

## BIOREGENERATION *in situ* DE FILTRE DE CHARBON ACTIF EN GRAINS.

Reçu le 06/02/2008 – Accepté le 15/06/2008

### Résumé

Le présent travail consiste à mettre en œuvre une technique de régénération d'un filtre de charbon actif en grain en lui adjoignant (par fixation) une bactérie capable de dégrader le phénol : *Pseudomonas aeruginosa*. Par la suite, le taux de régénération en fonction des conditions opératoires tels que la concentration de l'effluent et la hauteur du lit ont été évalués. Enfin, la cinétique du processus a été déterminée en appliquant le modèle de Thomas. Les résultats montrent que l'ensemencement bactérien joue son rôle de régénérateur d'adsorbant en augmentant la durée de vie de ce dernier. Les constantes cinétiques des deux processus, calculées selon le modèle de Thomas, sont de même ordre de grandeur, par conséquent les deux mécanismes sont, simultanés, additifs et complémentaires.

**Mots clés:** Phénol; charbon actif; adsorption; Biodégradation; cinétique; *Pseudomonas aeruginosa*.

### Abstract

The present work is to implement a technique for regeneration of granular activated carbon filter by adding (fixation) a bacterium able to degrading phenol: *Pseudomonas aeruginosa*. Thereafter, the rate of regeneration with operating conditions such as the concentration of the effluent and the height of the bed were evaluated. Finally, the kinetics of the process was determined by applying the Thomas model. The results show that bacterial seeding plays its role of adsorbent regeneration, by increasing the life of this latter. The constant kinetics of the two processes, calculated according to the model of Thomas, are of the same order of magnitude. Moreover, the two mechanisms are additive, simultaneous and complementary.

**Keywords:** phenol, activated carbon, adsorption, biodegradation, kinetic, *pseudomonas aeruginosa*

A. NAMANE\*  
Y. CHERGUI  
A. HELLAL

Ecole Nationale Polytechnique,  
Département Génie de l'Environnement,  
Laboratoire des sciences et techniques  
Environnementales.  
10 Avenue Hacén Badi, BP182 El Harrach  
(16200) Alger. Algeria.  
\*E-mail : namaneak @ yahoo.fr

### ملخص

هذا العمل هو تنفيذ تقنية تجديد مرشح لحبيبات الكربون النباتي وذلك بعد إضافة للمرشح (مع التثبيت عليه) بكتيريا يمكنها تفكيك الفينول : *Pseudomonas aeruginosa*. بعد تلك العملية، تم تقدير نسبة التجديد حسب شروط العملية مثل تركيز النفايات السائلة و ذروتها. أخيرا حددنا حركية العملية بتطبيق نموذج توماس (Thomas). تبين النتائج أن بذر البكتيريا يلعب دور مجدّد للماز بارتفاع مدة حياته. الثوابت الحركية للطريقتين، حسب نموذج توماس، من نفس الرتبة و بالتالي الأليتين أنيتين و تجميعيتين و متكاملتي

**الكلمات المفتاحية:** الفينول, إزالة بطريقة بيولوجية, جينات الكالسيوم, *Pseudomonas aeruginosa*

## I. INTRODUCTION

Traditionnellement le traitement des eaux usées industrielles contenant des hydrocarbures, se fait par des méthodes physico-chimique fort coûteuses, incluant la chloration, l'ozonation, l'extraction par solvant, la coagulation, la filtration, la floculation et l'adsorption. Cette dernière, l'adsorption, présentant le moins d'inconvénients comparativement aux autres [1].

Les composés phénoliques et leurs dérivés sont présents dans les eaux usées de nombreuses industries telles que la chimie des polymères, des produits pharmaceutiques ; les raffineries de pétrole; les procédés pétrochimiques [2].

Les polluants incriminés sont responsables de sérieux dommages pour de nombreuses fonctions biochimiques de la flore, de la faune, ainsi que de l'être humain de différentes manières. C'est pour cela que diverses autorités ont imposé des restrictions sévères quant à la concentration de rejet de ces eaux, qu'il faut impérativement traiter. Actuellement de par le monde énormément de filtres sont en fonctionnement.

