiques le décrivent comme un filament long, peu souple, avec des cellules rectangulaires entourées d'une gaine bien nette et présentant de fausses

ramifications très caractéristiques (Figure 58-B). Les facteurs de développement ou aggravant associés à ce type de filament sont une carence en O_2 et un substrat facilement assimilable. Ce dernier facteur constitue la cause la plus probable d'apparition des filaments au sein du pilote d'étude.

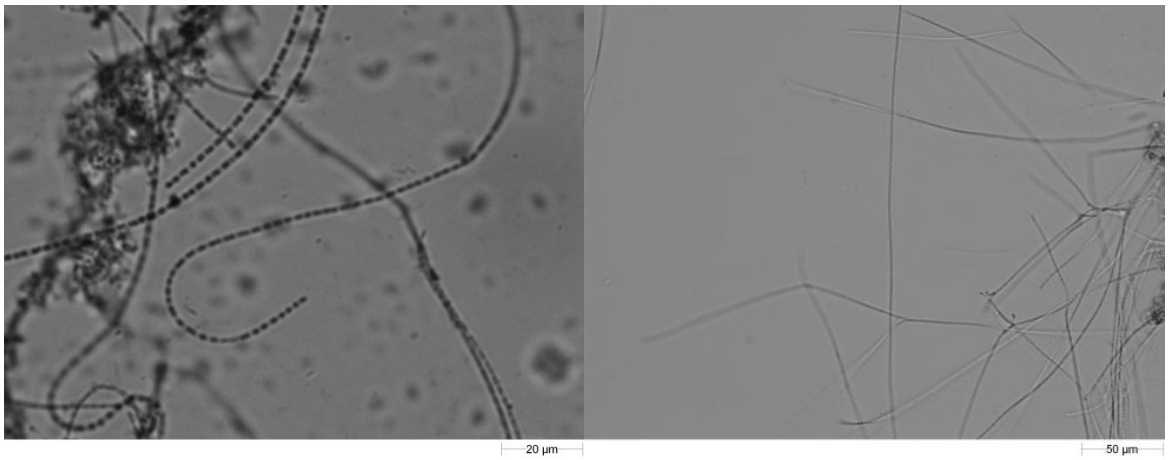


Figure 58 : Observation au microscope électronique des boues avec coloration au bleu de méthylène.

Afin d'éviter une réapparition de ces filaments, l'aération du pilote a été augmentée et l'alimentation en carbone assimilable, jusque-là réalisée uniquement avec de l'acétate de sodium a été diversifiée avec de la peptone de soja dans des proportions massiques 3/1.

V.1.4 Lutte contre les filaments

Les moyens pouvant être mis en œuvre pour lutter contre le foisonnement filamenteux concernent la conception et l'aménagement des ouvrages ou les conditions d'exploitation. Dans le cas présent, deux moyens d'action ont été sélectionnés et mis en place : la chloration et l'ajout d'un agent floculant, le chlorure ferrique. L'ajout de chlore permet de limiter la croissance des germes filamenteux. Néanmoins, il est nécessaire de contrôler attentivement les doses puisque le chlore, toxique pour l'ensemble des microorganismes, risquerait à trop forte concentration de détruire l'ensemble de la population épuratrice. L'ajout d'un agent floculant, ne constitue pas une méthode curative puisqu'elle agit sur l'agglomération des flocs qui, alourdis, décantent plus facilement ce qui permet de limiter les pertes de boues. Les doses préconisées sont de 2 à 6 g Cl_2.kg MES.j^{-1} et de 20 à 50 mg de fer.l^{-1} d'eau pour le floculant (Ballay et al., 1994). Les concentrations retenues pour la mise en œuvre du traitement ont été de 2 g Cl_2.kg MES.j^{-1} et 20 mg de fer.l^{-1}. Les limites basses ont été retenues afin de ne pas détruire l'ensemble de la biomasse et les deux traitements ont été combinés de manière à avoir une action curative tout en limitant les pertes de boues au cours du traitement.

L'observation des boues au cours du traitement contre leur prolifération permet de suivre l'évolution ou la régression des filaments. La Figure 59 présente les résultats du traitement de lutte contre les filaments après 5 et 8 jours. Les filaments n'ont pas totalement disparus et restent accrochés aux flocs

bactériens mais le réseau filamenteux est cassé, ce qui permet une meilleure décantation des flocs et limite le départ de biomasse dans la surverse du décanteur.

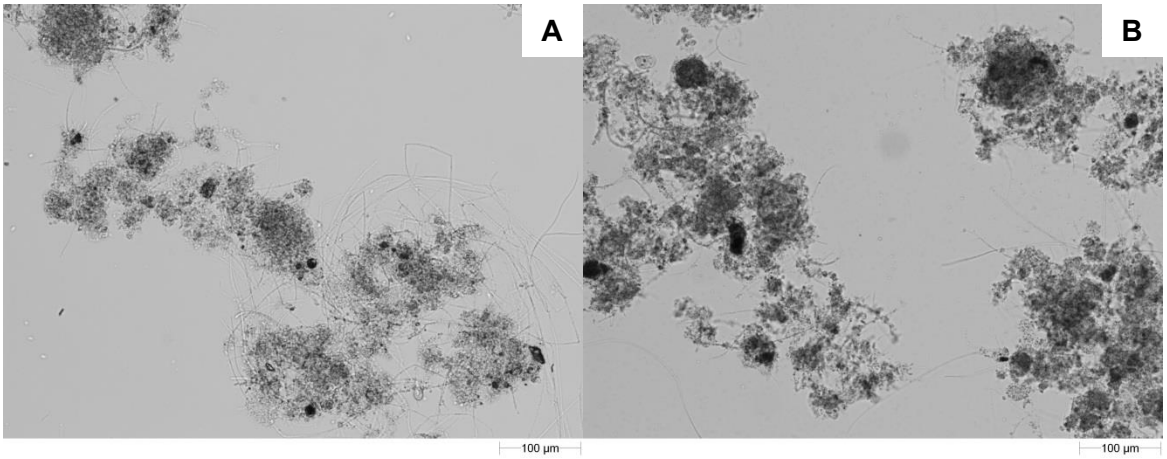


Figure 59 : Observation microscopique des boues au cours du traitement contre les filaments après (A) 5 jours et (B) 8 jours.

L'effet du traitement combiné par chloration et ajout de chlorure ferrique sur la décantabilité des boues activées est donc satisfaisant. Néanmoins, la lutte contre les filaments nécessite une détection précoce de leur apparition et une mise en place rapide des diverses techniques. Ces deux conditions ne sont, en pratique, pas toujours facilement remplies et le recours à une vidange complète du pilote suivie d'un nettoyage et d'un redémarrage a été effectué à cinq reprises pendant la durée de cette thèse.

VI. EVALUATION DES PERFORMANCES EPURATOIRES DU TRAITEMENT BIOLOGIQUE

VI.1 Ensemencement et acclimatation

Le pilote a été ensemencé avec des boues provenant de la station d'épuration de Nailloux (région toulousaine). Directement après réception, un volume de 30 l de boues est introduit dans le bassin aéré. L'aération est activée ainsi que les diverses pompes permettant l'alimentation du pilote en effluent synthétique à la concentration d'alimentation C_0 définie dans le Tableau 33 (page 121).

La période d'acclimatation a duré 17 jours. Ceci correspond à environ un âge de boues (15 jours). Divers paramètres ont été suivis au cours de cette période : le pH, la concentration en oxygène dissous, la température, la concentration en matières en suspension et l'indice de boues (Figure 60).

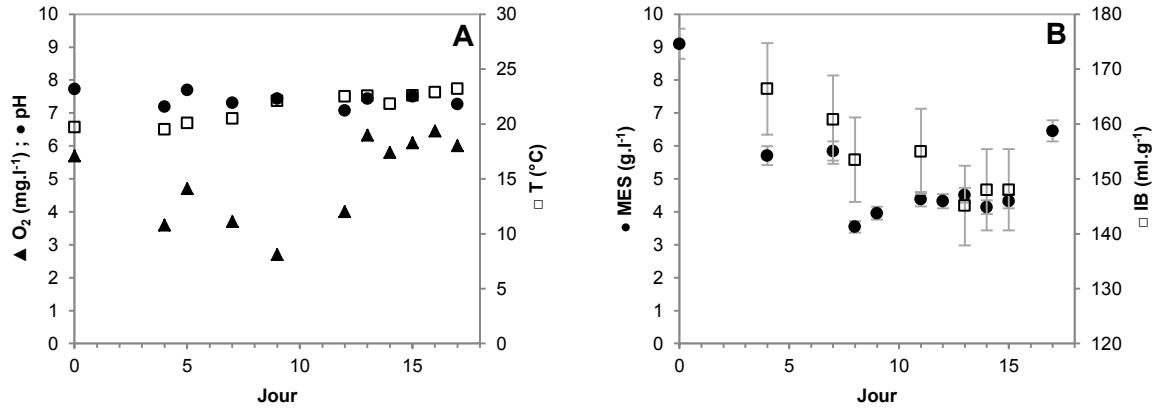


Figure 60 : Suivi des paramètres hydrauliques (A) et de la biomasse (B) au cours de l'acclimatation. Figure A : ▲ O_2 ($mg.l^{-1}$), ● pH; □ IB ($ml.g^{-1}$). Figure B : ● [MES] ($g.l^{-1}$); □ IB ($ml.g^{-1}$).

Durant la phase d'acclimatation, la température du milieu réactionnel s'est stabilisée autour de 23°C avec des fluctuations dépendantes de la température de l'eau du réseau et de l'air ambiant. Le pH, contrôlé par ajout d'acide phosphorique a été maintenu constant entre 7,1 et 7,4. La concentration en oxygène dissous s'est stabilisée autour de 6 $mg.l^{-1}$ en fin d'acclimatation.

Les paramètres relatifs à la biomasse ont, pour leur part, évolué de manière plus importante. La concentration en MES est passée d'environ 6 $g.l^{-1}$ à 4 $g.l^{-1}$ en fin de période d'acclimatation avec une consommation en oxygène de 1,4 $mg_{O2}.g_{biomasse}^{-1}$. A partir du volume de boues extraites quotidiennement (V_{purge}) et de la concentration en MES ([MES]), la quantité de boues produites P peut être déduite par l'Equation 29 et s'élève à 8,6 $g.j^{-1}$.

$$P = V_{purge}.[MES]_{purge} \qquad \text{Equation 29}$$

La production de boues peut également être ramenée à la pollution globale (DCO) alimentant le réacteur. Dans ce cas, la production journalière est de 0,29 $g_{MES}.g_{DCO}^{-1}$. Cette valeur correspond à un procédé fonctionnant à faible charge et est en accord avec les conditions de fonctionnement du pilote. L'indice de boues a lui aussi diminué et s'est stabilisé autour de 145 $ml.g^{-1}$. Cette valeur se situe dans une zone où les boues sédimentent de manière satisfaisante.

En fin d'acclimatation, la performance épuratoire sur la DCO globale de l'effluent synthétique s'élève à 90% en sortie de décanteur avec une valeur de DCO égale à 62 $mg.l^{-1}$. Cette concentration de sortie est satisfaisante dans la mesure où elle se situe en-dessous de la norme de rejet DCO (125 $mg.l^{-1}$). L'abattement étant supérieur à celui "à blanc" évalué précédemment, une activité épuratrice est confirmée ici pour une contribution à hauteur d'environ 30% de l'abattement de DCO.

VI.2 Pic de micropolluants

Après acclimatation de la biomasse à l'effluent synthétique et au réacteur, un pic de micropolluants a été réalisé. Pour cela, la solution concentrée en micropolluants a été remplacée par une nouvelle solution dans laquelle les concentrations en micropolluants ont été multipliées par 4 alors que les quantités de solvants (éthanol et méthanol) ont été maintenues constantes (Tableau 33). Le pic de pollution a été réalisé pendant 48h (soit 1,67 TSH). L'alimentation du pilote de biodégradation a ensuite été replacée dans les conditions initiales.

Les paramètres physico-chimiques (T, O_2, pH), la caractérisation de la biomasse et les rendements épuratoires ont été suivis au cours du pic.

VI.2.1 Evolution des paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques sont suivis à l'aide de sondes plongées dans le bassin aéré du pilote de biodégradation. L'évolution de la température, de l'oxygène dissous et du pH au cours du pic de pollution est présentée sur la Figure 61. Le début et la fin de la surcharge sont représentés par les lignes verticales sur le graphique.

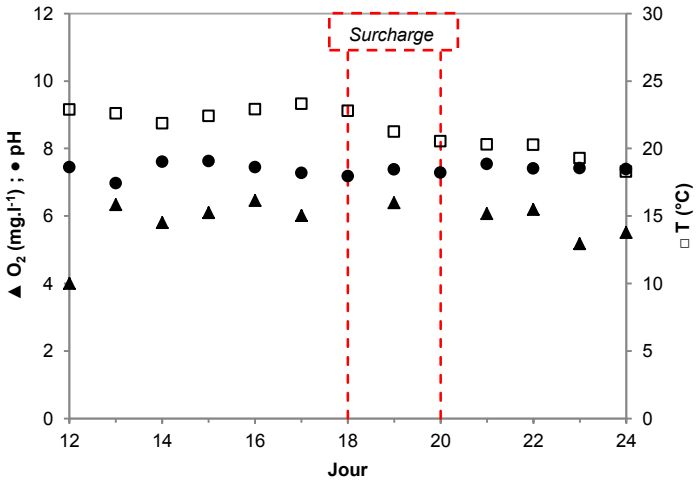


Figure 61 : Evolution des paramètres physico-chimiques pendant le pic de pollution. ▲ O_2 ($mg.l^{-1}$), ● pH, □ T (°C).

Les trois paramètres sont globalement restés constants avec un maintien de la concentration en oxygène dissous autour de 6 $mg.l^{-1}$ et d'un pH à environ 7,4. Une baisse de la température est observée (de 23 à 18°C), liée à une variation de température dans le laboratoire. Ce paramètre s'avère malheureusement difficilement contrôlable dans les conditions d'essai (absence de régulation de température de la pièce). Cependant, une variation de cette amplitude ne nuit vraisemblablement pas aux performances épuratoires de la biomasse (Atlas, 1981). De plus, l'état des molécules n'étant pas modifié entre 23 et 18°C (Tableau 30), leur biodisponibilité est inchangée.

Les paramètres physico-chimiques ont donc été maintenus à des valeurs de travail satisfaisantes et ne constituent pas une source dégradation potentielle des rendements épuratoires, susceptibles d'être observés par la suite.

VI.2.2 Impact du pic de micropolluants sur les rendements épuratoires

Après s'être assuré d'un maintien constant des paramètres hydrauliques au cours du pic de pollution, l'impact de ce dernier sur les concentrations et les rendements épuratoires peut être étudié. La Figure 62 présente l'évolution de la DCO en sortie au cours du pic et sur des périodes en régime "normal" qui l'encadrent, sur une durée d'au moins une fois la durée du pic (respectivement 5 et 3 TSH). Le prélèvement a été réalisé dans la surverse du décanteur.

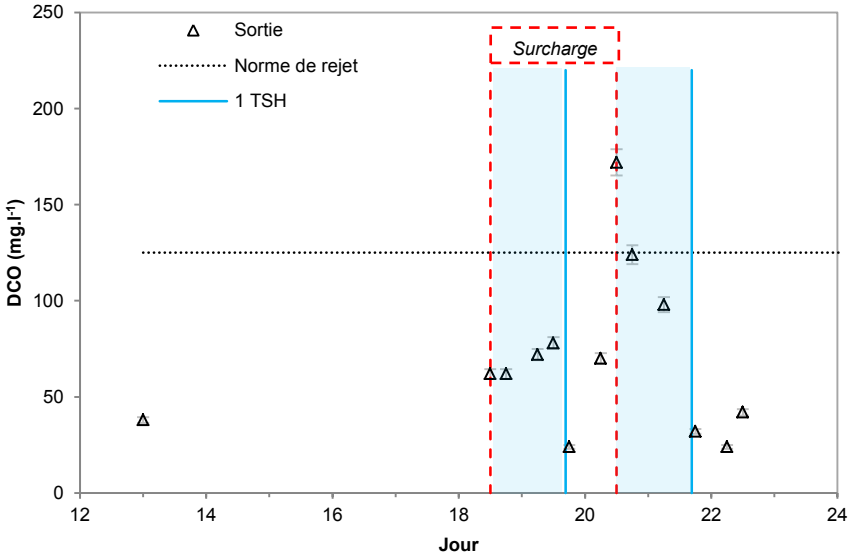


Figure 62 : Evolution de la DCO en sortie de décanteur avant, pendant et après le pic de pollution.

Les résultats indiquent un maintien de la concentration en DCO en sortie de traitement à un niveau satisfaisant les limites de rejet jusqu'au jour 20. Ensuite, un dépassement de la norme de rejet (125 mg.l^{-1}) est observé, avec une concentration à 172 mg DCO.l^{-1} à la fin de la surcharge, suivi d'un retour progressif à des valeurs inférieures à la limite de rejet dans un premier temps (fin du jour 21) puis à des concentrations équivalentes à celles relevées avant le pic de micropolluants à partir du jour 22, soit 1 TSH après la fin de la surcharge. Cette augmentation de DCO peut être expliquée moyennant quelques hypothèses :

- d'une part, **avant le pic**, la concentration de DCO de sortie est en moyenne de 40 mg.l^{-1}, alors que la concentration en micropolluants difficilement biodégradables est de 56,2 mg.l^{-1} (Tableau 33) dans l'alimentation et qu'un stripping probable a été mis en évidence

(paragraphe IV.2 sur les essais à blanc). Ces valeurs restent cohérentes avec l'élimination totale de la fraction de DCO facilement assimilable (947 $mg.l^{-1}$ sur 1003,7 $mg.l^{-1}$ au total). Une partie des micropolluants serait piégée dans les boues, alors que la DCO facilement biodégradable serait effectivement dégradée.

- **au pic**, soit lorsque les concentrations en micropolluants ont été multipliées par 4, une augmentation progressive de la concentration de DCO en sortie est observée, allant jusqu'à 172 $mg.l^{-1}$ alors que cette concentration augmentée est de 185,4 $mg.l^{-1}$. Il semble donc que les micropolluants en surcharge ne soient que très partiellement éliminés. L'observation en parallèle de la dynamique du système en fonction des TSH confirme cette hypothèse : la DCO revient à sa valeur initiale après 1 TSH au-delà de la fin du pic de pollution.

Bien que la rétention de micropolluants par adsorption sur les boues soit attendue, la durée de 2 jours de pic n'est pas suffisante pour une adaptation de la biomasse aux nouvelles conditions (il faudrait 1,5 x âge de boues soit 22 jours) et les micropolluants ne sont pas dégradés.

Même s'il n'existe actuellement pas de réglementation sur la concentration en COT en sortie de traitement biologique, il est logique (et néanmoins intéressant) de constater que le pic de micropolluants a également entraîné une augmentation de ce paramètre dans la surverse du décanteur (Figure 63).

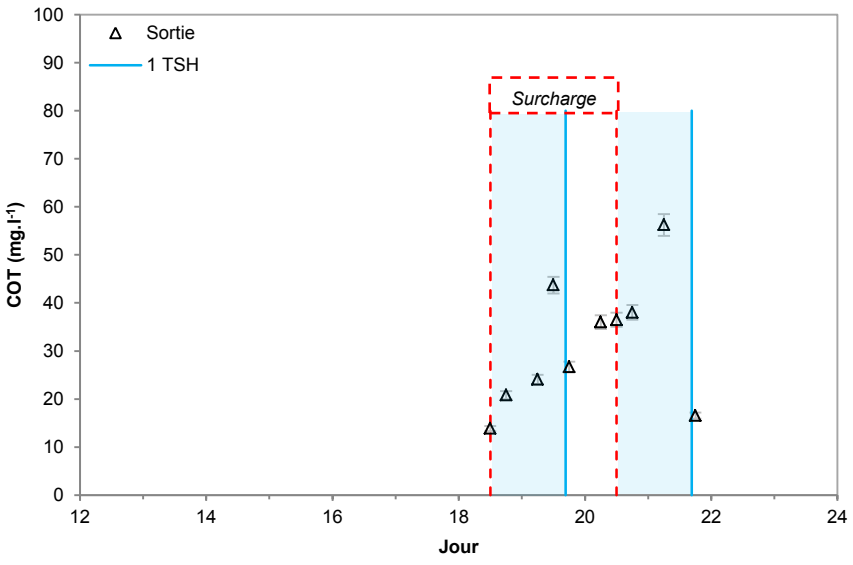


Figure 63 : Evolution du COT en sortie de décanteur pendant le pic de micropolluants.

L'observation de l'évolution de la concentration de COT en sortie de pilote conduit aux mêmes conclusions que celles tirées précédemment sur le paramètre DCO puisque :

- juste avant le pic, la concentration de COT est quantifiée à 13,9 $mg.l^{-1}$ pour une concentration en COT difficilement biodégradable à 16,9 $mg.l^{-1}$ dans l'alimentation (Tableau 33);

- en réponse au pic, pendant lequel la concentration en COT de l'alimentation passe à 54,8 mg.l^{-1}, la concentration de COT en sortie augmente jusqu'à une valeur de 56,2 mg.l^{-1}.

En seconde approche, le calcul des rendements épuratoires (Equation 30) permet de constater l'impact du pic sur les différents paramètres analysés.

$$Rendement\ épuratoire\ (\%) = \frac{(C_{entrée} - C_{sortie})}{C_{entrée}} \qquad \text{Equation 30}$$

Avec la concentration de sortie mesurée dans la surverse du décanteur. La Figure 64 regroupe l'évolution des rendements épuratoires des indices globaux (DCO et COT) et des HAP quantifiés (phénanthrène et pyrène).

