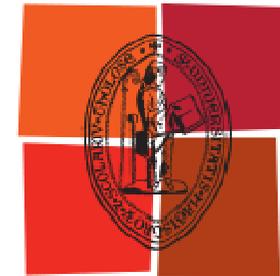




# Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation



Université  
de Toulouse

**Geoffroy LESAGE**

Ecole doctorale: MEGEP

Spécialité: Génie des Procédés et de l'Environnement

Encadrants: M. SPERANDIO (Professeur INSA)

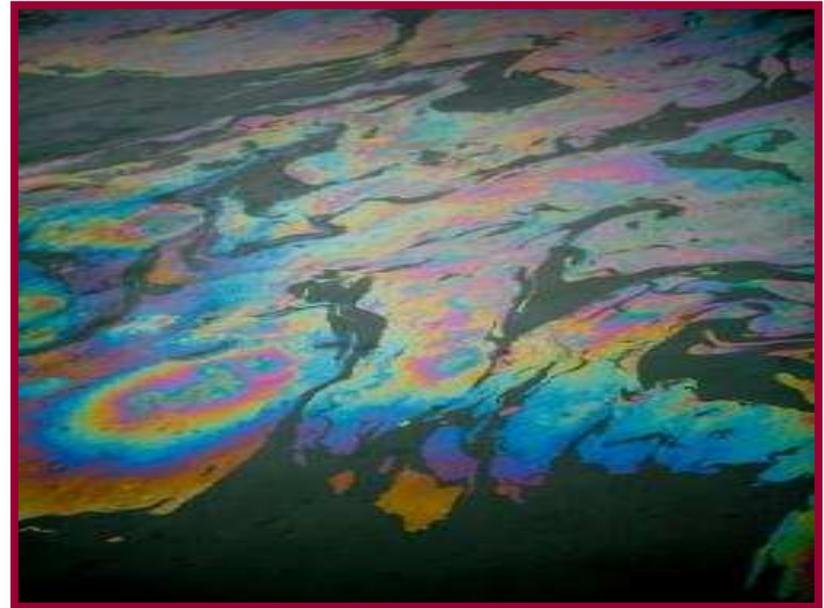
L. TIRUTA-BARNA (Professeur INSA)