Au cours d'un traitement, l'adsorbant se sature (moins de sites disponibles), il en résulte une perte de la capacité d'adsorption. Par conséquent, ce dernier doit être soit remplacé ou régénéré. Les procédés de régénération nécessitent l'utilisation de techniques polluantes, consommatrices d'eau, exigent d'importants investissements en capital et en coûts d'exploitation. En outre, la capacité d'adsorption est réduite après chaque cycle [3 ; 4].

Par ailleurs, des méthodes biologiques de traitement des eaux usées industrielles se sont révélées être une alternative favorable, et offrent des coûts d'exploitation réduits [5].

Le traitement biologique des eaux usées ayant été choisi, une préférence est donnée à des bactéries immobilisées plutôt que libres en solution, parce que le temps de contact entre les micro-organismes et les contaminants est nettement meilleur et les bactéries sont capables de dégrader de bien plus importantes concentrations.

D'où l'idée de combiner les deux techniques, adsorption/biodégradation afin de régénérer l'adsorbant en métabolisant le polluant adsorbé par des bactéries immobilisées sur ce dernier.

La technique se fait *in situ* et en continue. Cette façon de faire facilite la régénération de l'adsorbant, augmente la durée de vie du filtre (donc diminue le coût du traitement de l'eau). De plus, dans ce cas la pollution n'est plus transférée de phase en phase mais détruite. Cette biogénération permet donc le renouvellement de la capacité d'adsorption de l'adsorbant par des micro-organismes pour plus d'adsorption.

De plus de par sa grande surface spécifique, sa haute capacité d'adsorption des composés organiques, de sa structure, de sa rugosité et des anfractuosités qu'il présente, le charbon actif en grains s'avère être le matériau le mieux adapté comme support pour les micro-organismes qu'ils peuvent coloniser facilement [6].

Selon certaines études, le mécanisme de biorégénération est un phénomène complexe et non encore totalement

élucidé. Selon certains, la biodégradation n'est que l'étape qui suit la désorption des composés organiques, suite à la création d'un gradient de concentration entre la surface de l'adsorbant et le milieu liquide environnant [7]. Ou alors par l'implication d'enzymes extracellulaires (exoenzymes) secrétés par les microorganismes qui diffuseraient dans les pores de l'adsorbant et qui réagiraient avec le substrat adsorbé [8].

Dans le cadre de ce travail, la technique utilisée pour régénérer( en continu) l'adsorbant est une biosorption (adsorption-biodégradation) dans une colonne remplie de charbon actif en grainsensemencé par des bactéries : *Pseudomonas aeruginosa*.

Pour déterminer le taux de biodégradation, une adsorption dynamique dans les mêmes conditions opératoires a été réalisée.

L'influence de la hauteur du lit et de la concentration initiale en phénol ont été étudié. Enfin une modélisation des résultats expérimentaux a été faite en appliquant le modèle cinétique de Thomas.

## THEORIE

À priori ne sachant pas dans le processus d'adsorption/biodégradation comment fonctionne le système, nous avons par conséquent caractérisé la colonne d'adsorption dynamique traditionnelle de charbon actif en grain et par soustraction déterminé la quantité dégradée. Cette manière de faire a été dictée par divers travaux et recherches antérieurs [4].

Le suivi de la concentration en sortie de colonne en fonction donne les courbes de percée (courbes caractéristiques en forme de S). L'exploitation des ces dernières (application par exemple de la technique de la Zone de transfert de Matière) permet de caractériser totalement le filtre en calculant différents paramètres d'évaluation eux mêmes fonction des conditions opératoires [9]

L'exploitation graphique des ces courbes, permet de déterminer les quantités éliminées aux points de percées. Ces points correspondent en général à des normes de rejet ou autorisées (admissibles). Dans le cas du phénol, la norme de rejet admissible est de l'ordre de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  concernant les eaux usées.,

Les quantités éliminées, correspondant à un volume épuré, sont déterminées graphiquement à partir des courbes de percée pour les deux procédés (adsorption et

biosorption) par :

$$X_p = \int_0^{V_p} (C_0 - C_i) dV \quad (1)$$

- $X_p$  [mg]: Quantité de produit éliminé au point de percée.
- $V_p$  [L] : volume de l'effluent traité au point de percée.
- $C_0$  [ $\text{mg.L}^{-1}$ ] : Concentration initiale de l'effluent.
- $C_i$  [ $\text{mg.L}^{-1}$ ]: Concentration instantané de l'effluent.