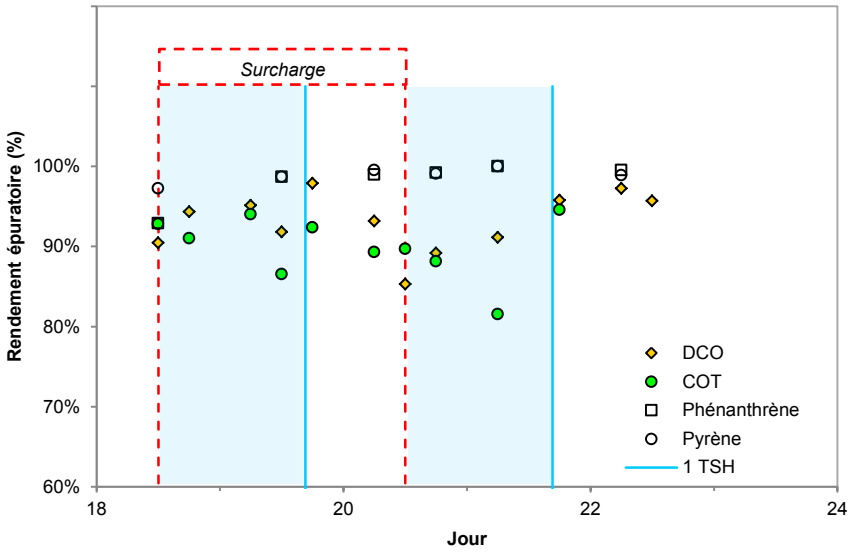


Figure 64 : Evolution des rendements épuratoires pour la DCO, le COT, le phénanthrène et le pyrène au cours du pic de pollution.

En première approche, les rendements épuratoires de la biomasse sur les concentrations en DCO, COT, Phe et Pyr sont supérieurs à ceux relevés pendant les essais "à blanc" (paragraphe IV.2) : le Tableau 38 regroupe l'ensemble de ces données. Ayant attribué les pertes "à blanc" à la volatilisation des micropolluants et des alcools, l'augmentation des rendements épuratoires pendant l'essai en traitement biologique s'explique alors par une dégradation de la fraction acétate de sodium (DCO facilement biodégradable). L'efficacité du traitement biologique est donc validée.

Les évolutions des rendements épuratoires de la concentration en DCO et en COT sont similaires. Au début du pic, les valeurs sont constantes avec des rendements moyens de 93% pour le COT et 95% pour la DCO. Une chute des rendements est ensuite observée quasiment 1 TSH après le début du pic avec une perte d'efficacité de 10% et 11% sur l'élimination de la DCO et du COT respectivement. Pendant la surcharge, la multiplication des concentrations en micropolluants par 4 fait augmenter la fraction difficilement biodégradable dans l'effluent synthétique de 11% pour la DCO et de 10% pour le

COT. Ces pourcentages sont identiques à ceux qui impactent négativement les rendements épuratoires expérimentaux, ce qui confirme l'hypothèse d'une très faible dégradation des micropolluants en surcharge.

Tableau 38 : Pertes "à blanc" et rendements épuratoires sur les concentrations en DCO, COT, phénanthrène et pyrène entre l'entrée en la sortie du pilote.

Paramètre / Composé	Essais "à blanc"	Traitement biologique sur une période de surcharge
DCO	73%	85 - 98%
COT	44%	82 - 95%
Phénanthrène	43%	93 - >99%
Pyrène	38%	97 - >99%

Après le pic, les rendements épuratoires retrouvent leurs valeurs initiales 1 TSH au-delà du pic.

Pour les micropolluants, les rendements épuratoires du phénanthrène et du pyrène sont parfaitement similaires et aucune évolution n'est observée (> 98%). Il semblerait donc que dans la gamme de concentration employée pour la réalisation du pic de pollution (Cx4 – 48 h), la variation de la concentration en micropolluants n'ait pas d'impact sur l'épuration du phénanthrène et du pyrène.

VI.2.3 Impact du pic de micropolluants sur la biomasse

Les croissances des paramètres relatifs à la biomasse (MES, IB et respirométrie) suivis au cours du pic sont regroupées sur la Figure 65.

La concentration en biomasse ne semble pas être affectée par le pic de pollution puisqu'aucune variation n'est observée au cours du temps. Par contre, l'indice de boues augmente de manière importante après la variation de charge et atteint une valeur de 236 $ml.g^{-1}$ deux jours après la fin du pic de pollution. Ce résultat indique la présence de bactéries filamenteuses au sein du réacteur biologique (IB > 200 $ml.g^{-1}$). Ainsi, le pic de pollution a entraîné un dysfonctionnement sur la biomasse qui s'est traduit par l'apparition de filaments.

D'autre part, les résultats des activités respiratoires indiquent également un impact toxique du pic de pollution sur la biomasse. Les respirogrammes sont donnés en Annexe 10. Conséquemment à la variation de concentration en micropolluants, une augmentation du rendement de croissance bactérienne (Y_H) est observée : la valeur passe de 0,63 à 0,70 $mg.mg^{-1}$, respectivement pour la mesure effectuée sur les boues prélevées juste avant le début de la surcharge et celle sur les boues prélevées un jour après la surcharge. En faisant l'hypothèse que l'activité respiratoire de la biomasse soit la même à la fin du pic et 24 h après, il est possible de calculer un taux de variation de rendement de conversion sur la durée du pic : + 0,035 $mg.mg^{-1}.j^{-1}$. L'augmentation du rendement de conversion

traduit une diminution de la demande en oxygène et implique donc une respiration moins importante des microorganismes (avec un détournement de l'énergie vers la reproduction cellulaire, non visible à court terme, en guise de mécanisme de "survie"?), en conséquence du pic de pollution.

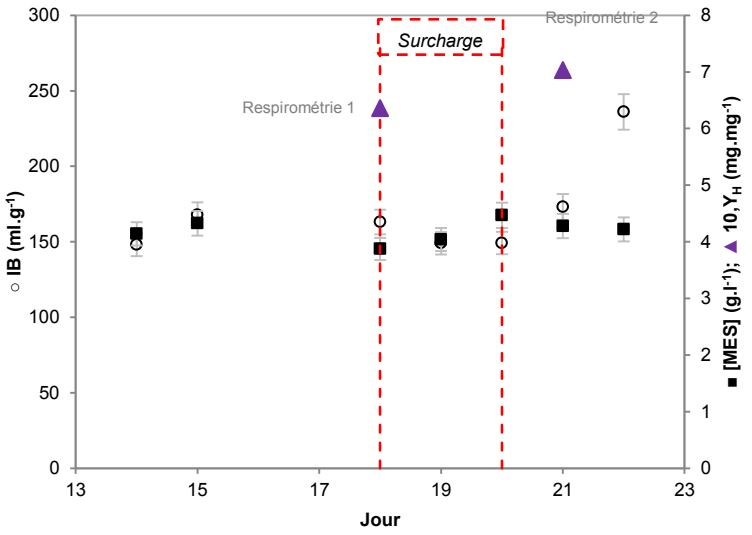


Figure 65 : Evolution de l'indice de boues, de la concentration en MES et du rendement hétérotrophe au cours du pic de pollution. ○ IB (ml.g^{-1}), ■ [MES] (g.l^{-1}), ▲ 10.Y_H (mg.mg^{-1}).

VII. PERFORMANCES EPURATOIRES DU COUPLAGE ADSORPTION/DESORPTION ET TRAITEMENT BIOLOGIQUE LORS D'UNE VARIATION DE CHARGE ENTRANTE

Après avoir étudié les performances du traitement biologique et les conséquences d'un pic de micropolluants sur les concentrations en sortie, les rendements épuratoires et la biomasse, un couplage du pilote avec une colonne d'adsorbant est effectué. Ce couplage vise à amortir les variations de concentrations afin de réduire leurs impacts négatifs sur le traitement biologique.

Le principe de fonctionnement de la colonne de CA repose sur les équilibres d'adsorption et de désorption : pendant les phases où les concentrations entrantes augmentent, le CA adsorbe une partie de l'excédent de pollution. Il a été démontré au chapitre 2 que les polluants sont ensuite relargués progressivement par désorption lorsque les concentrations en entrée reviennent à leurs valeurs initiales de fonctionnement. Ce système devrait alors permettre de limiter l'ampleur de la variation de concentrations "vues" par la biomasse et ainsi de maintenir un fonctionnement satisfaisant du traitement biologique.

VII.1 Mise en œuvre et examen préliminaire

VII.1.1 Modification du dispositif expérimental et conditions opératoires

L'adsorption et le réacteur biologique ont été connectés en ligne pour cette seconde phase de l'étude. Pour cela, une colonne en verre contenant 10 g de GAC 1240 a été placée en amont du bassin aéré (Figure 66). Le dimensionnement de la colonne (hauteur = 13 cm, diamètre = 4 cm) a été réalisé de manière à respecter les conditions d'écoulement piston (Schweich, 2001) et à travailler à un débit surfacique (0,74 $m^3.h^{-1}.m^{-2}$) équivalent à celui utilisé sur les essais d'adsorption/désorption sur colonnes dans le chapitre 2. Les détails concernant les caractéristiques de la colonne sont fournis en Annexe 11. La mise en place de la colonne ne modifie pas de manière significative le temps de séjour hydraulique global au sein du pilote puisque le temps de séjour dans la colonne est de 16,8 min (0,28 h) contre 28,6 h pour le pilote de biodégradation, soit 1/100e.

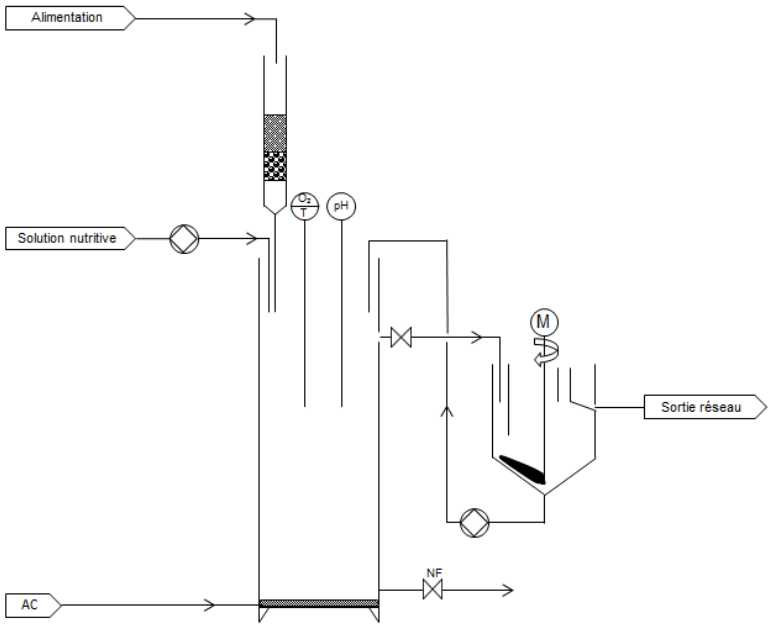


Figure 66 : Schéma de principe du procédé couplant adsorption/désorption et traitement biologique.

Hormis la jonction avec la colonne de charbon, les conditions d'alimentation et de fonctionnement du pilote sont restées inchangées par rapport aux expériences précédemment réalisées sur le traitement biologique.

Après acclimatation de la biomasse à l'effluent synthétique, un pic de micropolluants a été réalisé de la même manière que pour le pic de pollution sur traitement biologique sans colonne d'adsorbant : la solution concentrée en micropolluants du pousse-seringue a été remplacée par une nouvelle solution dans laquelle les concentrations en micropolluants ont été multipliées par 4 alors que les quantités de

solvants (éthanol et méthanol) ont été maintenues constantes (Tableau 33). Le pic de micropolluants a été réalisé pendant 48h. L'alimentation a ensuite été replacée dans les conditions initiales.

Les paramètres hydrauliques, la biomasse et les rendements épuratoires ont à nouveau été suivis et vont pouvoir être comparés aux résultats obtenus lors d'une variation de charge sur pilote de biodégradation seul (sans colonne).

VII.1.2 Adsorption des éléments nutritifs : C, N et P

La mise en place de la colonne d'adsorbant pourrait induire une forte réduction de la DCO globale alimentant le bassin aéré. Cette importante rétention de DCO au sein de la colonne soulève la question de savoir si la présence de la colonne d'adsorbant ne pourrait pas nuire au traitement biologique en induisant une carence en éléments nutritifs (carbone, azote et phosphore) par adsorption de ces derniers sur le CA. Les tests d'adsorption de l'acétate de sodium sur le CA sélectionné pour l'étude (GAC 1240) excluent cette hypothèse dans la mesure où ils ont démontré que ce composé n'était pas (ou très peu) adsorbé. En effet, une percée d'adsorption de l'acétate de sodium a été réalisée sur une colonne en verre (1,5 cm de diamètre) contenant un lit fixe de GAC 1240. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles mises en œuvre dans le chapitre 2, paragraphe II.3.2. Les résultats de la courbe de percée sont présentés sur la Figure 67.

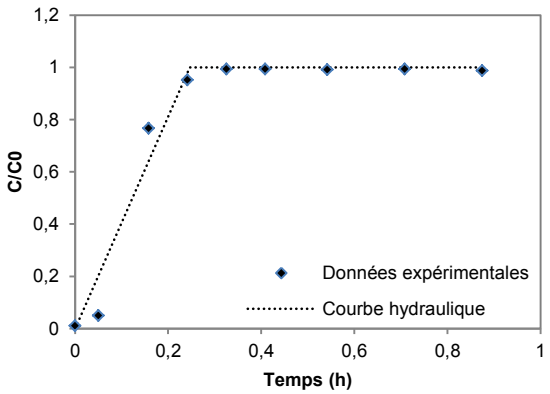


Figure 67 : Percée d'adsorption de l'acétate de sodium sur GAC 1240 (C_0 = 3 g.l^{-1}; m_{CA} = 10 g; h = 11,5 cm; Q = 4,1 ml.min^{-1}).

Les données expérimentales indiquent une percée très rapide (C/C_0 = 1 atteint en 20 min). La courbe hydraulique a été tracée en prenant comme hypothèse une adsorption nulle de l'acétate de sodium et une tortuosité du lit égale à 3 (Perry and Chilton, 1973; Ruthven, 1984). La superposition des données expérimentales à la courbe hydraulique indique que l'acétate de sodium n'est pas ou très peu retenu par le charbon actif. Le calcul de la capacité d'adsorption, par intégration graphique de la courbe de percée, fournit une valeur faible de 2,8 mg.g^{-1} : l'adsorption de l'acétate de sodium par le GAC 1240 est donc négligeable.

Les données fournies par la bibliographie viennent compléter les éléments concernant la rétention, faible de l'azote et du phosphore avec divers articles indiquant des capacités d'adsorption moindres de CA pour le chlorure d'ammonium et le phosphate de potassium (Bhargava and Sheldarkar, 1993; Lavigne, 1993; Namasivayam and Sangeetha, 2004).

Dans le cadre de cette étude, les alimentations nutritives et en micropolluants étant effectuées distinctement, il a été choisi de maintenir l'alimentation de la solution nutritive directement dans le bassin aéré afin de :

- prendre une précaution supplémentaire pour éviter une carence en carbone, azote et phosphore;
- étudier l'impact de la mise en œuvre de la colonne d'adsorbant spécifiquement sur les micropolluants, qui constituent les composés cibles de l'étude;
- limiter l'apparition d'un biofilm à la surface du CA qui risquerait d'entraîner son colmatage.

Concernant le biocolmatage, certains auteurs ont montré que le volume poreux accessible d'un CA peut être diminué par le développement d'un biofilm (Ehrhardt and Rehm, 1989; Kameya et al., 1997). Les microorganismes se fixent à l'entrée des macropores où à la surface externe du CA avec formation d'un biofilm qui colmate les micropores et les mésopores, limitant les capacités d'adsorption en joutant une résistance au transfert de masse (Abu-Salah et al., 1996; Wallis and Bolton, 1982).

VII.2 Acclimatation de la biomasse

Le pilote a été ensemencé de la même façon que pour le pic de micropolluants sans colonne de CA (partie VI.1 de ce chapitre). L'alimentation au cours de l'acclimatation n'a pas été modifiée non plus (concentration C_0 - Tableau 33).

La période d'acclimatation a duré 20 jours. Ceci correspond à un peu plus qu'un âge de boues (15 jours). Divers paramètres ont été suivis au cours de cette période : le pH, la concentration en oxygène dissous, la température, la concentration en matières en suspension et l'indice de boues. Leurs évolutions sont présentées sur la Figure 68.

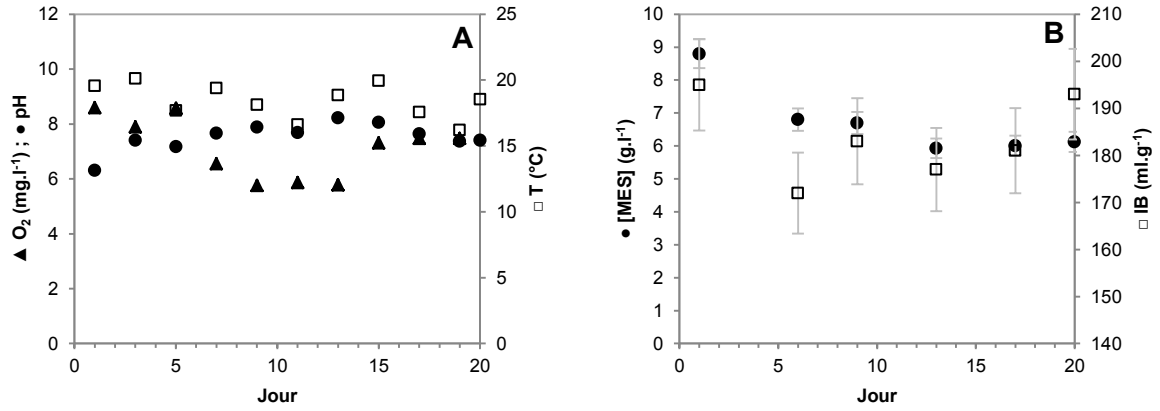


Figure 68 : Suivi des paramètres hydrauliques (A) et de la biomasse (B) au cours de l'acclimatation. Figure A : ▲ O_2 ($mg.l^{-1}$), ● pH, □ T (°C). Figure B : ● [MES] ($g.l^{-1}$), □ IB ($ml.g^{-1}$).

Durant la phase d'acclimatation, la température du milieu réactionnel a oscillé autour de 19°C avec des fluctuations dépendantes de la température de l'eau du réseau et de l'air ambiant. Le pH, contrôlé par ajout d'acide phosphorique, a été maintenu entre 7,4 et 8,0. La concentration en oxygène dissous s'est stabilisée autour de 7,5 $mg.l^{-1}$ en fin d'acclimatation.

Concernant les MES, le taux de boues s'est stabilisé autour de 6 $g.l^{-1}$ pour une consommation en oxygène de 1,2 $mg_{O2}.g_{biomasse}^{-1}$. La production de boues est alors de 12 $g.j^{-1}$ ou encore 0,4 $g_{MES}.g_{DCO}^{-1}$. A nouveau, le pic de charge a été effectué sur un procédé fonctionnant à faible charge. La décantabilité des boues est restée bonne au cours de l'acclimatation avec des indices de boues compris entre 170 et 190 $ml.g^{-1}$, valeurs un peu plus élevées que pour la biodégradation seule.

VII.3 Pic de pollution avec colonne d'adsorbant

Pendant le pic de micropolluants, le pilote est alimenté à la concentration en micropolluants C_0x4 détaillée dans le Tableau 33 (page 121).

VII.3.1 Evolution des paramètres physico-chimiques

Les trois paramètres physico-chimiques (pH, température et concentration en oxygène dissous) sont restés constants au cours du pic et après (Figure 69). Un dysfonctionnement sur la pompe de recirculation du pilote est survenu le Jour 26, entraînant une perte de boues importante et ne permettant pas la poursuite de l'essai au-delà de 4 jours après la fin du pic.

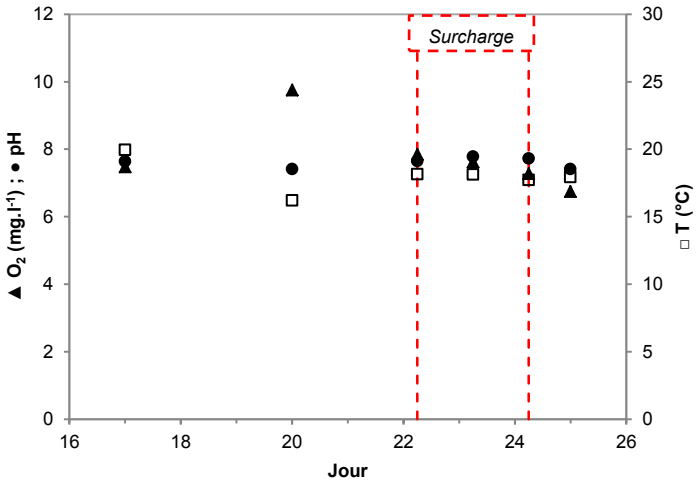


Figure 69 : Evolution des paramètres physico-chimiques au cours du pic de pollution couplant adsorption/désorption et traitement biologique. ▲ O_2 ($mg.l^{-1}$), ● pH, □ T (°C).

Le pH a été maintenu entre 7,4 et 7,8. La température a varié entre 16,2 et 20 °C et la concentration en oxygène dissous est restée supérieure à 6,7 $mg.l^{-1}$ pendant toute la durée de l'essai.

De même que pour le pic de pollution sans colonne d'adsorbant, les paramètres physico-chimiques ne constituent vraisemblablement pas une cause de dysfonctionnement éventuel du traitement biologique à court terme.

VII.3.2 Effet de la colonne d'adsorbant

VII.3.2.a Evolution de la DCO

L'évolution de la DCO de sortie au cours du pic de pollution sur le pilote couplant adsorption/désorption et traitement biologique est présentée sur la Figure 70. Les données sont superposées aux résultats qui avaient été obtenus lors du premier essai sur le pilote de biodégradation sans colonne. Afin de faciliter la comparaison des deux essais, l'unité de temps a été ramenée au TSH. Les échantillonnages ont été réalisés en entrée de colonne d'adsorbant, en entrée de bassin aéré (entre la colonne et le bassin) et dans la surverse du décanteur (sortie du système). Avant le pic, les arrivées des alimentations en micropolluants et en solution nutritive sont placées directement dans le bassin aéré. Au début du pic, l'alimentation en micropolluants est transférée en entrée de colonne afin d'observer l'amortissement réalisé par cette dernière.