## Contexte

# Traitement des eaux résiduaires industrielles

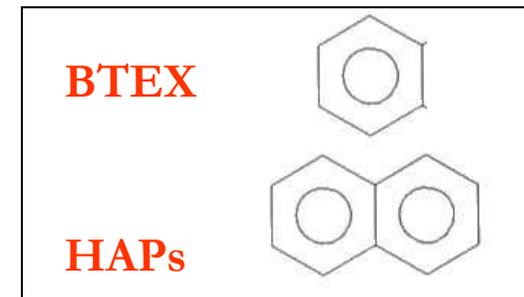




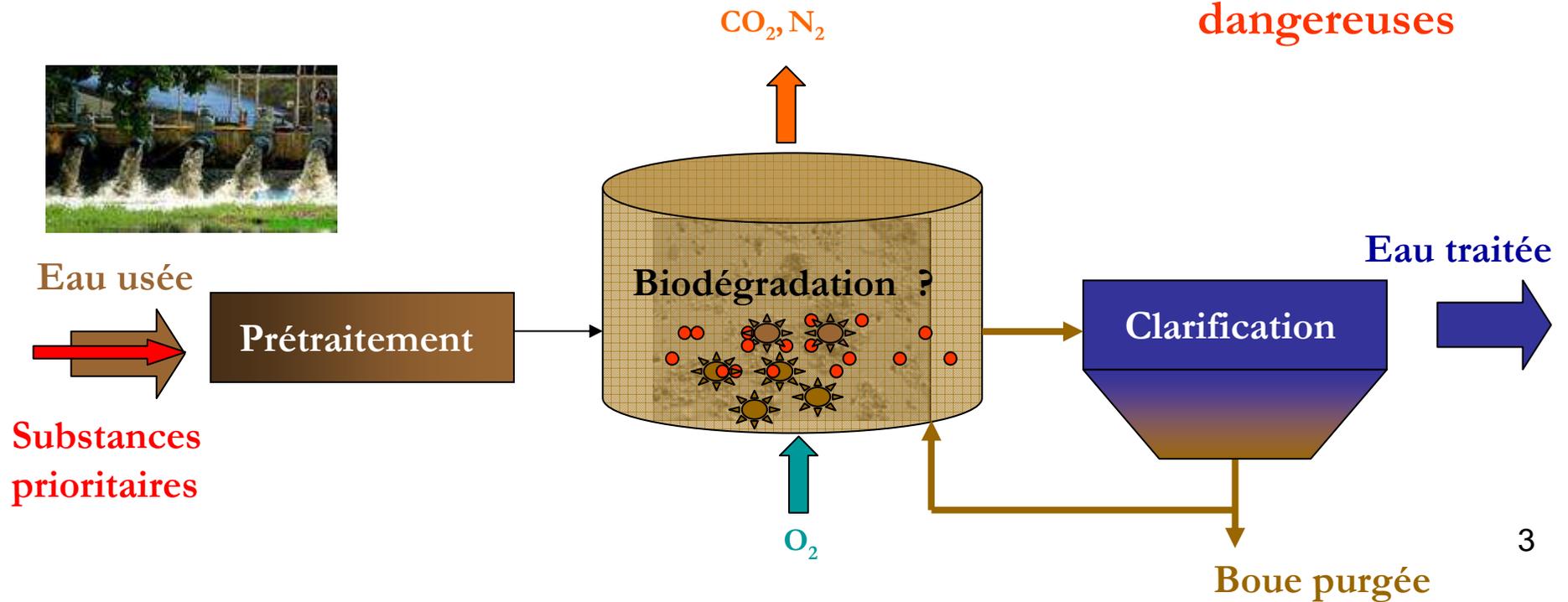
## Etude Bibliographique

# Traitement des eaux résiduaires industrielles

↳ Procédés biologiques aérobie



**Substances prioritaires  
dangereuses**



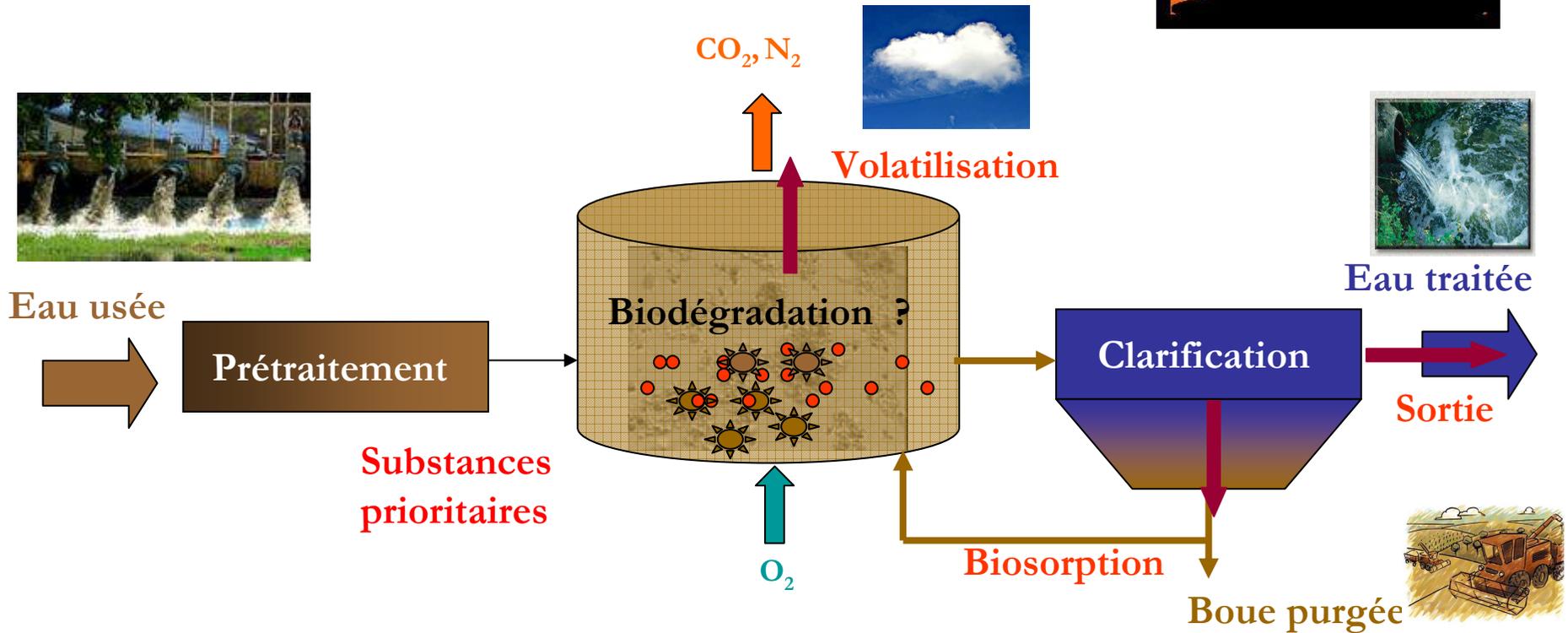