De même que nous avons déterminé la quantité totale éliminée par le lit au point de saturation prise dans notre cas égale à 95 % de la concentration d'entrée.

$$X_T = \int_0^{V_s} (C_0 - C_i) dV \quad (2)$$

-  $X_T$  [mg]: Quantité de produit éliminé au point de saturation

-  $V_P$  [L] : volume de l'effluent traité au point de saturation.

-

De même pour différencier les deux mécanismes, nous avons défini un paramètre de comparaison : Pourcentage d'amélioration (A %) donné par :

$$A(\%) = \left( \frac{X_{P(Bio)} - X_{P(Ad)}}{X_{P(Ad)}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

-  $X_{P(Bio)}$  [mg] : Quantité de produit éliminée par le biofiltre.

-  $X_{P(Ad)}$  [mg]: quantité de produit éliminée par le filtre.

Un des modèles utilisés dans la caractérisation d'un processus donné est celui de Thomas [10]. Dans notre cas, il permet déterminer à partir des courbes de percée obtenues, la cinétique du processus et la capacité maximum adsorbée ou biodégradée :

$$\frac{C_i}{C_0} = [1 + \exp k_{Th} (X_0 m / Q - C_0 t)]^{-1} \quad (4)$$

-  $m$  [g] : masse de l'adsorbant.

-  $Q$  [L.mn<sup>-1</sup>] : débit d'alimentation.

La linéarisation de cette équation

$$\ln \left( \frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{k_{Th} X_0 m}{Q} - k_{Th} C_0 t \quad \text{nous permet}$$

de déterminer  $k_{Th}$  et  $X_0$  en traçant  $\ln [(C_0/C_i) - 1] = f(t)$ .

## II. MATERIAL AND METHODES

• **Inoculum** : Une pure culture de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) de l'institut Pasteur a été utilisée comme inoculum. Les micro-organismes ont été adaptés durant 24 heures dans un milieu minéral contenant 100 mg.L<sup>-1</sup> du phénol pour faciliter la réaction de biodégradation.

• **Milieu minéral nutritif** : Les nutriments nécessaires à la croissance des micro-organismes ont été fournis par un milieu minéral de composition suivante (mg.L<sup>-1</sup>) : KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> : 150; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 50; NaCl :50; MgSO<sub>4</sub> : 50; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> : 300; CaCl<sub>2</sub>: 20; FeSO<sub>4</sub> : 20 et 200 mg de phénol. Le pH du milieu ajusté à 7, est par la suite, autoclavé à 121 ° C pendant 20 min avant de l'utiliser. Le CaCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub> et le phénol ont été ajouté par filtration en milieu stérile.

**Tableau N° 1**: Principales caractéristiques du charbon actif en grains

Masse volumique réelle (g.cm <sup>-3</sup> )	masse volumique apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Volume de pore (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	granulométrie (µm)	porosité /
1,48	0,73	1,29	950	30	0,64

**Charbon actif en grains** : Les principales caractéristiques du charbon actif granulaire utilisé sont résumées dans le Tableau 1:

Pour éliminer les impuretés, et le stériliser, le charbon actif a été bouilli dans de l'eau bidistillée, puis séché à 105 ° C pendant 24 heures et stockée dans des bouteilles stériles.