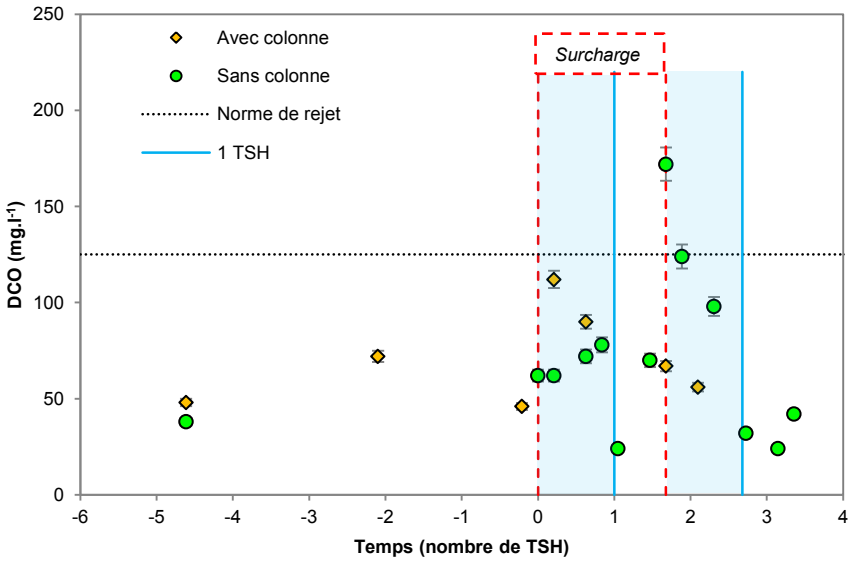


Figure 70 : Evolution de la DCO en sortie de traitement au cours du pic de pollution sur le pilote avec et sans colonne d'adsorbant.

En sortie de pilote, une augmentation de la concentration de DCO jusqu'à 112 mg.l^{-1} est observée mais les valeurs ont été maintenues à un niveau inférieur à la limite de rejet (125 mg.l^{-1}). Comparativement à l'essai sans colonne d'adsorbant où un dépassement des normes de rejet avait été observé suite au pic de pollution, la mise en place de la colonne permet de réduire l'amplitude de variation de la concentration de DCO en sortie. Le respect des normes de rejet constitue un premier bénéfice au couplage.

Selon l'hypothèse émise dans la première partie de l'étude sans colonne d'adsorbant, la surcharge de micropolluants ne serait dégradée que très partiellement. L'écart entre les concentrations maximales de DCO observées pendant les deux essais en sortie (soit 60 mg.l^{-1} (172 - 112 mg.l^{-1} à débit constant)) proviendrait donc d'un amortissement réalisé par la colonne. De cette manière, le pourcentage d'amortissement du pic de micropolluants par la colonne de CA serait de 46% (soit 4,6%.g^{-1} de CA). Dans le chapitre précédent, les pourcentages d'amortissement en mélange binaire qui étaient obtenus avec la colonne de CA étaient compris entre 2,6 et 6,6%.g^{-1} de CA selon le pic effectué. Bien que les conditions opératoires ne soient pas les mêmes (TSH, mélange, pic de pollution…), les facteurs d'amortissement sont globalement du même ordre de grandeur/

L'étude s'intéresse maintenant au suivi de l'alimentation en DCO (Figure 71) : l'analyse nommée "entrée globale" prend en compte la DCO apportée par la solution nutritive et la DCO provenant de la solution de micropolluants (dilués dans l'éthanol et le méthanol). L'analyse de la sortie de la colonne de CA mesure uniquement la DCO de l'effluent ayant traversé la colonne. La solution nutritive étant placée directement dans le bassin aéré, la mesure de la DCO en sortie de colonne renseigne sur la quantité de micropolluants, éthanol et méthanol retenus sur la colonne.

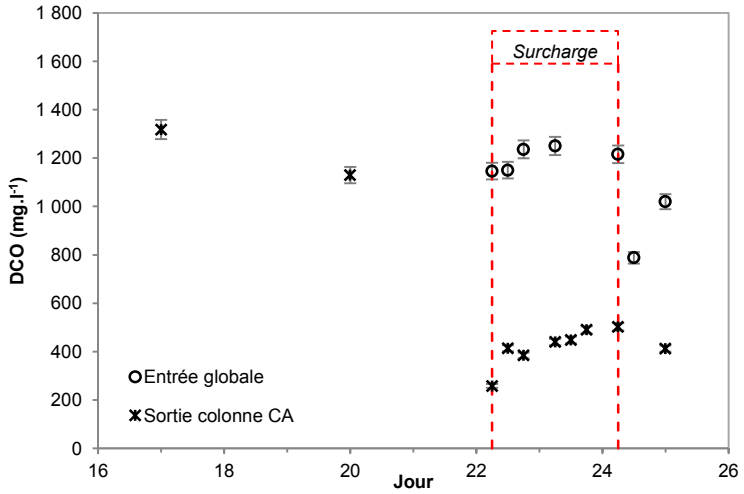


Figure 71 : Evolution de la DCO en entrée de traitement au cours du pic de pollution sur le pilote couplant adsorption/désorption et oxydation biologique.

Avant le pic de pollution, la DCO globale en entrée de colonne est autour de 1130 mg.l^{-1} (valeur mesurée, les valeurs théoriques sont respectivement de 1003 mg.l^{-1} avant le pic et 1130 mg.l^{-1} pendant le pic (Tableau 33)). Le pic a eu pour conséquence une augmentation, attendue par ailleurs, à 1250 mg.l^{-1}.

VII.3.2.b Bilans massiques

Deux bilans (pendant et après le pic) sur les concentrations en DCO ont été réalisés sur l'entrée du pilote à partir des données expérimentales mesurées et des pourcentages théoriques de DCO apportée par chacune des deux alimentations dans le flux global (1,25 l.h^{-1}) :

- pendant le pic : 62,9% pour les micropolluants dilués dans le mélange d'alcools et 37,1% pour la solution nutritive;
- après le pic : 58,0% pour les micropolluants dilués dans le mélange d'alcools et 42,0% pour la solution nutritive (Tableau 33).

La Figure 72 présente (partie gauche) le bilan sur la DCO globale mesurée avant la colonne d'adsorbant. D'après les pourcentages de DCO apportés par la solution du pousse-seringue (micropolluants + MeOH + EtOH), le flux de DCO entrant sur la colonne et susceptible d'être amorti est déduit à 786,3 mg.l^{-1} pendant le pic. Après le pic, ce même flux d'entrée est réduit à 591,6 mg.l^{-1}.

Dans un second temps, l'impact de la colonne sur le flux de DCO la traversant est schématisé. Pendant le pic, la concentration de DCO mesurée à la sortie de la colonne est de 440 mg.l^{-1} contre 786,3 mg.l^{-1} en entrée: la colonne retient 44% de la DCO entrante par adsorption. Cette valeur concorde avec les observations précédentes sur les résultats en sortie de pilote où une adsorption de 46% des micropolluants en surcharge avait été prédite à partir des concentrations de DCO mesurées.

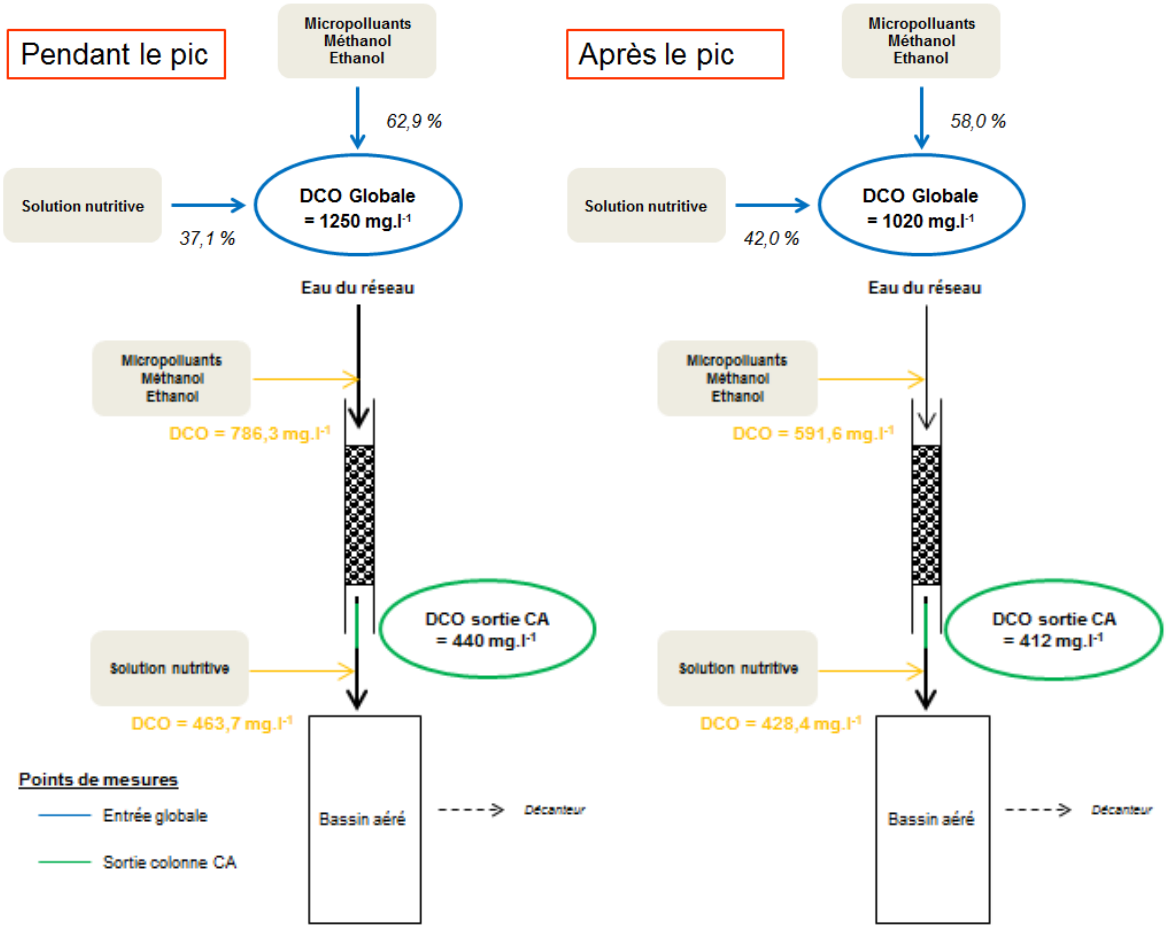


Figure 72 : Bilan DCO sur les alimentations du pilote couplé pendant et après le pic de pollution.

La DCO en entrée de bassin aéré est donc réduite de 1250 mg.l^{-1} à 903,7 mg.l^{-1} (fractions de $DCO_{sortie\ CA}$ + $DCO_{solution\ nutritive}$ dans le flux global) soit un amortissement de 27,7% de la pollution entrante dans les conditions opératoires fixées. La mise en place de la colonne d'adsorbant permet donc bien de réduire l'amplitude du pic de pollution.

Le bilan effectué après le pic (Figure 72), conduit à une adsorption de seulement 30% de la DCO entrante sur la colonne d'adsorbant : la concentration en entrée de colonne est réduite à 592,6 mg DCO.l^{-1} lors du retour à la concentration initiale C_0 d'alimentation et la DCO relevée en sortie de colonne est de 412 mg.l^{-1}. Malgré une baisse de la concentration entrante, la DCO en sortie de colonne d'adsorbant n'est que faiblement modifiée ce qui laisse supposer qu'un relargage des polluants accumulés pendant le pic s'opère. La phase de désorption n'a malheureusement pas pu être étudiée plus longuement du fait du dysfonctionnement matériel sur le pilote au Jour 26. Un début de colmatage de la colonne a également été observé, réduisant considérablement le débit de passage sur la colonne d'adsorption. Ce phénomène, qui n'a pas été étudié dans ce travail, peut nuire gravement aux performances du procédé couplé et nécessiterait d'être examiné plus spécifiquement.

VII.3.3 Impact du pic de micropolluants sur les rendements épuratoires

Concernant les rendements épuratoires des paramètres globaux (DCO et COT) et des micropolluants (phénanthrène et pyrène), regroupés sur la Figure 73-A, leurs évolutions peuvent être séparées en deux comportements distincts : celui des concentrations de COT et de DCO, où des variations sont observées, et celui des micropolluants, où les pourcentages d'abattement restent constants au fil du temps.

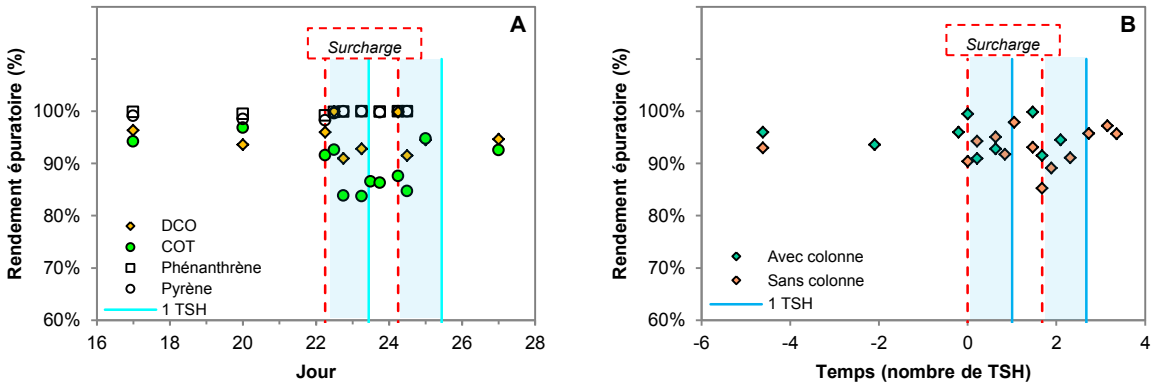


Figure 73 : Evolution des rendements épuratoires en DCO, COT, phénanthrène et pyrène au cours du pic de pollution sur le pilote avec colonne d'adsorbant (A) et superposition des rendements épuratoires en DCO sur le pilote avec et sans colonne d'adsorbant (B).

Les rendements épuratoires en DCO et en COT se stabilisent autour de 95% avant le pic de pollution. Une légère diminution est observée au cours du pic avec respectivement – 4 et – 9% pour la DCO et le COT. Les abattements reviennent ensuite très rapidement (moins de 1 TSH) à leur valeur initiale lorsque le pic est terminé. Ce comportement est relativement similaire à celui qui avait pu être observé lors du pic sans colonne. La superposition des rendements épuratoires en DCO lors des surcharges sur le pilote avec et sans colonne d'adsorbant (Figure 73-B) indique, comme attendu, une diminution moins importante des rendements épuratoires pendant le pic de pollution lors de la mise en œuvre de la colonne d'adsorbant, le phénomène n'est cependant pas aussi accentué que ce qui était attendu.

Concernant les micropolluants, les performances épuratoires lors du couplage sont très bonnes, avec un abattement supérieur à 98% aussi bien pour le phénanthrène que pour le pyrène. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues lors du premier pic de polluants, sur le pilote de traitement biologique non couplé. La même conclusion peut alors être avancée, à savoir que dans la gamme de concentrations utilisée pour réaliser le pic de pollution, la capacité épuratoire de la biomasse pour les micropolluants n'est pas modifiée. Néanmoins, cette hypothèse n'exclue pas la possibilité d'un impact intrinsèque sur la biomasse comme conséquence à plus long terme.

VII.3.4 Impact du pic de micropolluants sur la biomasse

Les résultats des analyses sur la biomasse sont fournis sur la Figure 74 et apportent également des éléments de discussion dans la comparaison du procédé seul et couplé.

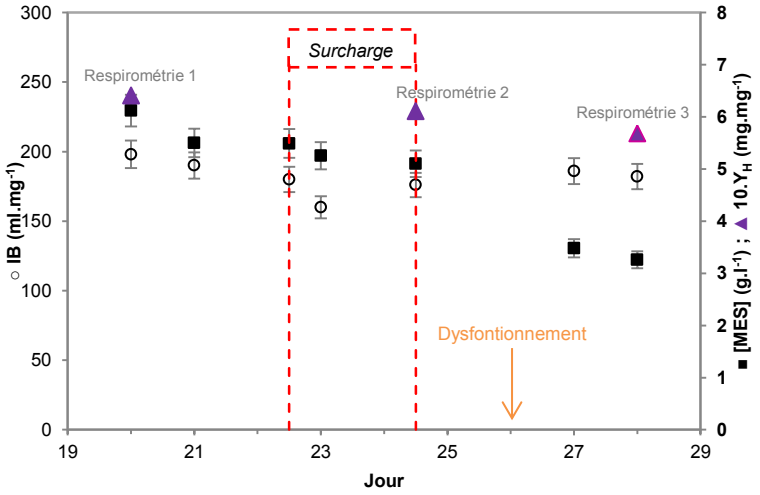


Figure 74 : Evolution de l'indice de boues, de la concentration en MES et du rendement hétérotrophe au cours du pic de pollution sur le pilote couplant adsorption/désorption et traitement biologique. ○ IB (ml.g^{-1}), ■ [MES] (g.l^{-1}), ▲ 10.Y_H (mg.mg^{-1}).

Une chute significative de la concentration en MES est observée à la suite du pic. Cependant, cette perte de boues est difficilement attribuable au pic en lui-même car un dysfonctionnement de la pompe de recirculation est survenu au Jour 26, entraînant une perte importante de boues biologiques. Bien que les résultats en MES ne soient pas exploitables après le pic de pollution, il est tout de même intéressant de noter que lors du pic, aucune surproduction de biomasse n'est observée en réponse à la variation de concentrations puisque la concentration en MES est restée constante. De plus, contrairement aux résultats obtenus pour l'essai sans couplage, le pic de pollution n'a pas entrainé d'augmentation de l'indice de boues dans le réacteur biologique. Les observations visuelles n'ont pas révélé non plus d'apparition de filaments en réponse à la toxicité du pic (aspect laiteux et gluant de la biomasse). Ainsi, il semblerait donc que le couplage du traitement biologique à une colonne d'adsorbant permette d'éviter l'impact toxique d'une variation de charge sur la biomasse épuratrice.

Concernant les résultats des respirométries (respirogrammes en Annexe 10), leur analyse peut être décomposée en deux parties. Tout d'abord, les deux premières respirométries réalisées (J20 et J24) donnent une indication de l'impact immédiat de la variation de charge sur l'activité respiratoire. En reprenant l'hypothèse effectuée dans la partie VI.2.3 traitant de l'impact d'un pic de pollution sur le traitement biologique non couplé, le taux de variation du rendement de conversion peut être calculé en considérant que l'activité respiratoire mesurée 48 h avant le début du pic est la même au début du pic. De cette manière, le rendement voit sa valeur baisser de 0,64 à 0,61 mg.mg^{-1}, soit une différence de 0,015 mg.mg^{-1}.j^{-1}. Dans la deuxième partie des résultats, le test respirométrique concerne la mesure à J+4 après la fin de la surcharge. En continuité de la phase précédente, une baisse de

l'activité respiratoire est observée (Y_H = 0,57 mg.mg^{-1}). Le rendement de conversion passe donc, sur la durée de l'essai, de Y_H = 0,64 mg.mg^{-1} à Y_H = 0,57 mg.mg^{-1} en 8 jours soit une baisse moyenne de 0,009 mg.mg^{-1}.j^{-1}. En valeur absolue, cette variation est 4 fois moins importante que pour l'expérience sans la colonne. Ces résultats confirment donc que la mise en place de la colonne d'adsorption/désorption semble permettre d'éviter les impacts toxiques d'un pic de micropolluants sur la biomasse épuratrice. En effet, un dysfonctionnement (perte de boues) est survenu entre la fin de la surcharge et la dernière mesure. La variation observée peut aussi être attribuée à cet évènement? Toutefois, la tendance du rendement Y_H à décroître plutôt qu'à augmenter montre une réaction différente de la variation de concentration en micropolluants sur la biomasse. En tout état de cause, un "regain" de production de biomasse est constaté. Cette observation est à mettre en parallèle avec les résultats sur l'indice de boues qui démontraient l'absence de développement filamenteux. Ceci laisse penser à une réaction de protection par surproduction de biomasse des microorganismes épurateurs, par ailleurs de flore variée (observations du paragraphe II.3.2) en présence de molécules toxiques, à des concentrations "lissées".

VIII. CONCLUSION

Les essais réalisés au cours de ce chapitre ont permis d'apprécier la capacité du couplage d'une colonne d'adsorption/désorption à un traitement biologique par boues activées pour améliorer les performances épuratoires de ce dernier.

En fonctionnement stable, le procédé de traitement biologique a présenté de bonnes performances épuratoires avec des abattements globaux supérieurs à 98%. Cette dépollution est réalisée par une microfaune riche et diversifiée parmi laquelle plusieurs individus caractéristiques des paramètres opératoires (charge de fonctionnement et âge de boues) ont pu être observés et identifiés au microscope électronique (vorticelles, rotifères…). Néanmoins, les pertes par stripping participent à hauteur de 40% à l'élimination biologique (bullage du bassin aéré). Bien que les tests n'aient pas été faits en conditions stériles et que l'apport en nutriments a peut-être permis une réactivation de l'activité biologique pendant les mesures, il est possible de dire que la volatilisation des polluants constitue une source non négligeable de relargage atmosphérique de la pollution carbonée de l'effluent à traiter, qui inclue les micropolluants tels que les HAP ou les alkylphénols.

Afin de s'intéresser aux bénéfices apportés par un couplage de l'adsorption/désorption et du traitement biologique, deux essais de traitement biologique ont été réalisés dans les mêmes conditions, avec et sans colonne d'adsorbant en amont. Plusieurs paramètres ont été suivis et leurs évolutions ont pu être comparées d'un essai à l'autre.

Concernant les paramètres physico-chimiques, aucune source potentielle de dysfonctionnement n'a été détectée dès lors que les paramètres ont été maintenus constants à l'aide notamment d'acide

phosphorique pour le pH. Par contre, des écarts de comportements se sont exprimés à la fois sur les rendements épuratoires ainsi que sur la biomasse épuratrice.