## Etude Bibliographique

# Traitement des eaux résiduaires industrielles

↳ Procédés biologiques aérobie

⇒ Voies d' « élimination »



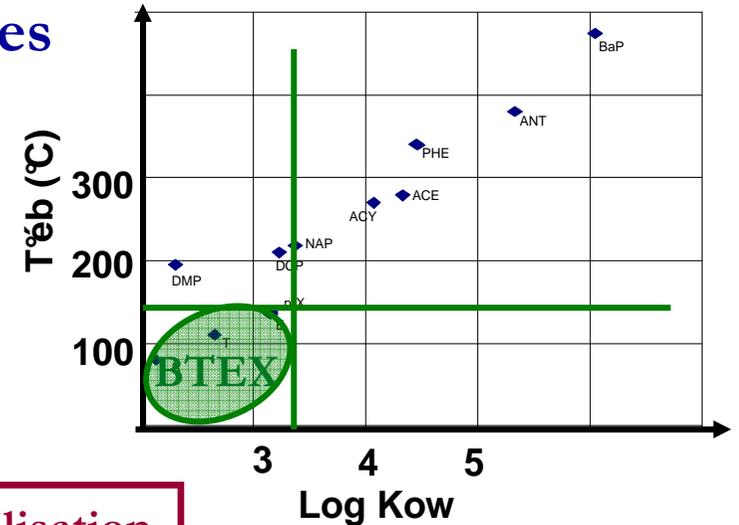


# Substances prioritaires volatiles

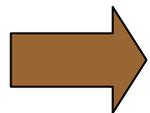
## Traitement des eaux résiduaires industrielles