### • Détermination de la concentration du phénol :

i) concernant l'adsorption physique, le phénol a été déterminé par spectrophotométrie UV Visible (Shimadzu UV visible mini 1240) à la longueur d'onde  $\lambda = 270\text{nm}$ .

ii) Afin d'éviter les interférences dues aux métabolites résultants de la biodégradation, pour la biosorption, la concentration en phénol a été déterminé par une méthode colorimétrique utilisant le 4-aminoantipyrine (4-AAP). L'absorbance du colorant obtenu est mesurée à une longueur d'onde  $\lambda = 510\text{nm}$ , [11].

• **Méthodologie** : Le dispositif expérimental est schématisé par la figure N°1

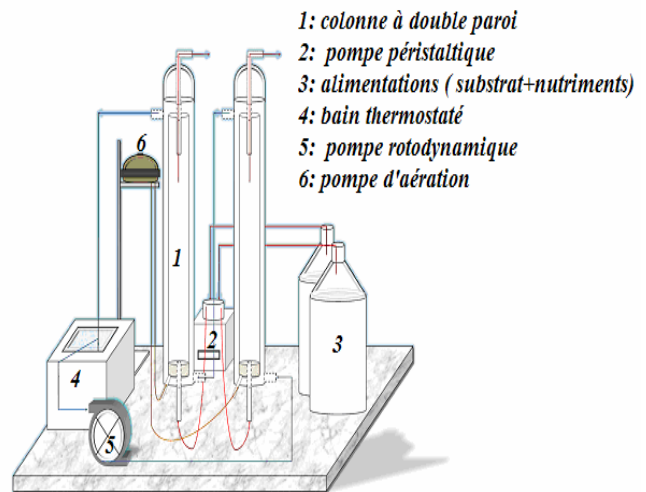


Fig. N°1 : dispositif expérimental

Pour déterminer le taux de bioregénération, deux expériences ont été menées simultanément l'une concernant l'adsorption et l'autre la biosorption dans des conditions opératoires identiques.

Dans le processus de biosorption, la colonne est remplie de charbon actif en grains à la hauteur voulue puis autoclavée. Le biosorbant est obtenue en faisant circuler en circuit fermé, une solution contenant des micro-organismes avec les nutriments pendant 24-48 heures avant le début de l'opération de biosorption.

Nous avons fait varier la hauteur du lit de 3 à 6 cm et la concentration de 300 à 1000mg.L<sup>-1</sup>. Le débit d'alimentation est réglé par une pompe péristaltique. (Gilson minipuls) à Q = 5mL.mn<sup>-1</sup>.

**III. RESULTATS ET DISCUSSION**

**- Influence des variables opératoires**

L'influence des variables opératoires telles que : la hauteur du lit et la concentration initiale du phénol ont été étudiées. L'évolution de la concentration de sortie au cours de la biosorption et de l'adsorption en fonction du temps ont été représentées graphiquement.

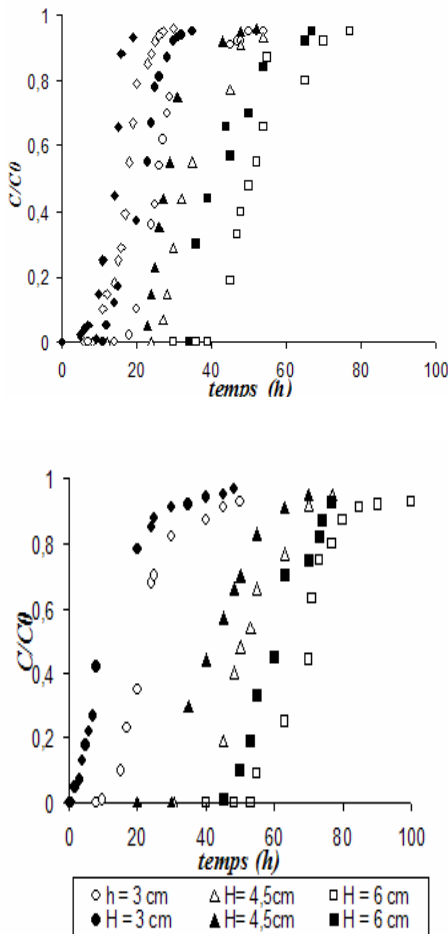


Fig. N°2 : courbes de percée pour différentes concentrations initiales et hauteurs de lits.