Que ce soit avec ou sans couplage à la colonne de CA, il a pu être constaté que les quantités DCO de micropolluants injectées en surcharge étaient retrouvées en sortie de pilote dans des proportions identiques. Ces observations étayent l'hypothèse (i) d'une consommation totale de la fraction facilement assimilable de l'effluent synthétique et (ii) d'une très faible dégradation des micropolluants en surcharge. La mise en place de la colonne de CA a cependant réduit l'amplitude du pic de micropolluants aussi bien en entrée qu'en sortie de pilote, permettant un respect des normes de rejet DCO en sortie.

Les rendements épuratoires sur les micropolluants n'ont pas varié au cours des essais, ce qui n'est pas surprenant connaissant leurs faibles concentrations et par conséquent leur impact mineur dans la DCO globale de l'effluent synthétique à traiter. Ceci laisse penser que dans la gamme de concentrations utilisée, les éventuels impacts d'un pic de micropolluants ne sont pas immédiatement visibles sur leurs rendements épuratoires et qu'il serait souhaitable de poursuivre ces essais avec des gammes de variation plus importantes. Cependant, des effets ont pu être mis en évidence au niveau de la biomasse elle-même.

En effet, il a été démontré qu'un pic de pollution sur le procédé biologique non couplé engendre une toxicité sur la biomasse épuratrice qui s'exprime par une diminution de l'activité respiratoire et une augmentation de l'indice de boues, directement reliée à l'apparition de bactéries filamenteuses. Ces filaments ont, dans d'autres circonstances, pu être identifiés et leur traitement, bien qu'efficace, s'est avéré délicat à mettre en œuvre et nécessite un diagnostic précoce. L'apparition d'un foisonnement filamenteux a donc des conséquences désastreuses sur le pilote de biodégradation, difficilement remédiables. C'est pourquoi, le foisonnement survenu suite à la variation de charge indique une toxicité importante du pic sur la biomasse. Lors de la mise en place du couplage avec l'adsorption, de tels effets ont été évités : l'indice de boues n'a pas évolué (< 200 $ml.g^{-1}$) et aucune variation de l'activité respiratoire n'a été observée.

Les bénéfices apportés par un couplage de l'adsorption à la biodégradation ont donc été mis en évidence et les impacts de la variation de charge avec et sans colonne sur les principaux indicateurs de traitement sont résumés dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Résumé comparatif des impacts d'une variation de charge sur les principaux indicateurs de fonctionnement du procédé de biodégradation seul et couplé.

Indicateur	*Sans couplage*	*Avec couplage*
Respect des normes de rejet en sortie de traitement **lors d'un pic de pollution**	☒ Non	☑ Oui
Rendements épuratoires globaux	→ Constants	→ Constants
Rendements épuratoires micropolluants (pour ceux analysés)	Pas d'impact	Pas d'impact
Maintien de la qualité de la croissance non filamenteuse	☒ Non	☑ Oui
Activité respiratoire	↘ Diminution	↗ Augmentation

Conclusion générale

Un bilan peut être dressé à l'issue de la présentation des résultats dans ce manuscrit. Le travail de thèse avait pour objectifs d'étudier la faisabilité et l'intérêt du couplage d'une colonne d'adsorbant à un traitement biologique conventionnel afin de lisser les pics de pollution régulièrement observés sur les ERI. L'étude de l'adsorption/désorption d'une part et, du traitement biologique d'autre part, a permis de poser les bases importantes pour le développement du procédé couplé en tirant des enseignements des résultats expérimentaux.

▶ **Adsorption/désorption**

Les ***charbons actifs*** se sont révélés être les adsorbants les plus adaptés pour la mise en œuvre du procédé comparativement à de la clinoptilolite qui présente des capacités d'adsorption largement inférieures aux CA.

Par ailleurs, cette section a permis de lever l'un des freins les plus importants au développement du procédé en démontrant que ***les polluants adsorbés sur CA peuvent être désorbés en phase aqueuse par simple gradient de concentration***. Ceci est permis grâce à la nature principalement électrostatique des interactions mises en jeu pendant la phase préalable d'adsorption.

Néanmoins, les essais de cycles d'adsorption/désorption de la MDEA et du DMP sur colonne de CA ont mis en évidence l'existence d'une ***irréversibilité partielle*** de l'adsorption impliquant une compartimentation de la capacité totale d'adsorption en fraction réversible (qui correspond à la capacité d'adsorption effective) et irréversible. Toute l'importance de l'étude sur colonnes a alors été révélée, puisque les essais batch seuls ne permettent pas de prédire la capacité d'adsorption effective du CA. L'irréversibilité partielle, observée sur les premiers cycles d'adsorption/désorption n'entrave pas la réalisation de cycles consécutifs. En effet, après un ***conditionnement de la colonne***, nécessaire à la saturation sites d'adsorption irréversibles, la colonne présente une ***capacité effective*** d'adsorption et de désorption ***stable*** dans le temps.

L'amortissement de pics de pollution par colonne de CA a également été validé dans cette phase d'étude de la thèse. Les résultats ont démontré des pourcentages d'amortissement variables en fonction du soluté avec des cinétiques de désorption plus lente que celles d'adsorption. Ceci implique alors, que des ***intervalles de temps*** suffisamment longs entre les pics doivent être respectés pour permettre la désorption des composés. A charge constante, les tendances d'amortissement indiquent que les performances d'atténuation d'un pic sont vraisemblablement gouvernées par son ***amplitude*** plutôt que par sa durée.

Les ***phénomènes de compétition*** entre solutés ont pu être examinés grâce à des expériences sur un mélange binaire contenant de la MDEA et du DMP dans des proportions massiques identiques. L'ensemble des essais en mélange a, comme attendu, confirmé que des phénomènes de compétition ont lieu au sein de la colonne d'adsorbant, et qu'ils sont largement influencés par les propriétés physico-chimiques des composés (masse molaire et hydrophobicité principalement). Les degrés

d'amortissement des pics de pollution de chacun des constituants d'un mélange varient selon la capacité d'adsorption et la sélectivité du CA pour un composé donné.

Par ailleurs, les données expérimentales en corps purs ont pu être modélisées de manière satisfaisante. Après avoir comparé deux équations d'isothermes, le modèle de Freundlich a fourni une meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux et une prédiction satisfaisante des capacités d'adsorption du charbon actif vierge sur colonne. L'utilisation de l'isotherme de Freundlich et du modèle LDF a par ailleurs permis de modéliser les cycles d'adsorption et de désorption du DMP et de la MDEA en corps purs. A partir des paramètres identifiés sur le premier cycle d'adsorption, le modèle développé a également permis de simuler convenablement les réponses de la colonne d'adsorbant aux pics de pollution de la MDEA.

Le lien entre certaines des observations effectuées sur l'unité d'adsorption seule et ses implications dans le procédé couplé peut être fait. La désorption parfois incomplète des polluants nécessite que le dimensionnement de la colonne d'adsorbant du procédé couplé soit effectué sur la capacité effective d'adsorption du CA et non sur sa capacité d'adsorption totale. De plus, l'existence de phénomène de compétition implique que les performances d'atténuation seront variables selon le polluant et qu'il est également important d'intégrer ces écarts à la réflexion sur le dimensionnement de la colonne.

▶ **Epuration biologique**

Les essais réalisés ont montré une bonne épuration de l'effluent synthétique par boues activées avec, en régime de fonctionnement établi, des rendements épuratoires supérieurs à 95% pour les micropolluants et supérieurs à 90% pour la DCO et le COT.

Les bilans effectués sur les concentrations en DCO et en COT pendant le pic de pollution, ont mis en évidence que ***la biomasse ne s'adaptait pas aux nouvelles concentrations de l'effluent*** ce qui conduit à un ***transit des micropolluants en surcharge de l'entrée à la sortie du pilote sans biodégradation***. Cette observation permet de mieux comprendre l'intérêt de la mise en place de la colonne de CA qui vient amortir la surcharge par adsorption (déplacement de l'équilibre). La conséquence directe est une réduction de la quantité de polluants en surcharge non biodégradés ce qui permet de maintenir la qualité de l'effluent traité à un niveau compatible avec les réglementations en vigueur.

Cette partie de l'étude a été très délicate à réaliser. En effet, pendant les expérimentations, de nombreuses difficultés ont été rencontrées, causées par des dysfonctionnements techniques du pilote de biodégradation. Dans la plupart des cas, ces perturbations ont conduit à des efflorescences filamenteuses qui ont très rapidement colonisé l'ensemble de l'installation, rendant impossible le traitement des filaments. L'analyse des dysfonctionnements et la recherche des causes ont permis de tirer des enseignements pour les études futures sur le traitement biologique à l'échelle laboratoire. Ainsi, les deux principales recommandations concernent :

1. L'alimentation avec une *source carbonée facilement assimilable complexe*. L'utilisation d'un mélange acétate de sodium/peptone de soja s'est montrée efficace à court terme puisqu'aucun épisode filamenteux "spontané" (de cause indéfinie) n'a été observé suite à la modification de l'alimentation.

2. Dans la mesure du possible, travailler sur une installation autonome (air comprimé et électricité) afin de ne pas subir les pannes techniques générales qui sont lourdes de conséquences lors d'étude sur le vivant et consomment un temps important, bien souvent précieux.

▶ **Intérêt du couplage**

La dernière partie de l'étude s'est intéressée au couplage des deux procédés et a permis de mettre en avant une partie des bénéfices apportés par une telle mise en œuvre dès lors que sa capacité à ***lisser des pics de pollution*** a été validée : l'amplitude d'un pic de concentration en micropolluants (Cx4 - 48h) a été réduite avec un pourcentage d'atténuation de 46% réalisé par la colonne de CA sur la DCO apportée par les micropolluants.

Le premier intérêt majeur du procédé couplé réside dans le ***respect des normes de rejet***. En effet, le pic de pollution réalisé sur le traitement biologique a conduit à un dépassement de la norme de rejet DCO en sortie alors que sur le procédé couplé, les concentrations de DCO de l'effluent traité sont restées inférieures au seuil maximal de rejet autorisé. La mise en place d'une colonne d'adsorbant peut donc permettre de maintenir une qualité d'effluent satisfaisante sur les procédés biologiques traitant des effluents sujets à des variations de concentrations.

Le second bénéfice concerne la limitation des dysfonctionnements biologiques conséquents aux pics de pollution. Une ***réduction du stress biologique*** a pu être observée. Elle s'est exprimée à deux niveaux :

- Le pic de pollution n'a pas entraîné d'épisode filamenteux sur le procédé couplé. Le lissage du pic par la colonne d'adsorbant a donc réduit les concentrations en polluants à un seuil suffisamment bas pour ne pas entraîner de changement de mode de croissance chez les microorganismes.
- L'activité respiratoire des microorganismes a été maintenue lors de la mise en place de la colonne.

Conjointement à ces bénéfices, les rendements épuratoires sur les concentrations en DCO et en COT, ainsi que sur les micropolluants sont restés à des niveaux équivalents lors du couplage. Les performances de l'épuration biologique ne sont donc pas affectées. Ces résultats démontrent l'intérêt de la mise en œuvre du procédé et sont prometteurs pour son développement à plus grande échelle afin de limiter les impacts négatifs de fluctuations de concentrations dans les ERI.

De plus, l'examen distinct des deux unités du procédé couplé a dégagé des phénomènes importants et apporté des réponses aux verrous techniques soulevés en début d'étude.

► Perspectives

Plusieurs perspectives de réflexion et d'investigation peuvent être proposées :

- Afin de comprendre les dynamiques d'adsorption et de désorption s'opérant au sein de la colonne d'adsorbant, il serait intéressant de reprendre les essais de pic de pollution sur le procédé couplé en maintenant un suivi sur une période plus longue après la surcharge. En effet, les dysfonctionnements n'ont pas permis d'observer et d'étudier la phase de désorption des polluants adsorbés pendant les pics de concentrations entrantes. Les dynamiques étant fortement susceptibles de varier d'une taille de colonne à une autre, ce phénomène nécessiterait une étude plus approfondie pour permettre un dimensionnement du procédé couplé.
- Le travail avec un effluent réel avec, dans le cas idéal, des essais de couplage sur sites permettrait de définir les bénéfices et limitations du procédé à plus grande échelle. La complexité de la matrice réelle et les phénomènes de compétition inhérents à l'augmentation du nombre de solutés conduiraient à une approche plus globale du procédé couplé et de sa mise en œuvre.
- La modélisation (i) des phénomènes d'adsorption et de désorption observés pendant les cycles et les pics en mélange et (ii) du procédé couplé, constituerait un outil précieux. En effet, il pourrait permettre de prédire le comportement de la colonne (amortissement) et du traitement biologique (rendements épuratoires) pendant les fluctuations de concentration entrante en s'affranchissant d'une partie du travail expérimental.
- L'étude du colmatage de la colonne par développement d'un biofilm microbien. Ce phénomène, non investigué au cours de cette thèse, pourrait être une limitation majeure aux performances d'amortissement de la colonne. Néanmoins, la mise en œuvre de conditions opératoires telles que des rétrolavages ou l'utilisation d'un système intégrant deux unités d'adsorption pourraient tout à fait pallier à cet éventuel problème afin qu'il ne constitue pas un frein au développement du procédé couplé, qui s'est avéré, dans les domaines étudiés, prometteur.

Nomenclature et abréviations

NOMENCLATURE

a	Constante cinétique d'adsorption	$g.mg^{-1}.min^{-1}$
a_s	Surface spécifique	$m^2.g^{-1}$
A	Pourcentage d'atténuation de la colonne	%
$\mathcal{A}$	Age de boues	*j*
CC	Coefficient de charge	*min*
C	Concentration en composé	$mg.l^{-1}$
C_e	Concentration en phase aqueuse à l'équilibre	$mg.l^{-1}$
C_{max}	Concentration maximale relevée en sortie de colonne	$mg.l^{-1}$
C_p	Concentration du pic de pollution entrant sur la colonne	$mg.l^{-1}$
C_s	Concentration à la surface du solide	$mg.l^{-1}$
C_0	Concentration initiale d'alimentation de la colonne	$mg.l^{-1}$
d_p	Diamètre moyen de pore	*nm*
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
D_{ax}	Coefficient de dispersion axiale	$m^2.s^{-1}$
D_c	Diamètre de colonne	*m*
D_g	Diamètre de grain	*m*
D_p	Coefficient de diffusion particulaire	$m^2.s^{-1}$
D_s	Coefficient de diffusion superficielle	$m^2.s^{-1}$
ε	Porosité du lit	-
F	Capacité fractionnaire	%
F_{slow}	Fraction désorbée rapidement	-
$F_{very\ slow}$	Fraction désorbée lentement	-
H	Constante de Henry	$Pa.m^3.mol^{-1}$
H_c	Hauteur de colonne d'adsorbant	*m*
H_{ZTM}	Hauteur de la zone de transfert de masse	*m*
IB	Indice de boues	$ml.g^{-1}$
J_i	Flux de transfert	$mg.m^{-2}.s^{-1}$
k_1	Constante cinétique d'adsorption de premier ordre	min^{-1}
k_2	Constante cinétique d'adsorption de second ordre	$mg.mg^{-1}.min^{-1}$
k_b	Constate cinétique de biodégradation	$L.g^{-1}_{MES}.j^{-1}$
k_c	Coefficient de transfert externe	$m^2.s^{-1}$
k_p	Coefficient de transfert interne	s^{-1}
k_{slow}	Constante de désorption rapide	h^{-1}
$k_{very\ slow}$	Constante de désorption lente	h^{-1}
K_{O2}	Concentration en oxygène dissous pour laquelle $\mu=\mu_{max}/2$	$mg.l^{-1}$

K_{NH4}	Concentration en azote ammoniacal pour laquelle $\mu=\mu_{max}/2$	$mg.l^{-1}$
K_{ow}	Constante de partage octanol/eau	-
K_s	Constante de demi-saturation	$mg.l^{-1}$
K_{s1}	Constante de pseudo-premier ordre	min^{-1}
K_{s2}	Constante de pseudo-second ordre	min^{-1}
K_T	Constante de transfert de masse	$m.s^{-1}$
L	Vitesse de transfert de l'adsorbant	$m.s^{-1}$
L_c	Longueur caractéristique	m
m	Masse d'adsorbant	g
M	Masse molaire	$g.mol^{-1}$
m_{ads}	Masse de polluant adsorbé	mg
[MES]	Concentration en matières en suspension	$g.l^{-1}$
$m_{dés}$	Masse de polluant désorbé	mg
m^*_{ads}	Masse de polluant adsorbé en mélange	mg
$m^*_{dés}$	Masse de polluant désorbé en mélange	mg
O_2	Concentration en oxygène dissous	$mg.l^{-1}$
P	Production de boues	$g.j^{-1}$
q	Quantité de polluant adsorbé en corps pur par unité de masse d'adsorbant	$mg.mg^{-1}$
q*	Quantité de polluant adsorbé en mélange par unité de masse d'adsorbant	$mg.mg^{-1}$
$\overline{q}$	Quantité de polluant adsorbé moyenne par unité de masse d'adsorbant	$Mol.kg^{-1}$
q_0	Capacité d'échange initiale par unité de masse d'adsorbant	$mg.mg^{-1}$
q_e	Quantité de polluant adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant	$mg.mg^{-1}$
q_m	Quantité maximale de polluant adsorbé par unité de masse d'adsorbant	$mg.mg^{-1}$
q_t	Quantité de polluant adsorbé au temps t par unité de masse d'adsorbant	$mg.mg^{-1}$
Q	Débit volumique	$m^3.s^{-1}$
Q_{purge}	Débit journalier de purge	$l.j^{-1}$
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
ρ_{AC}	Masse volumique du charbon actif	$kg.m^{-3}$
r	Rayon de la particule	m
r_b	Vitesse de biodégradation	$\mu g.l^{-1}.j^{-1}$
R_e	Nombre de Reynolds : Re=u.L/v	-
S	Concentration en substrat	$mg.l^{-1}$
S_c	Nombre de Schmidt : Sc=v/D	

S_e	Section de colonne	*m²*
S_h	Nombre de Sherwood : Sh= $K_T.L_c/D$	
S_p	Surface spécifique	$m^2.kg^{-1}$
t_0	Temps initial	*temps*
t_{eq}	Temps d'équilibre	*temps*
t_p	Temps de percée	*temps*
t_s	Temps de saturation	*temps*
T	Température	*°C*
T_e	Température d'ébullition	*°C*
τ	Tortuosité	-
τ_{exp}	Temps de séjour expérimental	*h*
$\tau_{théorique}$	Temps de séjour théorique	*h*
u	Vitesse en fût vide	$m.s^{-1}$
μ	Taux de croissance global	$Temps^{-1}$
μ_{max}	Taux de croissance maximal	$Temps^{-1}$
$v_{initiale}$	Vitesse initiale d'adsorption ou de désorption	$mg.l^{-1}.min^{-1}$
V	Volume de fluide	*l*
V_{BA}	Volume du bassin aéré	*l*
VD_{30}	Volume de boues décanté en 30 min	*ml*
V_{eff}	Volume effectif	*l*
$V_{percée}$	Volume d'effluent traité à la percée	*ml*
V_{poreux}	Volume poreux	$cm^3.g^{-1}$
V_{purge}	Volume de boues purgé quotidiennement	$L.j^{-1}$
$V_{saturation}$	Volume d'effluent traité à saturation	*ml*
W	Degré d'hystérèse	*%*
x	Distance par rapport à l'entrée de la colonne	*m*
Y_H	Rendement de conversion hétérotrophe	$mg.mg^{-1}$

ABREVIATIONS

AP	Alkylphénol
ATU	Allylthiourée
BaP	Benzo[a]pyrène
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène
CA	Charbon Actif
CAG	Charbon Actif Granulaire
CAP	Charbon Actif en Poudre
CE50	Concentration Efficace médiane
CMR	Cancérigène Mutagène Reprotoxique
COT	Carbone Organique Total
COV	Composé Organique Volatil
DBO	Demande Biologique en Oxygène
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DEA	Diéthanolamine
DMP	2,4-Diméthyléthanolamine
DTS	Distribution des Temps de Séjour
EA	Ethanolamine
ECBT	Empty Bed Contact Time
ERI	Eaux Résiduaires Industrielles
ERU	Eaux Résiduaires Urbaines
FID	Flame Ionization Detector – Détecteur à Ionisation de Flamme
GC	Gas Chromatography – Chromatographie Gazeuse
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HPLC	High Performance Liquid Chromatography – Chromatographie Liquide Haute Performance
LDF	Linear driving force
MDEA	Méthyldiéthanolamine
MES	Matières En Suspension
MO	Matière Organique
MS	Mass Spectrometry – Spectrométrie de Masse
NP	Nonylphénol
NQE	Norme de Qualité Environnementale
NT	Azote total
OP	Octylphénol
pH_{PZC}	pH de charge nulle

PDMS/DVB	Polydiméthylsiloxane/Divinylbenzène
Phe	Phénanthrène
PSDM	Pore and surface diffusion model
Pyr	Pyrène
TC	Carbone total
TEG	Triéthylène Glycol
TSH	Temps de séjour hydraulique
ZTM	Zone de transfert de masse

Listes des figures et des tableaux

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Démarche expérimentale suivie. 22

Figure 2 : Filière de traitement des eaux usées de raffinerie (Lesage, 2005). 29

Figure 3 : Conversion de la matière organique lors de la croissance hétérotrophe. 31

Figure 4 : Principe et mécanismes principaux d'élimination des polluants organiques dans un réacteur biologique. 32

Figure 5 : Etapes de la dégradation bactérienne de la pollution azotée. 33

Figure 6 : Voie métabolique de dégradation du naphtalène par *Pseudomonas sp.* et *Acinobacter calcoaceticus* (Young and Cerniglia, 1995). 34

Figure 7 : Evolution de la récalcitrance des HAP à la biodégradation en fonction de leur structure, de leur masse molaire, de leur coefficient de partage octanol/eau et de leur solubilité (Cerniglia, 1992). 35

Figure 8 : Relation entre K_s (solubilité dans l'eau à 25°C) et K_f (constante d'adsorption de Feundlich) obtenue sur les isothermes d'adsorption de BTEX en mono-constituants sur CAP (Mason et al., 2000). 42

Figure 9 : Variation de K_{ow} en fonction de la solubilité dans l'eau de pesticides (Tomlin, 1995). 43

Figure 10 : Représentation schématique de la structure des charbons actifs (Stoeckli, 1990). 44

Figure 11 : Structure élémentaire des zéolithes. 45

Figure 12 : Exemples de structures cristallines de différents types de zéolithes. 45

Figure 13 : Etapes du mécanisme d'adsorption. 46

Figure 14 : Diffusion poreuse et superficielle. 46

Figure 15 : Description et utilisation des courbes de percée. 48

Figure 16 : Découpage du lit d'adsorbant en parties élémentaires. 56

Figure 17 : Mesures expérimentales de concentrations en toluène (à gauche) et en acétone (à droite) en corps purs à la sortie d'une colonne de GAC pendant des pics de pollution (Li and Moe, 2005). .. 57

Figure 18 : Mesures expérimentales de concentrations en toluène et en acétone dans un mélange à la sortie d'une colonne de GAC pendant des pics de pollution (Li and Moe, 2005). 58

Figure 19 : Courbes de percée pour différents temps de contact et différentes concentrations entrantes en toluène (Moe and Li, 2005). 59

Figure 20 : Effet d'une colonne de charbon actif sur l'élimination des fluctuations de concentrations en toluène sur un biofiltre (Weber and Hartmans, 1995). 60

Figure 21 : Schéma conceptuel de la filière de traitement envisagée. 61

Figure 22 : Distribution granulométrique du GAC 1240 (à gauche) et du NCL 1240 (à droite) (Mastersizer 2000; Malvern Instrument®). 68

Figure 23 : Photographie du dispositif expérimental pour l'étude des cinétiques d'adsorption (agitateur rotatif Heidolph Reax®). 69

Figure 24 : Dispositif expérimental pour les essais d'adsorption/désorption sur colonnes. 70

Figure 25 : Cinétique d'adsorption du phénanthrène sur GAC 1240, NCL 1240 et zéolithe (T=21°C). 74

Figure 26 : Cinétiques d'adsorption du phénanthrène (A) (C_0 = 933,4 µg.l^{-1}), du pyrène (B) (C_0 = 138,7 µg.l^{-1}), de l'octylphénol (C) (C_0 = 1194,7 µg.l^{-1}) et du nonylphénol (D) (C_0 = 1002,2 µg.l^{-1}) sur GAC 1240 et NCL 1240 à 21°C (C_{CA} = 0,45 g.l^{-1}). 75

Figure 27 : Structures possibles de groupements de surface oxygénés conférant un caractère basique à la surface du CA. A : carbonyle, B : quinone, C : substitution d'un atome de carbone par un atome d'oxygène (Boehm, 1994). 76

Figure 28 : Courbe d'évolution des pH finaux en fonction des pH initiaux pour la détermination du pH de charge nulle. 77

Figure 29 : Cinétiques d'adsorption de la MDEA (A) et du DMP (B) sur charbon actif GAC 1240 à 23,1°C : données expérimentales et courbes de modélisation de premier et second ordre (C_0 = 1 g.l^{-1}, $C_{adsorbant}$ = 4 g.l^{-1} pour la MDEA et 2 g.l^{-1} pour le DMP). 78

Figure 30 : Isothermes d'adsorption de la MDEA (A) et du DMP (B) sur GAC 1240 à 25 ± 2°C : données expérimentales et modélisations de Langmuir et Freundlich. 80

Figure 31 : Comparaison des données isothermes expérimentales aux données bibliographiques : isothermes normalisées par la surface spécifique pour la MDEA et le DMP. 82

Figure 32 : Comparaison des courbes d'adsorption et de désorption de la MDEA et du DMP lors des cycles 1 (A et B) et 5 (C et D) en mélange avec les courbes hydrauliques. 84

Figure 33 : Premier cycle d'adsorption et de désorption de la MDEA (A) (TC_0 = 953 mg.l^{-1}, débit = 3,7 ml.min^{-1}) et du DMP (B) (TC_0 = 1319 mg.l^{-1}, débit = 3,9 ml.min^{-1}) sur lit de charbon actif GAC 1240. . 85

Figure 34 : Cycles d'adsorption et de désorption de la MDEA (A) (21 ± 1°C) et du DMP (B) (22 ± 1°C) sur lit fixe de GAC 1240 (C_0 = 2 g.l^{-1}, débit = 3,8 ml.min^{-1}). 87

Figure 35 : Percées d'adsorption (A) et courbes de désorption (B) des cinq cycles pour la MDEA (1) et le DMP (2)..... 87

Figure 36 : Evolution des masses adsorbées et désorbées de MDEA et de DMP pour les cinq cycles d'adsorption/désorption. 90

Figure 37 : Cycles globaux d'adsorption et de désorption d'une solution aqueuse contenant un mélange de MDEA (2 g.l^{-1}) et de DMP (2 g.l^{-1}) ($T_{moyenne}$ = 19,4°C et débit moyen = 3,8 ml.min^{-1}) 92

Figure 38 : Superposition des percées globales d'adsorption (A) et des courbes globales de désorption (B) pour les cinq cycles. 93

Figure 39 : Percées d'adsorption et courbes de désorption de la MDEA et du DMP en corps purs et en mélange pour les cycles 1, 2, 3, 4 et 5 (A, B, C, D et E) d'adsorption et de désorption sur colonne de GAC 1240. 95

Figure 40 : Modélisation des cycles d'adsorption et de désorption de la MDEA (A) et du DMP (B) avec le modèle LDF. 98

Figure 41 : Méthodologie expérimentale suivie pour la réalisation des pics de pollution (exemple du DMP). 1 : Stabilisation des capacités d'adsorption et de désorption de la colonne; 2 : Mise à l'équilibre de la colonne; 3 : Pics de pollution. 101

Figure 42 : Réponses de la colonne d'adsorbant à des pics de MDEA et de DMP : m_{CA} = 5 g, $H_{colonne}$ = 6 cm, Débit = 3,7 ml.min^{-1}, T = 20°C. 103

Figure 43 : Comparaison des pics de pollution en corps purs à coefficient de charge CC constant.. 106

Figure 44 : Modélisation des pics de MDEA en mono-constituant par le modèle LDF. 107

Figure 45 : Réponses globales à coefficients de charge constants de la colonne aux pics de pollution d'un mélange MDEA/DMP. 108

Figure 46 : Réponses de la colonne à chaque constituant du mélange (MDEA et DMP) lors de pics de pollution et courbes hydrauliques de réponse sans CA. 109

Figure 47 : Superposition des réponses de la colonne d'adsorbant à des pics de pollution de MDEA et de DMP et corps purs et en mélange. 112

Figure 48 : Schéma de principe du pilote de biodégradation.. 122

Figure 49 : Observation au microscope électronique de boues biologiques et exemples de bactéries présentes au sein d'un floc bactérien : (A) vue d'ensemble d'un floc bactérien, (B) bouquet de vorticelles, (C) rotifère, (D) nématode et (E) *Opercularia*. 126

Figure 50 : Schéma de principe du respiromètre. 129

Figure 51 : Respirogramme et protocole d'obtention. 130

Figure 52 : Synthèse de la méthode d'analyse par SPME-GC/MS. 131

Figure 53 : Distributions des temps de séjours : superposition des deux essais (A) et comparaison du signal obtenu au modèle utilisé (B). 133

Figure 54 : Domaines de volatilisation des composés selon la constante de Henry. 134

Figure 55 : Pourcentages de pertes "à blanc" pour les micropolluants. 135

Figure 56 : Représentation schématique de la répartition des pertes par volatilisation dans le pilote de biodégradation à partir des mesures de concentrations de COT et de DCO. 136

Figure 57 : Observation au microscope électronique de (A) flocs et filaments, (B) nid de métazoaires et (C) filaments. 138

Figure 58 : Observation au microscope électronique des boues avec coloration au bleu de méthylène. 139

Figure 59 : Observation microscopique des boues au cours du traitement contre les filaments après (A) 5 jours et (B) 8 jours. 140

Figure 60 : Suivi des paramètres hydrauliques (A) et de la biomasse (B) au cours de l'acclimatation. Figure A : ▲ O_2 ($mg.l^{-1}$), ● pH; □ IB ($ml.g^{-1}$). Figure B : ● [MES] ($g.l^{-1}$); □ IB ($ml.g^{-1}$). 141

Figure 61 : Evolution des paramètres physico-chimiques pendant le pic de pollution. ▲ O_2 ($mg.l^{-1}$), ● pH, □ T (°C). 142

Figure 62 : Evolution de la DCO en sortie de décanteur avant, pendant et après le pic de pollution. 143

Figure 63 : Evolution du COT en sortie de décanteur pendant le pic de micropolluants. 144

Figure 64 : Evolution des rendements épuratoires pour la DCO, le COT, le phénanthrène et le pyrène au cours du pic de pollution. 145

Figure 65 : Evolution de l'indice de boues, de la concentration en MES et du rendement hétérotrophe au cours du pic de pollution. ○ IB ($ml.g^{-1}$), ■ [MES] ($g.l^{-1}$), ▲ $10.Y_H$ ($mg.mg^{-1}$). 147

Figure 66 : Schéma de principe du procédé couplant adsorption/désorption et traitement biologique. 148

Figure 67 : Percée d'adsorption de l'acétate de sodium sur GAC 1240 (C_0 = 3 g.l^{-1}; m_{CA} = 10 g; h = 11,5 cm; Q = 4,1 ml.min^{-1}). 149

Figure 68 : Suivi des paramètres hydrauliques (A) et de la biomasse (B) au cours de l'acclimatation. Figure A : ▲ O_2 (mg.l^{-1}), ● pH, □ T (°C). Figure B : ● [MES] (g.l^{-1}), □ IB (ml.g^{-1}). 151

Figure 69 : Evolution des paramètres physico-chimiques au cours du pic de pollution couplant adsorption/désorption et traitement biologique. ▲ O_2 (mg.l^{-1}), ● pH, □ T (°C). 152

Figure 70 : Evolution de la DCO en sortie de traitement au cours du pic de pollution sur le pilote avec et sans colonne d'adsorbant. 153

Figure 71 : Evolution de la DCO en entrée de traitement au cours du pic de pollution sur le pilote couplant adsorption/désorption et oxydation biologique. 154

Figure 72 : Bilan DCO sur les alimentations du pilote couplé pendant et après le pic de pollution. ... 155

Figure 73 : Evolution des rendements épuratoires en DCO, COT, phénanthrène et pyrène au cours du pic de pollution sur le pilote avec colonne d'adsorbant (A) et superposition des rendements épuratoires en DCO sur le pilote avec et sans colonne d'adsorbant (B). 156

Figure 74 : Evolution de l'indice de boues, de la concentration en MES et du rendement hétérotrophe au cours du pic de pollution sur le pilote couplant adsorption/désorption et traitement biologique. ○ IB (ml.g^{-1}), ■ [MES] (g.l^{-1}), ▲ 10.Y_H (mg.mg^{-1}). 157

Figure 75 : Courbe de percée (adaptée de Le Cloirec (2003)). 205

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Substances du raffinage classées prioritaires et prioritaires dangereuses par la DCE. 28

Tableau 2 : Caractéristiques générales des charbons actifs et des zéolithes (Sun and Meunier, 2007). 41

Tableau 3 : Autres modèles isothermes. 54

Tableau 4 : Modèles rencontrés pour la modélisation des courbes de percée. 55

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques de la MDEA et du DMP. 67

Tableau 6 : Caractéristiques des charbons actifs. 67

Tableau 7 : Caractéristiques de la zéolithe. 68

Tableau 8 : Masses (m) et hauteurs (H) d'adsorbants dans les colonnes. 70

Tableau 9 : Conditions opératoires pour la réalisation des cycles d'adsorption et de désorption sur colonnes d'adsorbant. 71

Tableau 10 : Conditions opératoires pour les pics de pollution. 72

Tableau 11 : Groupements chimiques de surface du GAC 1240. 76

Tableau 12 : Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour l'adsorption de la MDEA et du DMP sur GAC 1240 (23,1°C). 79

Tableau 13 : Diamètre moyen de molécule pour la MDEA et le DMP (Données issues du logiciel Chemicalize®). 80

Tableau 14 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour les isothermes d'adsorption de la MDEA et du DMP sur GAC 1240 (25°C). 82

Tableau 15 : Paramètres de Freundlich obtenus dans la littérature pour la MDEA (Chakma and Meisen, 1989) et le DMP (Lesage, 2005) et caractéristiques des CA utilisés. 82

Tableau 16 : Quantités de MDEA et de DMP adsorbées expérimentalement et selon les données de l'isotherme de Freundlich. 85

Tableau 17 : Vitesses initiales de percée d'adsorption et de désorption de la MDEA et du DMP pendant les cycles. 89

Tableau 18 : Masses de polluants adsorbés (m_{ads}) et désorbés ($m_{dés}$), capacités d'adsorption (q) et pourcentages de polluants désorbés ($\%_{désorbé}$) pour la MDEA et le DMP sur les cinq cycles. 90

Tableau 19 : Masses globales adsorbées et désorbées pour les cinq cycles d'adsorption et de désorption sur colonne. 93

Tableau 20 : Masses de polluants adsorbés et désorbés, pourcentages désorbés et capacités d'adsorption de la MDEA et du DMP lors des essais en mélange. 94

Tableau 21 : Vitesses initiales de percée d'adsorption et de désorption de la MDEA et du DMP lors de cycles d'adsorption et de désorption en mélange. 96

Tableau 22 : Paramètres utilisés pour la modélisation des cycles d'adsorption et de désorption de la MDEA et du DMP par le modèle LDF. 97

Tableau 23 : Critères de minimisation obtenus en phase d'adsorption et de désorption pour la MDEA et le DMP lors de la modélisation avec le modèle LDF. 98

Tableau 24 : Pourcentages d'atténuation des colonnes d'adsorbants soumises à des pics de pollution en corps purs. 104

Tableau 25 : Masses de polluant injecté, désorbé et disparité entre les deux lors des pics de MDEA et de DMP. 104

Tableau 26 : Résumé des concentrations, durées et coefficients de charge des pics de pollution. ... 105

Tableau 27 : Pourcentages d'amortissement des pics de pollution en mélange (MDEA/DMP). 107

Tableau 28 : Pourcentages d'atténuation de la colonne pour chaque constituant (MDEA et DMP) du mélange lors de pics de pollution. 110

Tableau 29 : Masses de MDEA et de DMP injectés et récupérés lors des pics de pollution en mélange. 110

Tableau 30 : Propriétés physico-chimiques des composés sélectionnés pour l'effluent synthétique. 118

Tableau 31: Réglementation de la Directive Cadre sur l'Eau sur les substances prioritaires présentes dans l'effluent (NC : donnée non communiquée). 119

Tableau 32 : Limites sur les paramètres d'eau recommandées par la Commission Européenne en sortie de station d'épuration (Commission Européenne, 2003b). 119

Tableau 33 : Composition de l'effluent synthétique (* polluants dont l'alimentation est faite par pousse-seringue, ** solution nutritive alimentée par pompe Micropulse®). 121

Tableau 34 : Résumé des conditions de fonctionnement du pilote de biodégradation. 124

Tableau 35 : Méthodes d'analyse des performances épuratoires du pilote de biodégradation. 127

Tableau 36 : Limites de quantification établies par la méthode d'analyse par SPME-GC/MS développée et incertitudes de mesure. 132

Tableau 37: Constantes de Henry et nombre de cycles des composés prioritaires de l'effluent synthétique. 134

Tableau 38 : Pertes "à blanc" et rendements épuratoires sur les concentrations en DCO, COT, phénanthrène et pyrène entre l'entrée en la sortie du pilote. 146

Tableau 39 : Résumé comparatif des impacts d'une variation de charge sur les principaux indicateurs de fonctionnement du procédé de biodégradation seul et couplé. 160

Références

Aboussaoud, W., Manero, M.-H., Pic, J.-S., Debellefontaine, H., 2014. Combined Ozonation Using Alumino-Silica Materials for the Removal of 2,4-Dimethylphenol from Water. Ozone Sci. Eng. 36, 221–228.

Abu-Salah, K., Shelef, G., Levanon, D., Armon, R., Dosoretz, carlos G., 1996. Microbial degradation of aromatic and polyaromatic toxic compounds adsorbed on powdered activated carbon. J. Biotechnol., Environmental Biotechnology 51, 265–272.

Alinsafi, A., da Motta, M., Le Bonté, S., Pons, M.N., Benhammou, A., 2006. Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge. Dyes Pigments 69, 31–39.

Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., Pis, J.J., 2007. Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons. Water Res. 41, 333–340.

Atkinson, J.F., Matsumoto, M.R., Bunn, M.D., Hodge, D.S., 1992. Use of Solar Ponds to Reclaim Salt Products from Brine Waters from Oil and Gas Well Operations in New York, in: Ray, J.P., Engelhardt, F.R. (Eds.), Produced Water, Environmental Science Research. Springer US, pp. 535–547.

Atlas, R.M., 1981. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. Microbiol. Rev. 45, 180–209.

Atlas, R.M., Bartha, R., 1972. Degradation and mineralization of petroleum in sea water: limitation by nitrogen and phosphorous. Biotechnol. Bioeng. 14, 309–318.

Atoche, J.C., Moe, W.M., 2004. Treatment of MEK and toluene mixtures in biofilters: Effect of operating strategy an performance during transient loading. Biotechnol. Bioeng. 86, 468–481.

Ballay, D., Duchène, P., Sachon, G., Leclerc, L.., 1994. Dysfonctionnements biologiques dans les stations d'épuration en boues activées. Presented at the Pollutec 94, Cemagref Editions, Lyon, p. 82.

Barthe, P., Chaugny, M., Roudier, S., Delgado Sancho, L., 2015. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas. European Commission.

Baudu, M., 1990. Etude des interactions solute-fibres de charbon actif. Application et régénération.

Baup, S., 2000. Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : élaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption.

Berčič, G., Pintar, A., Levec, J., 1996. Desorption of phenol from activated carbon by hot water regeneration. Desorption isotherms. Ind. Eng. Chem. Res. 35, 4619–4625.

Bhargava, D.S., Sheldarkar, S.B., 1993. Use of TNSAC in phosphate adsorption studies and relationships. Literature, experimental methodology, justification and effects of process variables. Water Res. 27, 303–312.

Boeglin, J.-C., 2002. Traitements physico-chimiques de la pollution soluble - Traitements d'adsorption. Tech. Ing.

Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon 32, 759–769.

Boehm, H.-P., Diehl, E., Heck, W., Sappok, R., 1964. Surface Oxides of Carbon. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 669–677.

Bouabane, E.H., 1993. Adsorption sur charbon actif de molécules organiques. Comparaison des paramètres de l'adsorption obtenus à l'aide de différents modèles. Limoges.

Braddock, J.F., Ruth, M.L., Catterall, P.H., Walworth, J.L., McCarthy, K.A., 1997. Enhancement and Inhibition of Microbial Activity in Hydrocarbon-Contaminated Arctic Soils: Implications for Nutrient-Amended Bioremediation. Environ. Sci. Technol. 31, 2078–2084.

Braida, W.J., Pignatello, J.J., Lu, Y., Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V., Xing, B., 2003. Sorption Hysteresis of Benzene in Charcoal Particles. Environ. Sci. Technol. 37, 409–417.

Brosillon, S., Manero, M.H., Foussard, J.N., 2001. Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: experimental and theoretical breakthrough curves. Environ. Sci. Technol. 35, 3571–3575.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., 1940. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. J. Am. Chem. Soc. 62, 1723–1732.

Cabrol, L., Malhautier, L., Poly, F., Lepeuple, A.S., Fanlo, J.L., 2009. Shock loading in biofilters: impact on biodegradation activity distribution and resilience capacity. Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res. 59, 1307–1314.

Cai, Z., Sorial, G.A., 2009. Treatment of dynamic VOC mixture in a trickling-bed air biofilter integrated with cyclic adsorption/desorption beds. Chem. Eng. J. 151, 105–112.

Calvet, R., 2005. Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales. France Agricole Editions.

Canler, J.-P., 1999. Aide au diagnostic des stations d'épuration par l'observation microscopique des boues activées. Editions Quae.

Cerniglia, C.E., 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, in: Rosenberg, E. (Ed.), Microorganisms to Combat Pollution. Springer Netherlands, pp. 227–244.

Chakma, A., Meisen, A., 1989. Activated carbon adsorption of diethanolamine, methyl diethanolamine and their degradation products. Carbon 27, 573–584.

Chakravarty, T., Phukan, U.K., Weilund, R.H., 1985. Reaction of Acid Gases with Mixtures of Amines. Chem Eng Prog U. S. 81:4.

Chang, C.-F., Chang, C.-Y., Chen, K.-H., Tsai, W.-T., Shie, J.-L., Chen, Y.-H., 2004. Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. J. Colloid Interface Sci. 277, 29–34.

Chang, C.Y., Tsai, W.T., Ing, C.H., Chang, C.F., 2003. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) from aqueous solution onto hydrophobic zeolite. J. Colloid Interface Sci. 260, 273–279.

Chapelle, F.H., 1999. Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Ground Water: The Perspectives of History and Hydrology. Ground Water 37, 122–132.

Chenu, M., Bouzaza, A., Wolbert, D., Laplanche, A., 1998. Adsorption of Volatile Organic Compounds (VOC) Mixtures onto Activated Carbon. Experimental Study and Simulation of Multicomponent Adsorption. Environ. Technol. 19, 1029–1038.

Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, C.W., Kim, S.H., 2005. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. Chemosphere 58, 1535–1545.

Choma, J., Jaroniec, M., n.d. Adsorption of Organic Compounds from Aqueous Solutions on Activated Carbons [WWW Document].

Commission Européenne, 2003a. Raffineries de pétrole et de gaz.

Commission Européenne, 2003b. Systèmes communs de traitement des eaux et gaz résiduaires dans l'industrie chimique.

Cooney, D.O., 1998. Adsorption Design for Wastewater Treatment. CRC Press.

Cougnaud, A., Faur, C., Cloirec, P.L., 2005. Removal of Pesticides from Aqueous Solution: Quantitative Relationship Between Activated Carbon Characteristics and Adsorption Properties. Environ. Technol. 26, 857–866.