Les mêmes allures de courbe a été obtenue concernant l'évolution de la concentration en fonction du temps pour différentes hauteurs de lit et concentrations initiales. On constate que les temps de percée concernant la biosorption sont améliorés (plus grands, entraînant un volume épuré plus important)

Pour évaluer l'efficacité d'un process par rapport à l'autre, nous avons calculé les quantités éliminées aux points de percée du filtre X<sub>p</sub>, et de l'adsorbant X<sub>p/m</sub>, respectivement pour l'adsorption et la biosorption. Les différents résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2

**Tableau N°2 : Récapitulatif des différents calculs**

Adsorption							
	H <sub>1</sub> =3	H <sub>2</sub> =4	H <sub>3</sub> =6	C <sub>1</sub> =0,	C <sub>2</sub> =0,	C <sub>3</sub> =0,	C <sub>4</sub>
	150	2370	3840	2370	1975	1418	14
X	7,5	79	96	79	66	47	47
X	1150	3695	5234	3695	4498	3848	42
X	58	123	131	123	150	128	14
Biosorption							
X	183	3090	4350	3090	3425	3325	29
X	9	103	109	103	114	111	97
X	1640	4554	5982	4554	4877	5077	49
X	82	152	150	152	163	169	16
E	22	30	13	30	73	135	10

-Concernant la bioadsorption, on constate que l'intervention de la biodégradation par l'entremise de bactéries fixées, améliore le processus d'élimination. Les quantités éliminées sont plus importantes quelles que soient soit les conditions opératoires, atteignant même la valeur de 135% pour une concentration initiale de 700mg.L<sup>-1</sup>.

Pour l'adsorption, la quantité éliminée augmente avec la hauteur du lit, ce qui était prévisible, plus de site d'adsorption et temps de contact plus élevé. Par contre concernant la concentration cette quantité diminue, due un encombrement moléculaire, pour une hauteur donnée, plus d'adsorbant pour un nombre de sites d'adsorption constant.

Pour la biosorption, une augmentation de la hauteur, donne plus de sites et de microorganismes, donc une plus grande quantité éliminée (adsorbée et biodégradée). Mais une hauteur conséquente, entraîne un déficit en oxygène, et une diminution de la biodégradation (*P.aeruginosa* étant une bactérie strictement aérobie). De même une concentration élevée, a le même effet, mais du cette fois ci à un mécanisme d'inhibition.

**- Exploitation mathématique et modélisation**

Le tracer de Ln [(C<sub>0</sub>/C)-1] = f(t), pour différentes concentration tiré à partir de la figure N°1 nous permet de déterminer la constante de Thomas et la quantité éliminée ( la même représentation a été faite pour différentes hauteurs).

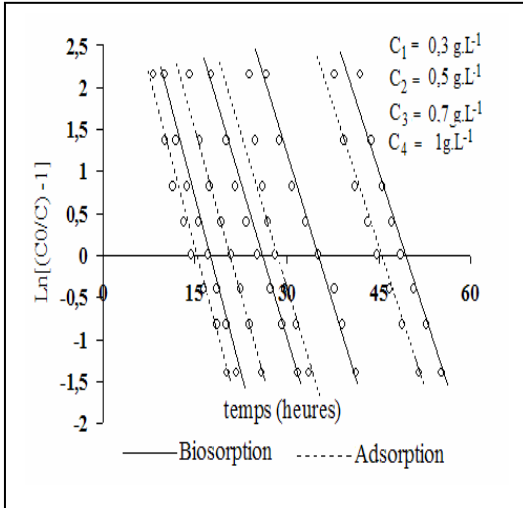


Figure N°3 : représentation linéaire du modèle de Thomas  $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{mn}^{-1}$

Les différents paramètres liés aux deux processus selon le modèle de Thomas pour différentes hauteurs et concentrations sont consignés dans le tableau 3 :