Crini, G., Badot, P.-M., 2007. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté.

Crittenden, B., Thomas, W.J., 1998. Adsorption Technology & Design. Butterworth-Heinemann.

Crittenden, J.C., Hutzler, N.J., Geyer, D.G., Oravitz, J.L., Friedman, G., 1986. Transport of Organic Compounds With Saturated Groundwater Flow: Model Development and Parameter Sensitivity. Water Resour. Res. 22, 271–284.

Dabrowski, A., Nieszporek, K., Fekner, Z., Leboda, R., Garbacz, J.K., 1993. Application of the Dubinin-Radushkevich equation for describing adsorption from solutions on to various carbons. Adsorpt. Sci. Technol. 10, 105–121.

Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. Chemosphere 58, 1049–1070.

Danckwerts, P.V., 1953. Continuous flow systems: Distribution of residence times. Chem. Eng. Sci. 2, 1–13.

Davis, S.J., Gibbs, C.F., 1975. The effect of weathering on a crude oil residue exposed at sea. Water Res. 9, 275–285.

Delgado, J.M.P.Q., 2007. Longitudinal and Transverse Dispersion in Porous Media. Chem. Eng. Res. Des. 85, 1245–1252.

Deronzier, G., Schétrite, S., Racault, Y., Canler, J.-P., Liénard, A., Héduit, A., Duchène, P., 2001. Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités.

Dirk-Faitakis, C., Allen, D.G., 2003. Biofiltration of cyclic air emissions of alpha-pinene at low and high frequencies. J. Air Waste Manag. Assoc. 1995 53, 1373–1383.

Dobbs, R.A., Wang, L., Govind, R., 1989. Sorption of toxic organic compounds on wastewater solids: correlation with fundamental properties. Environ. Sci. Technol. 23, 1092–1097.

Donnet, J.B., 1968. The chemical reactivity of carbons. Carbon 6, 161–176.

Dubinin, M.M., 1960. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. Chem. Rev. 60, 235–241.

Dubinin, M.M., Nikolaev, K.M., Polyakov, N.S., Petrova, L.I., 1972. Investigation of the dynamics of adsorption in a broad range of breakthrough concentrations. Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 21, 1223–1226.

Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A., Hagishita, T., 2001. Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. Water Res. 35, 167–179.

Ehrhardt, H.M., Rehm, H.J., 1989. Semicontinuous and continuous degradation of phenol by Pseudomonas putida P8 adsorbed on activated carbon. Appl. Microbiol. Biotechnol. 30, 312–317.

Elovich, S.Y., Larinov, O.G., 1962. Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form,(II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. Izv Akad Nauk SSSR Otd Khim Nauk 209–216.

Feix, I., Wiart, J., 1995. Les micro-polluants organiques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines.

Ferrandon, O., Bouabane, H., Mazet, M., 1995. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. Rev. Sci. Eau 8, 183.

Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G., 2000. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. Carbon 38, 1807–1819.

Fürhacker, M., Pressl, A., Allabashi, R., 2003. Aerobic biodegradability of methyldiethanolamine (MDEA) used in natural gas sweetening plants in batch tests and continuous flow experiments. Chemosphere 52, 1743–1748.

Ganguly, S.K., Goswami, A.N., 1996. Surface Diffusion Kinetics in the Adsorption of Acetic Acid on Activated Carbon. Sep. Sci. Technol. 31, 1267–1278.

García-Araya, J.F., Beltrán, F.J., Álvarez, P., Masa, F.J., 2003. Activated Carbon Adsorption of Some Phenolic Compounds Present in Agroindustrial Wastewater. Adsorption 9, 107–115.

Gaval, G., Pernelle, J.-J., 2003. Impact of the repetition of oxygen deficiencies on the filamentous bacteria proliferation in activated sludge. Water Res. 37, 1991–2000.

Gibson, D.T., 1984. Microbial Degradation of Organic Compounds. CRC Press, New York.

Giusti, D.M., Conway, R.A., Lawson, C.T., 1974. Activated Carbon Adsorption of Petrochemicals. J. Water Pollut. Control Fed. 46, 947–965.

Glueckauf, E., 1955. Theory of chromatography. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. Trans. Faraday Soc. 51, 1540–1551.

Grant, T.M., King, C.J., 1990. Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons. Ind. Eng. Chem. Res. 29, 264–271.

Groupement d'intérêt scientifique BIOSTEP, Canler, J.-P., 2005. Dysfonctionnements biologiques des stations d'épuration: origines et solutions. Ministère de l'agriculture et de la pêche ; CEMAGREF, [Paris]; [Antony].

Hand, D.W., Crittenden, J.C., Hokanson, D.R., Bulloch, J.L., 1997. Predicting the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers. Water Sci. Technol., Adsorption in the Water Environment and Treatment Processes Selected Proceedings of the 1st International Specialized Conference on Adsorption in the Water Environment and Treatment Processes 35, 235–241.

Hemsas, S., 2008. Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique.

Henze, M., Gujer, W., Mino, T., van Loosedrecht, M., 2006. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3 [WWW Document].

Ho, Y.-S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem. 34, 451–465.

Inhibition par composés toxiques | Traitement Des Eaux Usées, n.d.

Iyer, K.P.D., Kunju, A.S., 1992. Extension of Harkins—Jura adsorption isotherm to solute adsorption. Colloids Surf. 63, 235–240.

Johnson, M.D., Weber, W.J., 2001. Rapid Prediction of Long-Term Rates of Contaminant Desorption from Soils and Sediments. Environ. Sci. Technol. 35, 427–433.

Juliastuti, S.R., Baeyens, J., Creemers, C., Bixio, D., Lodewyckx, E., 2003. The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge. J. Hazard. Mater. 100, 271–283.

Kameya, T., Hada, T., Urano, K., 1997. Changes of adsorption capacity and pore distribution of biological activated carbon on advanced water treatment. Water Sci. Technol., Adsorption in the Water Environment and Treatment Processes Selected Proceedings of the 1st International Specialized Conference on Adsorption in the Water Environment and Treatment Processes 35, 155–162.

Karanfil, T., Kilduff, J.E., 1999. Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 1. Priority Pollutants. Environ. Sci. Technol. 33, 3217–3224.

Kasaoka, S., Sakata, Y., Tanaka, E., Naitoh, R., 1989. Design of molecular-sieve carbon. Studies on the adsorption of various dyes in the liquid phase. Int. Chem. Eng. J. 734–742.

Kim, D., Cai, Z., Sorial, G.A., Shin, H., Knaebel, K., 2007. Integrated treatment scheme of a biofilter preceded by a two-bed cyclic adsorption unit treating dynamic toluene loading. Chem. Eng. J. 130, 45–52.

Kim, S., Kim, Y.-K., 2004. Apparent desorption kinetics of phenol in organic solvents from spent activated carbon saturated with phenol. Chem. Eng. J. 98, 237–243.

Koller, E., 2013. Aide-mémoire de génie chimique - 4e éd. Dunod.

Kong, Z., Vanrolleghem, P., Verstraete, W., 1994. AUTOMATED RESPIRATION INHIBITION KINETICS ANALYSIS (ARIKA) WITH A RESPIROGRAPHIC BIOSENSOR. Water Sci. Technol. 30, 275–284.

Lagergren, S., 1898. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, Stockholm Kongl. svenska vetenskaps-akad. Bihang till handlingar. Stockholm.

Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. J. Am. Chem. Soc. 38, 2221–2295.

Lavigne, R., 1993. Aquarama. Charbon Act.

Leahy, J.G., Colwell, R.R., 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. Microbiol. Rev. 54, 305–315.

Le Cloirec, P., 2003. Adsorption en traitement de l'air. Tech. Ing.

Lee, H.S., Park, S.J., Yoon, T.I., 2002. Wastewater treatment in a hybrid biological reactor using powdered minerals: effects of organic loading rates on COD removal and nitrification. Process Biochem. 38, 81–88.

Leon y Leon, C., Radovic, L., 1994. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces, in: Chemistry and Physics of Carbon. New York, pp. 213–310.

Lesage, G., 2009. Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation (PhD Thesis). INSA de Toulouse.

Lesage, N., 2005. Etude d'un procédé hybride Adsorption / Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels (PhD Thesis).

Li, C., Moe, W.M., 2005. Activated carbon load equalization of discontinuously generated acetone and toluene mixtures treated by biofiltration. Environ. Sci. Technol. 39, 2349–2356.

Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. Carbon 40, 2085–2100.

Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon 37, 1215–1221.

Lotfabad, S., Gray, M., 2002. Kinetics of biodegradation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons. Appl. Microbiol. Biotechnol. 60, 361–366.

Lua, A.C., Jia, Q., 2009. Adsorption of phenol by oil–palm-shell activated carbons in a fixed bed. Chem. Eng. J. 150, 455–461.

Lukchis, G.., 1973. Adsorption Systems: Design by Mass-Transfer-Zone Concept. Chem. Eng. J.

Magne, P., Walker, P.L., 1986. Phenol adsorption on activated carbons : application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol. Carbon 24, 101–107.

Marek, J., Paca, J., Gerrard, A.M., 2000. Dynamic responses of biofilters to changes in the operating conditions in the process of removing toluene and xylene from air. Acta Biotechnol. 20, 17–29.

Martins, A.M.P., Pagilla, K., Heijnen, J.J., van Loosdrecht, M.C.M., 2004. Filamentous bulking sludge—a critical review. Water Res. 38, 793–817.

Mason, C.A., Ward, G., Abu-Salah, K., Keren, O., Dosoretz, C.G., 2000. Biodegradation of BTEX by bacteria on powdered activated carbon. Bioprocess Eng. 23, 331–336.

Meinck, F., Stooff, H., Kohlschütter, H., 1977. Les eaux résiduaires industrielles. Msson, Paris.

Merle, T., 2009. Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes (PhD Thesis).

Moe, W.M., Li, C., 2005. A design methodology for activated carbon load equalization systems applied to biofilters treating intermittent toluene loading. Chem. Eng. J., Selected papers from the USC-CSC-TRG Biofiltration Conference, October 2004 113, 175–185.

Molina, M., Araujo, R., Hodson, R.E., 1999. Cross-induction of pyrene and phenanthrene in a Mycobacterium sp. isolated from polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated river sediments. Can. J. Microbiol. 45, 520–529.

Mollah, A.H., Robinson, C.W., 1996. Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon—I. Isotherms. Water Res. 30, 2901–2906.

Morelis, S., van Noort, P.C.M., 2008. Kinetics of phenanthrene desorption from activated carbons to water. Chemosphere 71, 2044–2049.

Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon 42, 83–94.

Morrison, R.T., Boyd, R.N., 1992. Organic Chemistry, 6th Edition, 6th edition. ed. Prentice Hall, Englewood, Cliffs, N.J.

Mozo, I., 2014. Analyse expérimentale et modélisation d'un procédé à boues activées combiné aux ultrasons pour l'élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).

Muhammad, Khan, M.A., Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Yunus, R., Yap, Y.H.T., 2011. Desorption of β-carotene from mesoporous carbon coated monolith: Isotherm, kinetics and regeneration studies. Chem. Eng. J. 173, 474–479.

Nabatilan, M.M., Moe, W.M., 2010. Effects of water vapor on activated carbon load equalization of gas phase toluene. Water Res. 44, 3924–3934.

Namasivayam, C., Sangeetha, D., 2004. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl2 activated coir pith carbon. J. Colloid Interface Sci. 280, 359–365.

Newcombe, G., Drikas, M., Hayes, R., 1997. Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. Water Res. 31, 1065–1073.

Ottengraf, S.P.P., 1986. Exhaust gas purification, Rehm, H.J. and Reed, G. ed, Biotechnology. VCH Verlagsgesellschaf, Weinheim, Germany.

Peel, R.G., Benedek, A., 1980. Attainment of equilibrium in activated carbon isotherm studies. Environ. Sci. Technol. 14, 66–71.

Pernelle, J.J., Gaval, G., Cotteux, E., Duchène, P., 2001. Influence of transient substrate overloads on the proliferation of filamentous bacterial populations in an activated sludge pilot plant. Water Res. 35, 129–134.

Perry, R.H., Chilton, C.H., 1973. Chemical engineers' handbook, 5th edition. ed. McGraw-Hill, New York.

Pikaar, I., Koelmans, A.A., van Noort, P.C.M., 2006. Sorption of organic compounds to activated carbons. Evaluation of isotherm models. Chemosphere, Environmental Chemistry 65, 2343–2351.

Prince, R.C., Parkerton, T.F., Lee, C., 2007. The Primary Aerobic Biodegradation of Gasoline Hydrocarbons. Environ. Sci. Technol. 41, 3316–3321.

Ramírez, G.W., Alonso, J.L., Villanueva, A., Guardino, R., Basiero, J.A., Bernecer, I., Morenilla, J.J., 2000. A rapid, direct method for assessing chlorine effect on filamentous bacteria in activated sludge. Water Res. 34, 3894–3898.

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Sing, K.S.W., 1998. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, 1 edition. ed. Academic Press, San Diego.

Ruthven, D.M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons.

Schubert, S., Grünewald, M., Agar, D.W., 2001. Enhancement of carbon dioxide absorption into aqueous methyldiethanolamine using immobilised activators. Chem. Eng. Sci., Proceedings of the 5th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 56, 6211–6216.

Schweich, D., 2001. Génie de la réaction chimique. Tec & Doc.

Sekoulov, I., Brinke-Seiferth, S., 1999. Application of biofiltration in the crude oil processing industry. Water Sci. Technol. 39, 71–76.

Shiaris, M.P., 1989. Seasonal Biotransformation of Naphthalene, Phenanthrene, and Benzo[a]pyrene in Surficial Estuarine Sediments. Appl. Environ. Microbiol. 55, 1391–1399.

Singh, S., Yenkie, M.K.N., 2006. Scavenging of Priority Organic Pollutants from Aqueous Waste Using Granular Activated Carbon. J. Chin. Chem. Soc. 53, 325–334.

Sing, K.S.W., 1995. Physisorption of nitrogen by porous materials. J. Porous Mater. 2, 5–8.

Sing, K.S.W., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure Appl. Chem. 57.

Snoeyink, V.L., Weber, W.J., 1967. The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups. Environ. Sci. Technol. 1, 228–234.

Snoeyink, V.L., Weber, W.J., Mark, H.B., 1969. Sorption of phenol and nitrophenol by active carbon. Environ. Sci. Technol. 3, 918–926.

Stoeckli, H.F., 1990. Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. Carbon 28, 1–6.

Sun, L.-M., Meunier, F., 2007. Adsorption : aspects théoriques. Tech. Ing.

Tamon, H., Okazaki, M., 1996. Desorption characteristics of aromatic compounds in aqueous solution on solid adsorbents. J. Colloid Interface Sci. 179, 181–187.

Tanthapanichakoon, W., Ariyadejwanich, P., Japthong, P., Nakagawa, K., Mukai, S.R., Tamon, H., 2005. Adsorption–desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires. Water Res. 39, 1347–1353.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2002. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th edition. ed. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, Boston.

Tellez, G.T., Nirmalakhandan, N., Gardea-Torresdey, J.L., 2005. Kinetic evaluation of a field-scale activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield-produced water. Environ. Prog. 24, 96–104.

Tellez, G.T., Nirmalakhandan, N., Gardea-Torresdey, J.L., 2002. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. Adv. Environ. Res. 6, 455–470.

Terzyk, A.P., 2003. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. J. Colloid Interface Sci. 268, 301–329.

Tessmer, C.H., Vidic, R.D., Uranowski, L.J., 1997. Impact of Oxygen-Containing Surface Functional Groups on Activated Carbon Adsorption of Phenols. Environ. Sci. Technol. 31, 1872–1878.

Tien, C., 1995. Adsorption Calculations and Modeling. Butterworth-Heinemann, Boston.

Tomlin, C. (Ed.), 1995. The Pesticide Manual: Incorporating The Agrochemicals Handbook, 10th edition. ed. Blackwell Science Inc, Farnham.

Toth, J., 1971. State equations of the solid gas interface layer. Acta Chem Acad Hung 311–317.

Valderrama, C., Cortina, J.L., Farran, A., Gamisans, X., Lao, C., 2007. Kinetics of sorption of polyaromatic hydrocarbons onto granular activated carbon and Macronet hyper-cross-linked polymers (MN200). J. Colloid Interface Sci. 310, 35–46.

Valderrama, C., Gamisans, X., de las Heras, X., Farrán, A., Cortina, J.L., 2008. Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients. J. Hazard. Mater. 157, 386–396.

Van Vliet, B.M., Weber Jr, W.J., Hozumi, H., 1980. Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents. Water Res. 14, 1719–1728.

Védry, B., 1987. L'analyse écologique des boues activées, à l'usage des exploitants de stations d'épuration. C. Brucker, Vicq.

Vidic, R.D., Suidan, M.T., Brenner, R.C., 1993. Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium. Environ. Sci. Technol. 27, 2079–2085.

Vieira, P.A., Vieira, R.B., de França, F.P., Cardoso, V.L., 2007. Biodegradation of effluent contaminated with diesel fuel and gasoline. J. Hazard. Mater. 140, 52–59.

Vieira, P.A., Vieira, R.B., Faria, S., Ribeiro, E.J., Cardoso, V.L., 2009. Biodegradation of diesel oil and gasoline contaminated effluent employing intermittent aeration. J. Hazard. Mater. 168, 1366–1372.

Volskay Jr., V.T., Grady Jr, C.P.L., 1990. Respiration inhibition kinetic analysis. Water Res. 24, 863–874.

Wakao, N., Funazkri, T., 1978. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of sherwood numbers. Chem. Eng. Sci. 33, 1375–1384.

Wallis, D., Bolton, E., 1982. Biological regeneration of GAC. AIChE Symp. Ser.

Walters, R.W., Luthy, R.G., 1984. Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon. Environ. Sci. Technol. 18, 395–403.

Walworth, J.L., Woolard, C.R., Braddock, J.F., Reynolds, C.M., 1997. Enhancement and inhibition of soil petroleum biodegradation through the use of fertilizer nitrogen: An approach to determining optimum levels. J. Soil Contam. 6, 465–480.

Walworth, J., Pond, A., Snape, I., Rayner, J., Ferguson, S., Harvey, P., 2007. Nitrogen requirements for maximizing petroleum bioremediation in a sub-Antarctic soil. Cold Reg. Sci. Technol. 48, 84–91.

Wani, A.H., Branion, R.M.R., Lau, A.K., 1998. Effects of periods of starvation and fluctuating hydrogen sulfide concentration on biofilter dynamics and performance. J. Hazard. Mater. 60, 287–303.

Ward, D.M., Brock, T.D., 1978. Hydrocarbon Biodegradation in Hypersaline Environments. Appl. Environ. Microbiol. 35, 353–359.

Weber, F.J., Hartmans, S., 1995. Use of activated carbon as a buffer in biofiltration of waste gases with fluctuating concentrations of toluene. Appl. Microbiol. Biotechnol. 43, 365–369.

Weber, W., McGinley, P., Katz, L., 1991. Sorption phenomena in subsurface systems : concepts, models and effects on contaminant fate and transport. Water Res. 499–528.

Yan, D., Gang, D., Zhang, N., Lin, L., 2013. Adsorptive Selenite Removal Using Iron-Coated GAC: Modeling Selenite Breakthrough with the Pore Surface Diffusion Model. J. Environ. Eng. 139, 213–219.

Yang, K., Xing, B., 2007. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water. Environ. Pollut. 145, 529–537.

Yang, R.T., 1997. Gas Separation by Adsorption Processes. World Scientific Pub Co Inc, Singapore ; River Edge, N.J.

Yonge, D.R., Keinath, T.M., Poznanska, K., Jiang, Z.P., 1985. Single-solute irreversible adsorption on granular activated carbon. Environ. Sci. Technol. 19, 690–694.

Young, L.Y., Cerniglia, C.E., 1995. Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals. Wiley.

Zhonghua Hu, M. P. Srinivasan, Yaming Ni, 2000. Adsorption and desorption of phenols and dyes on microporous and mesoporous activated carbons, in: Adsorption Science and Technology. World Scientific, pp. 274–278.

Zhou, M.L., Martin, G., Taha, S., Sant'anna, F., 1998. Comparaison de modèles et modélisation d'isotherme en phase liquide d'adsorption sur charbon actif. Water Res. 32, 1109–1118.

Annexes

TABLE DES ANNEXES

Annexe 1 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption en phase liquide. 203

Annexe 2 : Modèles isothermes en corps purs (Baup, 2000) 204

Annexe 3 : Zone de transfert de matière (ZTM) 205

Annexe 4 : Modélisation des courbes de percée 206

Annexe 5 : Courbe d'étalonnage permettant le passage de la concentration en MDEA de NT à TC 211

Annexe 6: Estimation des incertitudes de mesures sur les mesures globales (COT), la concentration en MDEA (NT) et la concentration en DMP 212

Annexe 7 : Méthodes de dosage 214

Annexe 8 : Comparaison des courbes d'adsorption et de désorption des cycles 2, 3 et 4 en mélange avec les courbes hydrauliques 216

Annexe 9 : Courbes d'étalonnage en SPME - GC/MS 217

Annexe 10 : Respirogrammes 218

Annexe 11 : Description de la colonne d'adsorbant utilisée pour les essais sur le couplage adsorption/désorption et le traitement biologique 220

Annexe 1 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption en phase liquide.

Les trois types d'isothermes rencontrés en phase liquide sont de type I , II et III selon la classification de BDDT (Brunauer et al., 1940).

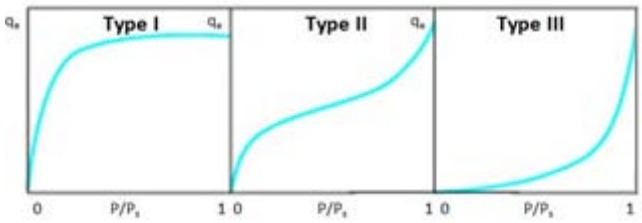


Figure a : Classification des isothermes d'adsorption.

Isotherme de type I : adsorption favorable, en monocouche complète, généralement obtenue dans le cas des adsorbants microporeux. Les quantités adsorbées sont importantes, même pour de faibles concentrations de polluant.

Isotherme de type II : cas où la distribution des pores est large. Le point d'inflexion marque la transition entre la saturation complète de la première couche et le début de la formation de poly-couches. L'augmentation brusque de la capacité d'adsorption aux concentrations élevées est due à la condensation capillaire. L'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire sur adsorbant macroporeux.

Isotherme de type III : formation de couches poly-moléculaires dès le début et avant la formation complète de la monocouche. Ce phénomène a lieu car l'interaction adsorbat-adsorbat est plus importante que l'interaction adsorbat-adsorbant et se produit généralement sur des adsorbants macroporeux.

Les isothermes de type I, II et III sont réversibles.

Annexe 2 : Modèles isothermes en corps purs (Baup, 2000)

Auteurs	Equation	Linéarisation ou Résolution	Hypothèses principales	Références
			Solution infiniment diluée	
Henry	$q_e = KC_e$			
Freundlich (1906)	$q_e = KC_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K) + \frac{1}{n}\ln(C_e)$	Physisorption - monocouche Surface hétérogène Pas d'association	Yonge et coll. (1985) Mollah et Robinson (1996). Zhou (1998)
Langmuir (1915)	$q_e = q_m \frac{bC_e}{1+bC_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m}\cdot\frac{1}{C_e}$	Sites localisés - monocouche Surface homogène Absence d'interaction latérale	Yonge et coll. (1985) Mollah et Robinson (1996). Zhou (1998) Iyer et Kunju (1992)
Harkins-Jura	$\ln C_e = A + B/q_e^2$			
Type Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{AC_e^{\alpha}}{1+BC_e^{\beta}}$	Résolution numérique	Redlich Peterson (1959) α=1 β<1 Radke Prausnitz (1972) β=α-1 Fritz Schundler (1974) $\alpha \leq 1$ $\beta \leq 1$	Zhou (1998). Ganguly et Goswami (1996). Mollah et Robinson (1996a). Baudu (1990). Zhou (1998)
Jossens-Meyers (1978)	$C_e = \frac{q_e}{H}\exp\left(Fq_e^p\right)$	Résolution numérique	Surface hétérogène Variation de la chaleur d'adsorption	
Brunnaur-Emmet-Teller (1938)	$q_e = \frac{q_m\chi}{(1-\chi)[1+(\alpha-1)\chi]}\cdot\chi = C_e/C_s$	$\frac{\chi}{(1-\chi)q_m} = \frac{1}{q_m} + \frac{\alpha-1}{q_m}\chi$	Multicouche	
Toth (1971)	$q_e = Aq_mC_e\Big/\left(B+C_e^t\right)^{1/t}$	Résolution numérique		
Waber et Van Vliet (1979)	$C_e = a\,q_e^{(bq_e^c+d)}$	Résolution numérique	Développement empirique	Van Vliet et coll. (1980)
Temkin (1945)	$\Theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q}\ln(K_0C_e)$	$\Theta = \frac{RT}{\Delta Q}\ln(K_0) + \frac{RT}{\Delta Q}\ln(C_e)$	Interactions latérales possibles Variation de la chaleur d'adsorption - Surface hétérogène	Bouabane (1993) Ferrandon et coll. (1995).
Hill-Boer (1946-1953)	$K_1C_e = \frac{\Theta}{1-\Theta}\exp\left(\frac{\Theta}{1-\Theta} - \frac{K_2\Theta}{RT}\right)$	$\ln\left(\frac{C_e(1-\Theta)}{\Theta}\right) - \frac{\Theta}{1-\Theta} = -\ln K_1 - \frac{K_2\Theta}{RT}$	Interaction entre les solutés	Bouabane (1993) Ferrandon et coll. (1995).
Kiselev (1958)	$K_1C_e = \frac{\Theta}{(1-\Theta)\cdot(1+\Theta K_2)}$	$\frac{1}{1-\Theta C_e} = \frac{K_1}{\Theta} + K_1K_2$	Monocouche	Bouabane (1993) Ferrandon et coll. (1995).
Elovich (1962)	$\Theta = \frac{q_e}{q_m} = KC_e\exp(-\Theta)$	$\ln\frac{q_e}{C_e} = \ln(Kq_m) - \frac{q_e}{q_m}$	Multicouche Evolution des sites selon le taux de recouvrement	Bouabane (1993) Ferrandon et coll. (1995).
Fowler-Guggenheim (1965)	$K_1C_e = \frac{\Theta}{(1-\Theta)}\exp\left(\frac{2\Theta K_2}{RT}\right)$	$\ln\frac{C_e(1-\Theta)}{\Theta} = -\ln K_1 + \frac{2\Theta K_2}{RT}$	Interaction entre les adsorbats K_2 <0 attraction K_2 >0 répulsion	Bouabane (1993) Ferrandon et coll. (1995).
			Théorie du potentiel	
Polanyi (1914) Dubinin (1947)	$V_a = q_e V_m = f\left(\frac{RT}{V_m k}\cdot\ln\frac{C_s}{C_e}\right)$			Choma et Jaroniec (1991). Dabrowski et coll. (1993)

Annexe 3 : Zone de transfert de matière (ZTM)

Lors du traitement d'un effluent par une colonne d'adsorbant, le processus de mise à l'équilibre de la colonne se fait par saturation progressive du lit jusqu'à la sortie de la colonne. La zone où le matériau n'est que partiellement saturé est appelée zone de transfert de matière (ZTM) ou zone d'adsorption.

Ainsi, il est possible de distinguer 3 zones :

- La zone saturée (S);
- La ZTM (A);
- La zone vierge (V).

En fonction de la cinétique, le front d'adsorption a une forme plus ou moins aplanie. Le suivi de la concentration en sortie de colonne (ramenée à la concentration entrante C_0) en fonction du temps donne accès à la courbe de percée Figure 75.

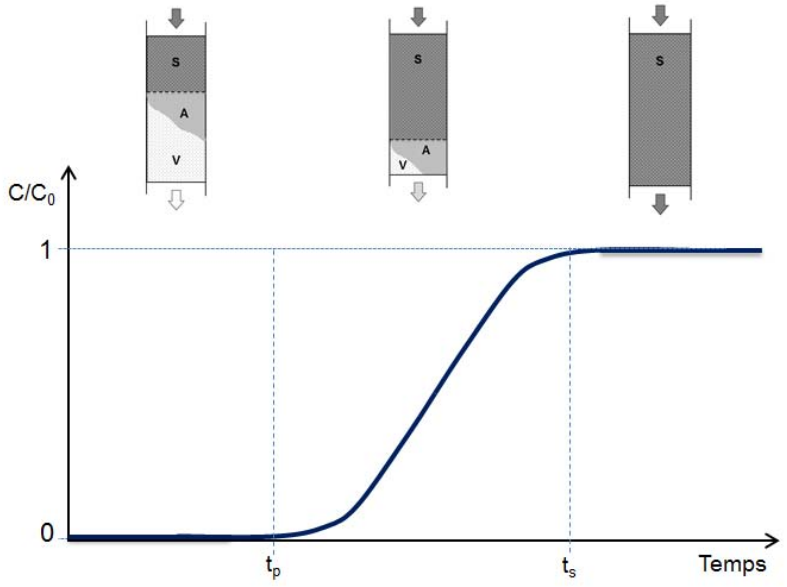


Figure 75 : Courbe de percée (adaptée de Le Cloirec (2003)).

Tant que le front d'adsorption n'a pas atteint la sortie de la colonne, la concentration en sortie est nulle. Le temps de percée t_p est défini comme le temps à partir duquel la concentration de sortie est différente de zéro. Selon les applications industrielles, le temps de percée peut être défini à une valeur de C/C_0 supérieure, en fonction de la qualité de l'effluent de sortie souhaitée. Le temps de saturation t_s est obtenu quand $C/C_0 = 1$.

Annexe 4 : Modélisation des courbes de percée

- Modèle de Bohart et Adams

En 1920, Bohart et Adams proposent un modèle pour adsorption mono constituant qui a largement été utilisé pour la description de dynamiques d'adsorption lorsqu'une réaction chimique a lieu. Ce modèle peut être utilisé pour décrire la partie initiale de la courbe de percée. Il incorpore une isotherme irréversible, signifiant que tout soluté adsorbé sur l'adsorbant ne peut être désorbé.

Le bilan matière sur une partie élémentaire du lit fixe d'adsorbant constitue le point de départ de la modélisation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{\partial q}{\partial t} = 0$$

Le paramètre correspondant à la cinétique d'adsorption peut être décrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = kC(q_e - q)$$

Le taux d'adsorption est proportionnel à la concentration de l'adsorbat dans le fluide et à la fraction restante de capacité d'adsorption de l'adsorbant. Le modèle se base sur une isotherme "rectangulaire", c'est-à-dire :

$$q_e = \begin{cases} 0, si\ C = 0 \\ q_s, si\ C > 0 \end{cases}$$

Pour une dispersion axiale négligeable, le bilan massique différentiel a été résolu par Cooney (Cooney, 1998) :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(\tau)}{\exp(\tau) + \exp(z) + 1}$$

Où

$$\tau = kC_0(t - \frac{x}{u}) \qquad \text{et} \qquad z = \frac{kq_s x}{u(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon})}$$

Le réarrangement de l'équation précédente conduit à la forme linéaire :

$$ln\left(\frac{C_0 - C}{C}\right) = -kC_0\left(t - \frac{x}{u}\right) + ln\left\{exp\left[\frac{kq_s x\varepsilon}{u(1-\varepsilon)}\right] + 1\right\}$$

En traçant $\ln[(C_0\text{-}C)/C]$ en fonction de (t-x/u), une relation linéaire est obtenue si le modèle d'Adams et Bohart permet de modéliser les données expérimentales.

- Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas a été développé en utilisant l'isotherme de Langmuir et une réaction cinétique réversible de 2nd ordre, basé sur la théorie d'échange d'ions.

L'expression pour la cinétique d'adsorption est alors décrite telle que :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 C(q_0 - q) - k_2 q(C_0 - C)$$

L'adsorption n'est généralement pas limitée par la cinétique de réaction mais contrôlé par le transfert de masse. C'est pourquoi, le modèle proposé par Thomas est pertinent pour les processus d'adsorption où les limitations par diffusion externe et interne sont absentes.

Les conditions aux limites du système sont décrites ci-dessous :

$$\begin{cases} \text{à } t = 0, & x \geq 0, & q = 0 \\ \text{à } x = 0, & t \geq 0, & C = C_0 \end{cases}$$

En faisant l'hypothèse d'un écoulement piston au sein de la colonne, d'une dispersion axiale négligeable, l'équation initiale a été résolue par Thomas et fournit la solution suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + exp\left[k_T(q_0 m_c - C_0 V_{eff})/Q\right]}$$

La linéarisation de l'équation donne :

$$ln\left(\frac{C_0 - C}{C}\right) = \frac{k_T q_0 m_c}{Q} - k_T C_0 t$$

Avec $t = V_{eff}/Q$

Le tracé de $\ln((C_0\text{-}C)/C)$ en fonction du temps à partir des données expérimentales fournit une relation linéaire si le modèle est applicable.

- Modèle de Clarck

Le modèle de Clarck permet de représenter les courbes de percée expérimentales. Il repose sur trois hypothèses :

- La vitesse d'adsorption est régie par le transfert externe;
- Les isothermes sont modélisées par le modèle de Freundlich;
- L'écoulement du fluide est de type piston.

Les équations de base du modèle sont les suivantes :

$$K_T(C - C_e) = u\frac{dc}{dz} \qquad \text{Transfert de masse}$$

$q_e = KC_e^{1/n}$ Equilibre de Freundlich

$uC = Lq$ Bilan massique

$V_{mf} = \frac{dz}{dt}$ Vitesse de migration du front d'adsorption

La combinaison des équations précédentes, en supposant l'existence d'un équilibre, et leur intégration entre t_p et t et C_p et C, s'exprime selon l'équation suivante :

$$C_t = \frac{C_0}{\left(1 + A_c e^{-r_c t}\right)^{1/n_f - 1}} \qquad ln\left[\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n_f - 1} - 1\right] = ln(A_c) - r_c t \quad \text{(Equation linéarisée)}$$

Où $A_c = \left[\frac{C_0^{n_f-1}}{C_p^{n_f-1}} - 1\right] e^{-r t_p}$ et $r_c = -\left[\frac{K_T}{u} V_m\right]^{(n_f - 1)}$

Les coefficients A_c et r_c sont obtenus par régression linéaire.

Le modèle de Clarck permet également l'accès aux données suivantes :

Temps de percée :

$$t_p = \frac{\ln(A_c) - ln\left[\left(\frac{C_0}{C_p}\right)^{n_f - 1} - 1\right]}{-r_c}$$

Capacité à la percée et à la saturation :

$$q_{p/sat} = \frac{S_e u}{60.m_s} \int_0^{tp_{sat}} \left(1 - \frac{1}{\left(1 + A_c e^{r_c t}\right)^{1/n_f - 1}} dt\right) C_0$$

Constante de transfert de masse :

$$K_T = \frac{r_c . u}{(n_f - 1).V_m}$$

- Modèle de Yoon et Nelson

Le modèle développé par Yoon et Nelson est basé sur l'hypothèse que le taux de décroissance de probabilité d'adsorption pour chaque molécule est proportionnel à la probabilité d'adsorption de l'adsorbat Q et à la probabilité de percée de l'adsorbat P sur l'adsorbant :

$$-\frac{dQ}{dt} \propto QP$$

Le taux de décroissance de probabilité d'adsorption est également directement proportionnel à la concentration C en contaminant dans le fluide, au débit volumique U et inversement proportionnel à la masse d'adsorbant m_s. Ainsi :

$$-\frac{dQ}{dt} \propto QP\frac{CU}{m_s}$$

En introduisant une constante adimensionnelle de proportionnalité k, les équations suivantes sont obtenues :

$$-\frac{dQ}{dt} = kQP\frac{CU}{m_s}$$

$$-\frac{dQ}{dt} = k_{YN}QP$$

Où $k_{YN} = CU/m_s$

La résolution de l'équation différentielle précédente s'effectue en utilisant la condition limite où à 50 % de percée, $t = t_{0,5}$, Q = 1/2 et P = 1/2. La solution trouvée est la suivante :

$$ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{YN}t - k_{YN}t_{0,5}$$

En traçant $ln[C/(C_0-C)]$ en fonction de t, une droite doit être obtenue si l'équation permet de modéliser les données expérimentales.

- Modèle de Wolborska

Wolborska a décomposé la percée en deux régions distinctes, où la migration du front de concentration est décrite de différentes manières :

- Une région à faibles concentrations, allant de 10^{-5} à 5.10^{-2}, normalisées par rapport à la concentration entrante (C/C_0);
- Une région à fortes concentrations, contenant le reste de la courbe de percée.

Le modèle développé par Wolborska s'intéresse uniquement à la région des faibles concentrations et est basé sur les observations suivantes (Dubinin, Nikolaev, et al, 1972) :

- La formation de la région des faibles concentrations a lieu au début du processus;
- La distribution de concentration initiale est transposée le long de la colonne à vitesse constante;
- La largeur de la courbe de percée est constante dans la gamme des faibles concentrations;
- La plage de faibles concentrations est caractérisée par un coefficient cinétique constant;
- Le processus est contrôlé par la résistance au transfert de masse externe.

Le bilan massique sur la colonne est exprimé de la manière suivante :

$$\frac{\delta C}{\delta t} + u\frac{\delta C}{\delta h} + \frac{\delta q}{\delta t} = D\frac{\delta^2 C}{\delta h^2}$$

La condition initiale à t = 0 est C(z,0) = 0, q(z,0) = 0.

Etant donné que l'hypothèse a été faite que le processus était contrôlé par la diffusion externe, un coefficient de cinétique constant est utilisé dans l'équation cinétique suivante :

$$\frac{\delta q}{\delta t} = \beta(C - C_i)$$

La diffusion dans les particules d'adsorbant est suffisamment rapide pour supposer que la concentration à l'interface satisfait la condition : $C_i << C$. Alors :

$$-w\frac{dq}{dt} = \beta_0 C$$

Où $\beta_0 = \beta$ quand t tend vers 0.

En réarrangeant les équations précédentes, Wolborska a résolu l'équation et obtenu la solution suivante :

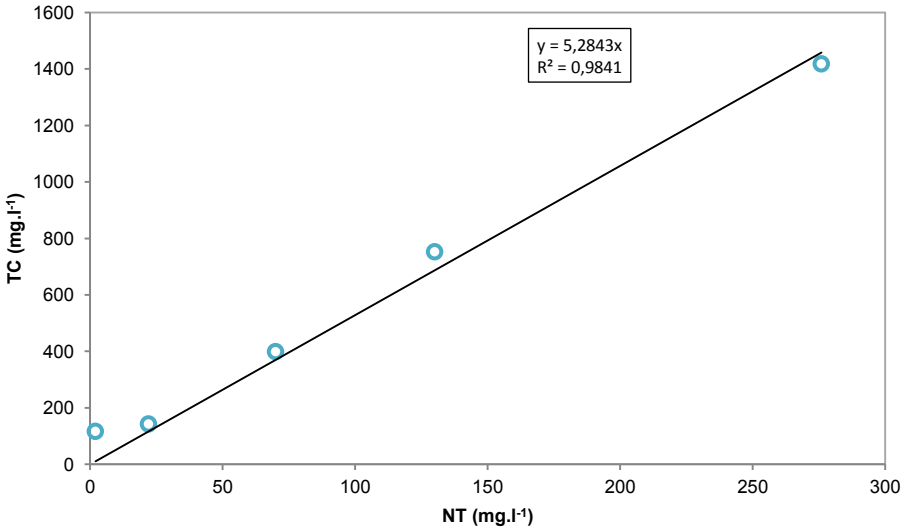
$$ln\frac{C}{C_0} = \frac{\beta_a C_0}{q_0}t - \frac{\beta_a}{u}h$$

Où, pour un processus sans dispersion axiale, β_a=β_0, et pour les colonnes avec dispersion axiale :

$$\beta_a = \frac{u^2}{2D}\left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{u^2}} - 1\right)$$

En traçant $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps, la courbe résultante doit être linéaire si le modèle permet de représenter les données expérimentales.

Annexe 5 : Courbe d'étalonnage permettant le passage de la concentration en MDEA de NT à TC



Annexe 6: Estimation des incertitudes de mesures sur les mesures globales (COT), la concentration en MDEA (NT) et la concentration en DMP

▶ Incertitude de mesure sur le COT

L'incertitude de mesure sur le COT u_{COT} est composée de :

- L'incertitude sur la préparation de l'échantillon (dilution à l'aide des micropipettes);
- L'incertitude de la mesure sur l'appareil.

Ainsi, elle s'exprime de la manière suivante:

$$u_{COT} = C_{COT}.\sqrt{u_{dilution}^2 + u_{mesure}^2}$$

L'incertitude de dilution est estimée à partir des calibrations des micropipettes utilisées (bas, milieu et haut de gamme). L'écart maximal toléré (EMT) a été fixé à 3%. Concernant la mesure du COT, l'intervalle a été fixé sur l'appareil à 2%. Les composantes s'expriment de la manière suivante:

$$u = \frac{EMT}{\sqrt{3}}$$

Globalement, l'incertitude relative sur la mesure de COT est donc de 3,6%.

▶ Incertitude de mesure sur l'azote total NT (concentration en MDEA)

L'incertitude sur la détermination de la concentration en azote total à l'aide des tubes Hach Lange® est composée de :

- L'incertitude liée à la précision de l'appareil (± 2 $mg.l^{-1}$);
- L'incertitude liée à la dilution (micropipettes);
- L'incertitude liée au transfert de 0,5 ml d'échantillon du tube 1 vers le tube 2 (micropipettes).

Les micropipettes utilisées sont les mêmes que pour la détermination du la concentration en COT. L'EMT est donc inchangé (3%).

L'incertitude globale sur la détermination de la concentration en azote total est alors de 7,1%.

▶ Incertitude composée sur la mesure de la concentration en DMP

La concentration en DMP étant déduite des mesures de pollution carbonée globale (COT) et de la concentration en MDEA (NT), l'incertitude sur sa détermination est composée par l'addition des incertitudes propres à chaque mesure. Ainsi :

$$\frac{u_{DMP}}{C_{DMP}} = \left(\frac{u_{COT}}{C_{COT}} + \frac{u_{NT}}{C_{NT}}\right)$$

$$u_{DMP} = 0{,}036 + \ 0{,}071 = 0{,}107.\, C_{DMP}$$

Annexe 7 : Méthodes de dosage

► **Dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)**

La DCO représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les substances réductrices ou oxydables contenues dans un échantillon. Elle s'exprime en $mg_{O2}.l^{-1}$.

Le principe de la mesure repose sur l'oxydation chimique à 150°C pendant 2 h de l'échantillon par un excès dichromate de potassium en milieu acide fort (H_2SO_4) et en présence d'un catalyseur (sulfate d'argent). Les analyses sont réalisées à l'aide de tube DCO Hach Lange® prêt à l'emploi. Les tubes contiennent également du sulfate de mercure afin de complexer les ions chlorures éventuellement présents dans l'échantillon et qui, en étant oxydés, fausseraient le résultat de la mesure des matières organiques.

Une fois un volume d'échantillon (2 ml) inséré dans le tube de réactif, ce dernier est chauffé à l'aide d'un four à DCO à 150°C pendant 2 h. Après réaction, la concentration en DCO est déduite de la mesure d'absorbance maximale à 420 ou 620 nm (selon la gamme) de l'échantillon. Le programme utilisé est HACH 430, COD LR, pour les tubes DCO de gamme allant jusqu'à 150 $mg.l^{-1}$, et le programme HACH 435, COD HR, pour la gamme de 100 à 1500 $mg.l^{-1}$.

► **Dosage du carbone organique total (COT)**

La matière organique dissoute et particulaire, est composée notamment de carbone que l'on peut doser par l'emploi d'un COT-mètre. On distingue le carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD), ainsi que le carbone inorganique (CI) qui correspond aux carbonates.