Tableau N°3 : Evolution des constantes de Thomas

	Adsorption				Biosorption			
	$k_{Th}$ ( $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$k_{Th}$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$X_0$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$X_T$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_{Th}$ ( $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$k_{Th}$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$X_0$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$X_T$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
$H_1$	0,73	0,2	52,8	58	0,60	0,18	89,3	82
$H_2$	0,50	0,1	131,	123	0,66	0,20	157,	152
$H_3$	0,47	0,1	139,	131	0,50	0,15	152,	150
$C_1$	0,70	0,2	134,	123	0,77	0,23	149,	163
$C_2$	0,62	0,3	144,	150	0,42	0,21	172,	163
$C_3$	0,40	0,2	147,	128	0,34	0,24	179,	169
$C_4$	0,28	0,2	148,	142	0,28	0,28	174,	166

- La modélisation des résultats expérimentaux confirme concernant la quantité adsorbée et/ ou éliminée, la supériorité de la biosorption sur l'adsorption.
- Les quantités totales de polluant éliminées, déterminées à partir des courbes de percée ou à partir du modèle de Thomas sont de même ordre de grandeur.
- Les constantes cinétiques pour les deux processus, dans des conditions opératoires identiques sont de même amplitude, par conséquent on peut supposer que les deux mécanismes d'adsorption et de dégradation se déroulent simultanément.

### CONCLUSION

Cette étude a permis la mise en évidence de la régénération d'un filtre de charbon actif en grains en augmentant son temps de fonctionnement et en éliminant une quantité plus importante de polluant en mettant en jeux les deux opérations.

Ce taux dépend des conditions de fonctionnement du filtre et est assujéti aux conditions de croissance bactérienne (pH, nutriments, température,...)

Les différents essais ont montré concernant la quantité adsorbée et/ ou éliminée, la supériorité de la biosorption sur l'adsorption.

Les constantes cinétiques des deux processus, calculées selon le modèle de Thomas, sont de même ordre de grandeur. Ceci implique a priori la simultanéité des deux mécanismes.

L'amélioration de ce biofiltre est en cours avec l'étude de l'influence du sens de l'alimentation avec adjonction d'aération.

### REFERENCES

[1]- Schborn, E. Catalogue des normes de pollution, V3. <http://www.gtz.de/publika/vol363.HTM> (1995).

[2]- Nemerow, L.N. Industrial Water Pollution - Origin, Characteristics and Treatment. Addison-Wesley, London. (1978).

[3]- Vinitnantharat, S., Baral, A., Ishibashi, Y., Ha, S.R. Quantitative bioregeneration of granular activated carbon loaded with phenol and 2,4-dichlorophenol. Environmental Technology **22**, (2001) 339-344.

[4]-Walker, G.M., Weatherley, L.R. (1998). Bacterial regeneration in biological activated carbon systems. Process Safety and Environmental Protection **76**, 177-182.

[5]- Kumaran P., Paruchuri, Y.L. Kinetics of phenol biotransformation. Water. Research. **31**, (1997) 11-22.

[6]-Abu-Salah K., Shelef G., Levanon D., Armon R., Dosoretz, C.G. Microbial degradation of aromatic and polyaromatic compounds adsorbed on powdered activated carbon. Journal of Biotechnology. **51**, (1996) 265-272.

[7]- Kim H.W., Nishijima W., Shoto F., Okada M. Competitive removal of dissolved organic carbon by adsorption and biodegradation on biological activated carbon. Water Science and Technology. **35**, (1997) 147-153.

[8]Sirotkin AS, Koshkina LY, Ippolitov KG The BAC-process for treatment of wastewater containing non-ionogenic synthetic surfactants. Water. Research. **35**, (2001) 3265-3271

[9]- A.Namane, A. Hellal. Dynamic adsorption characteristic of phenol by granular activated carbon. Journal of Hazardous Material **B137**, (2006) 618-625.

[10]-Thomas H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. Journal American Chemical Society. **66**, (1944) 1664-1676.

[11]- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Trussell R.R. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington (2000).