L'analyse de l'échantillon se déroule par injection d'un volume précis d'échantillon dans un four à 680°C contenant un catalyseur. Le carbone y est oxydé et libéré sous forme de CO_2. Le gaz vecteur entraîne le flux gazeux de CO_2 le long d'un circuit éliminant la vapeur d'eau par refroidissement puis entre dans un détecteur infrarouge, qui mesure la concentration en CO_2 permettant, *via* la courbe de calibration, de déduire la concentration massique en carbone de l'échantillon.

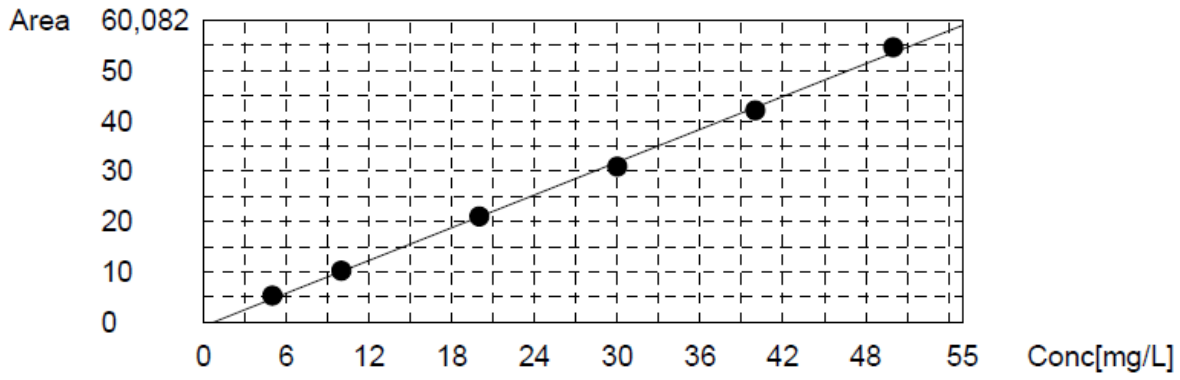
Dans cette étude, deux types d'analyse, pour lesquelles les protocoles opératoires du COT-mètre varient, sont effectuées selon les expériences :

- *Carbone Total :* injection de l'échantillon dans le four + mesure du CO_2 sur la cellule IR
- *Carbone Inorganique (IC) :* acidification de l'échantillon par HCl 2N. Bullage du HCl dans l'échantillon → dégagement de CO_2 qui provient du carbone inorganique. Le CO_2 libéré est injecté dans le circuit sans passer par le four. Mesure du CO_2 directement sur la cellule IR.

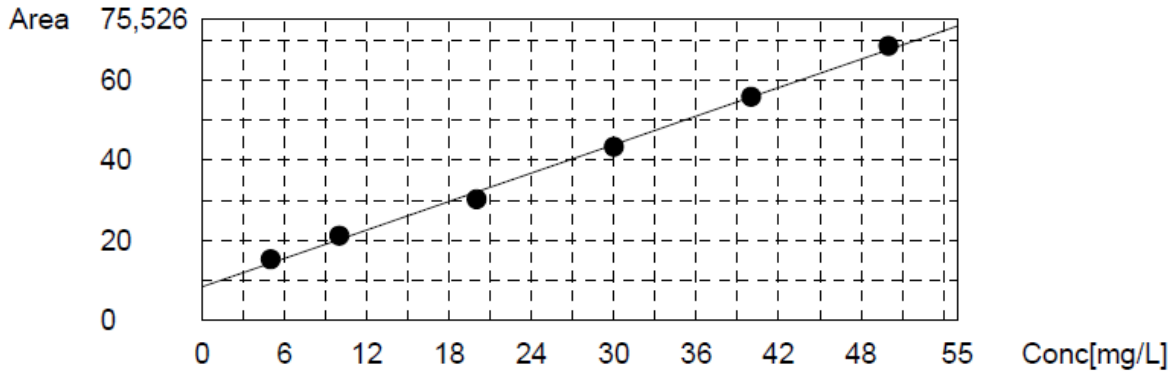
Carbone Organique = Carbone Total – Carbone Inorganique

L'appareil trace automatiquement les courbes d'étalonnage à partir de solutions étalons préparées par l'utilisateur :

- Carbone Total



- Carbone inorganique



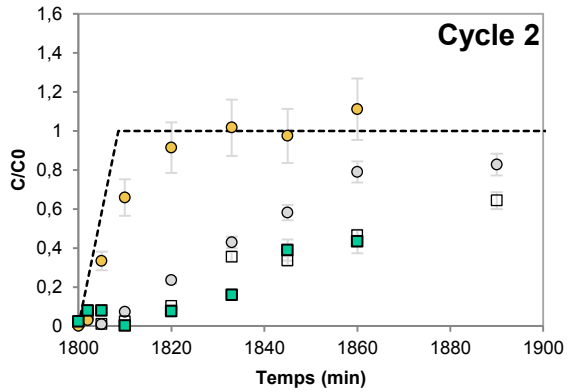
► **Dosage de l'azote total (NT)**

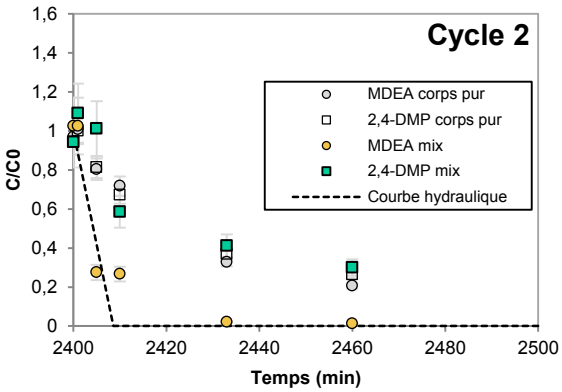
Une digestion alcaline au persulfate convertit toutes les formes d'azote en nitrate. Du métabisulfite de sodium est ajouté après digestion pour éliminer les interférences inhérentes aux oxydes halogénés. Ensuite, le nitrate réagit avec l'acide chromotropique en conditions fortement acides et forme un complexe jaune dont l'absorbance maximale se mesure à 410 nm.

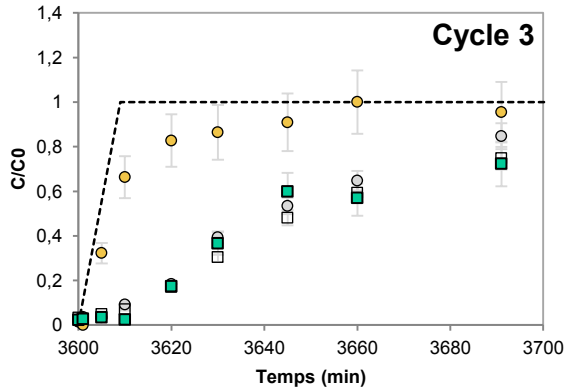
► **Dosage de l'azote ammoniacal (NH_4^+)**

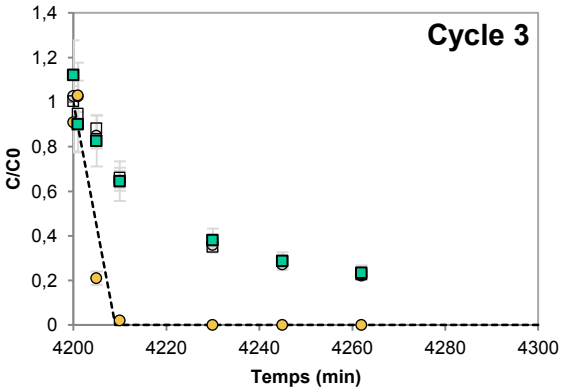
Les composés de l'ammoniaque se combinent avec le chlore pour former de la monochloramine. La monochloramine réagit avec le salicylate pour former du 5-aminosalicylate. Ce dernier s'oxyde en présence d'un catalyseur, le nitroprusside de sodium, pour former des composés de couleur bleue. La coloration bleue, masquée par la coloration jaune due à l'excès de réactif, finit par virer au vert. La lecture est obtenue à 635 nm.

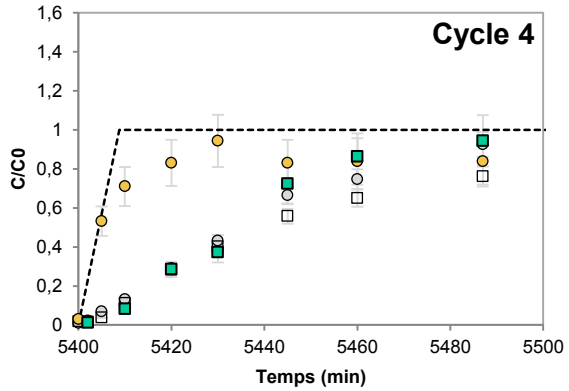
Annexe 8 : Comparaison des courbes d'adsorption et de désorption des cycles 2, 3 et 4 en mélange avec les courbes hydrauliques

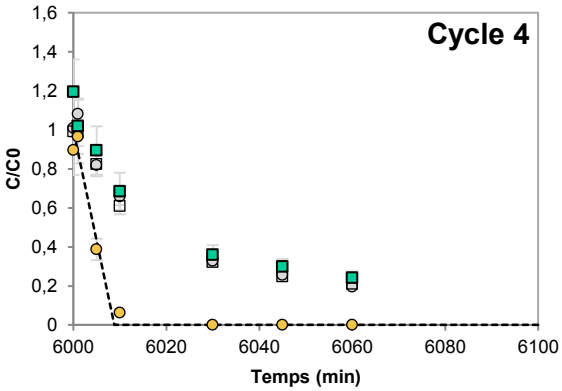




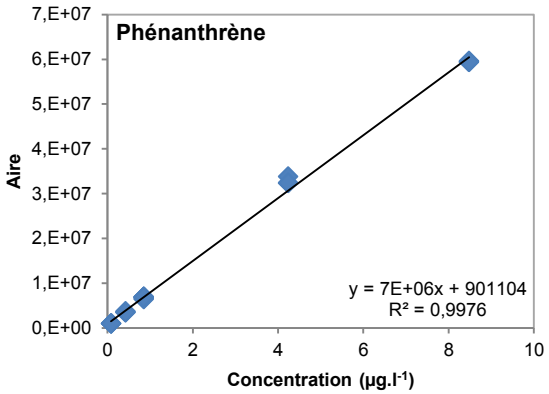


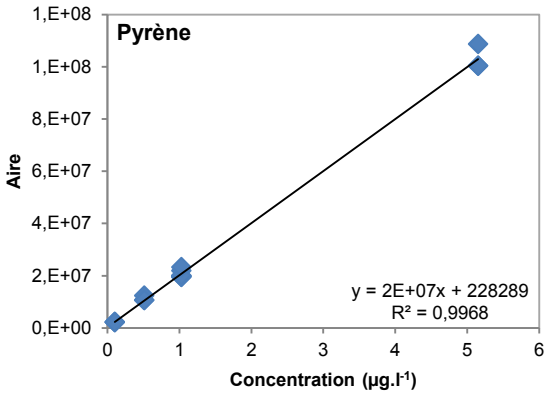


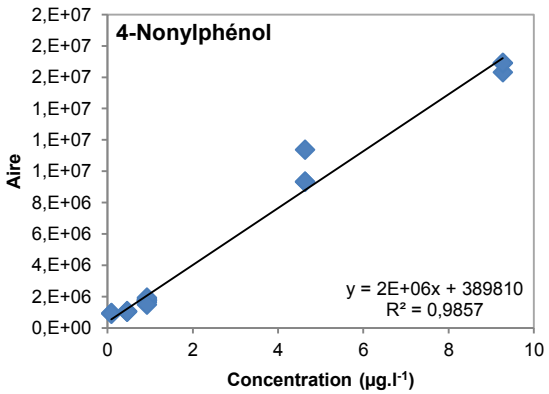


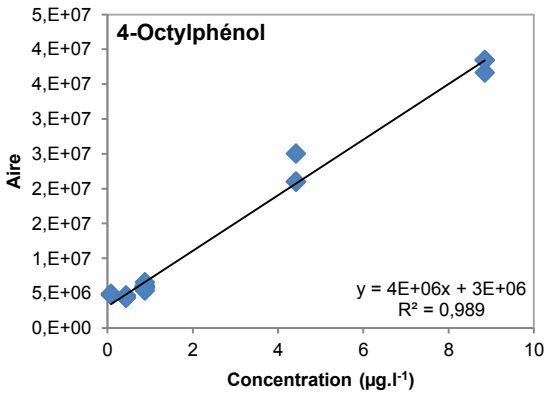


Annexe 9 : Courbes d'étalonnage en SPME - GC/MS



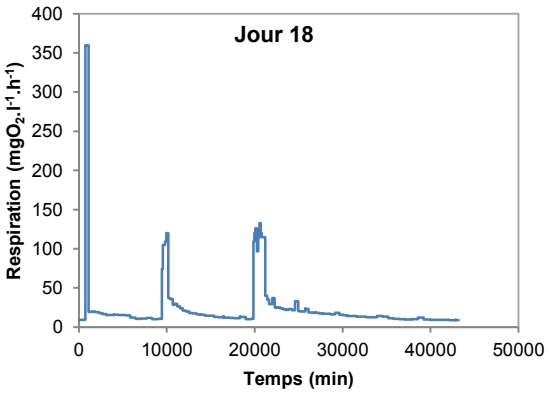


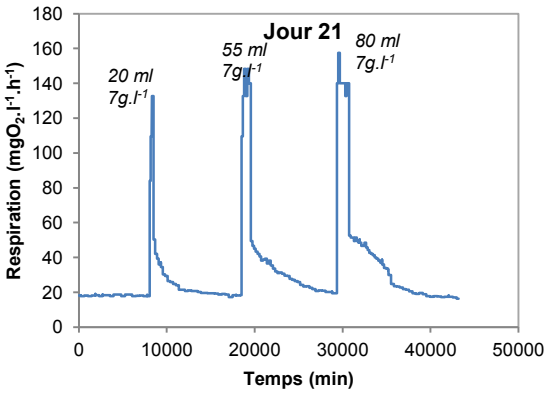




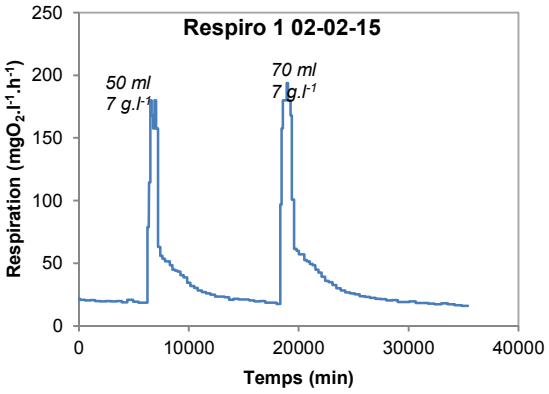
Annexe 10 : Respirogrammes

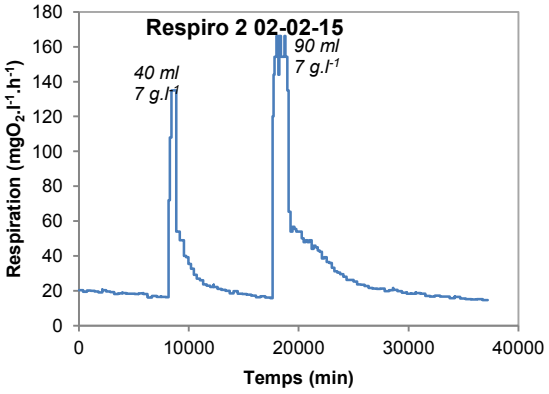
Respirogrammes obtenus lors du pic de micropolluants sur le pilote de biodégradation seul :

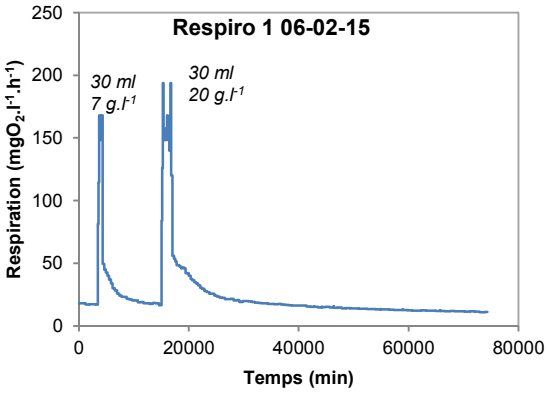


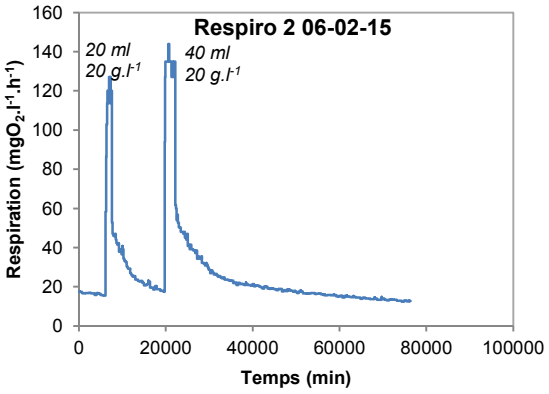


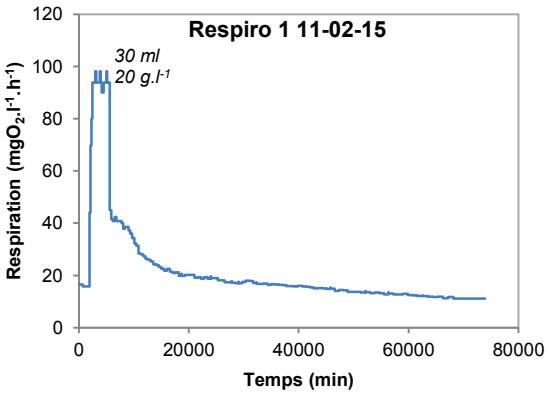
Respirogrammes obtenus lors du pic de micropolluants sur le pilote de biodégradation couplé à la colonne de charbon actif :

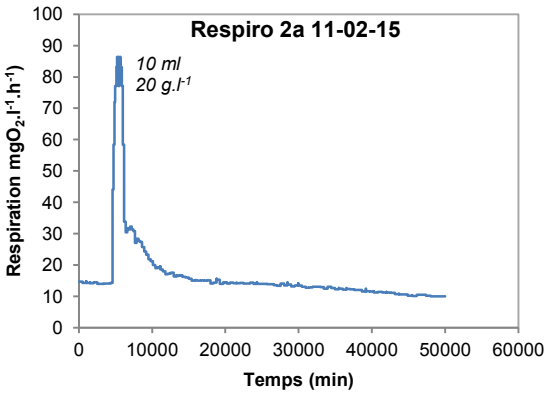


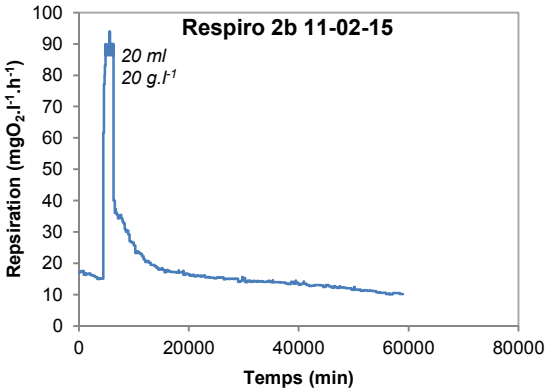




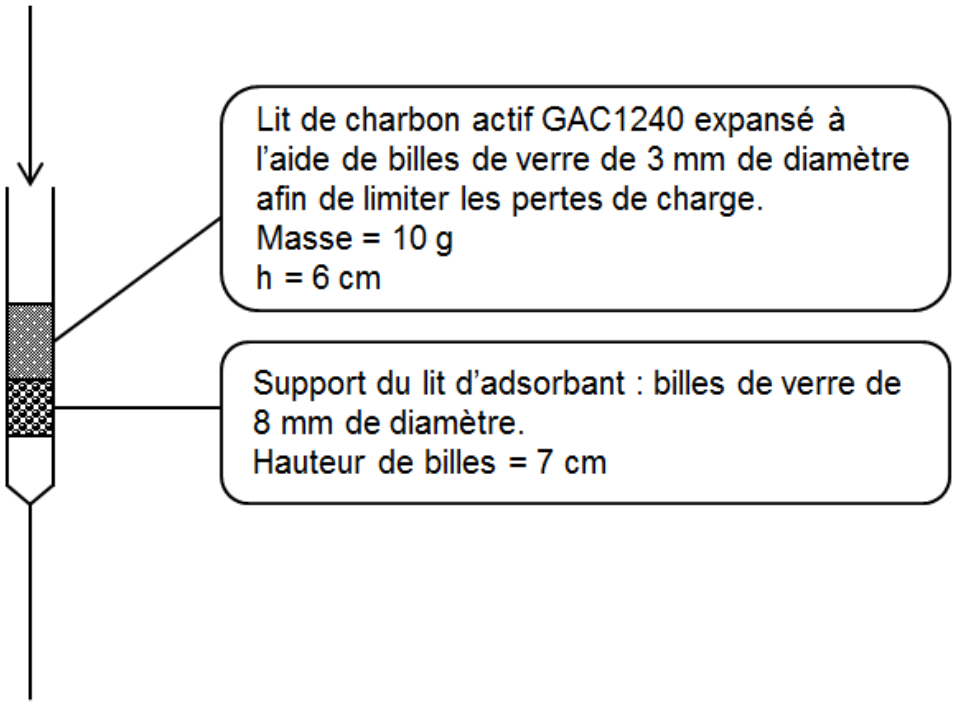



Respiro 1 11-02-15
30 ml
20 g.l-1
Respiration (mgO2.l-1.h-1)
Temps (min)
0
20
40
60
80
100
120
0
20000
40000
60000
80000


Respiro 2a 11-02-15
10 ml
20 g.l-1
Respiration mgO2.l-1.h-1)
Temps (min)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
10000
20000
30000
40000
50000
60000


Respiro 2b 11-02-15
20 ml
20 g.l-1
Repsiration (mgO2.l-1.h-1)
Temps (min)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
20000
40000
60000
80000

Annexe 11 : Description de la colonne d'adsorbant utilisée pour les essais sur le couplage adsorption/désorption et le traitement biologique



Colonne en verre de 4 cm de diamètre.