↳ Procédés biologiques aérobie

⇒ Voies d' « élimination » : **Volatilisation**

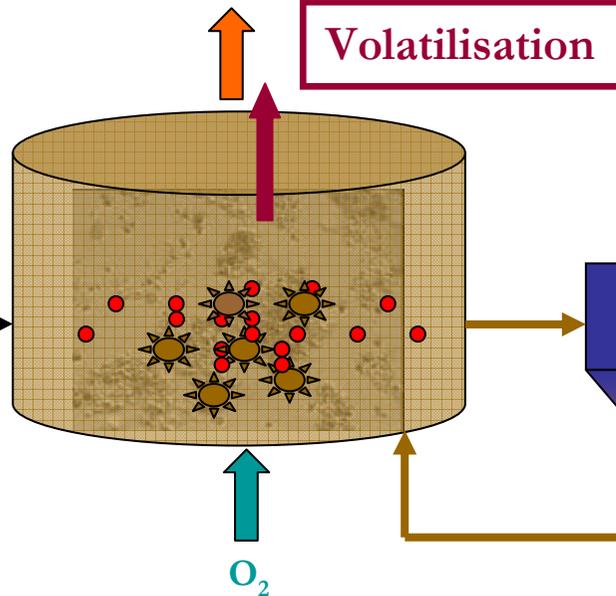


Eau usée



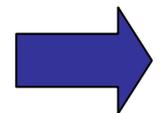
**Prétraitement**

**Substances prioritaires**



**Clarification**

Eau traitée



Boue purgée

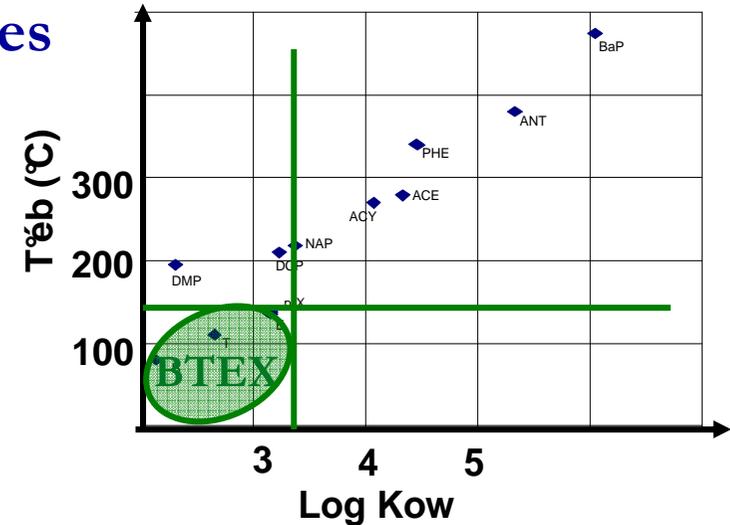


## Substances prioritaires volatiles

### Traitement des eaux résiduaires industrielles

↳ Procédés biologiques aérobies

⇒ Voies d' « **élimination** » : **Volatilisation**



	Benzène Toluène Ethylbenzène p-Xylène
Henry (Pa.m <sup>3</sup> /mol)	500 - 900
% élimination par volatilisation	60 - 80%
<i>(Byrns et al., 2001)</i>	

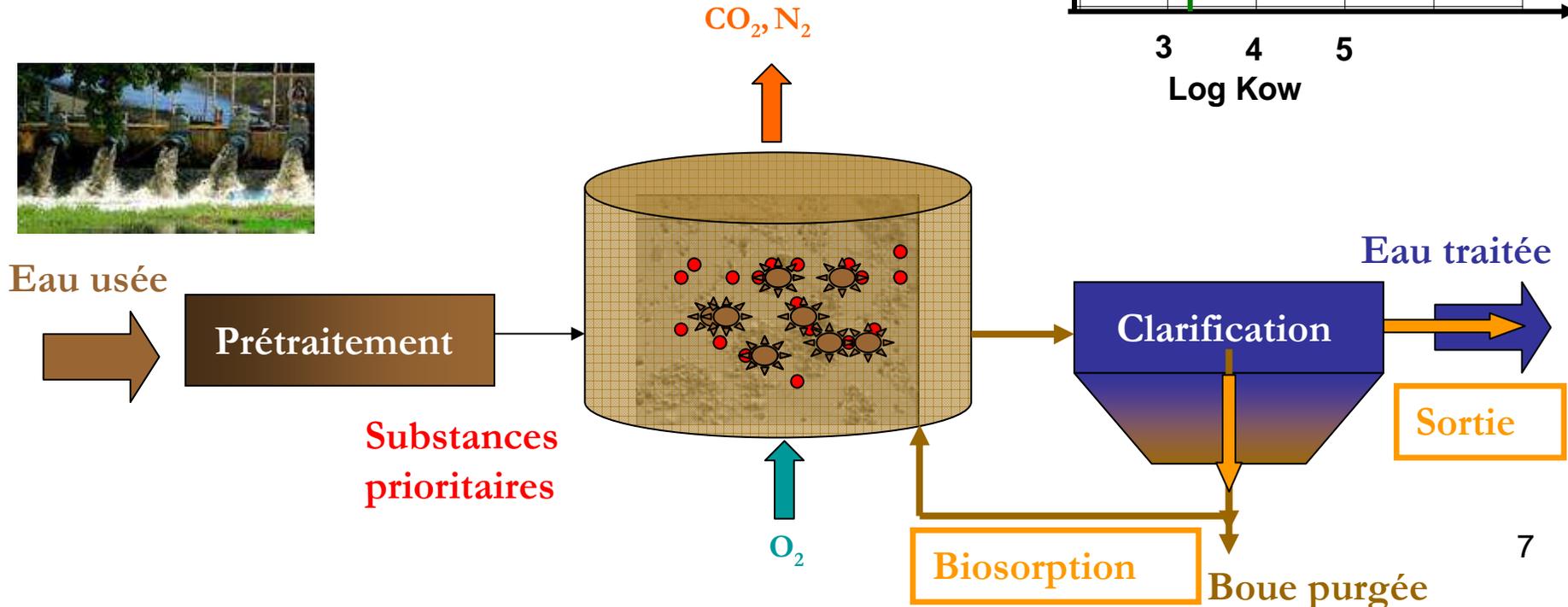
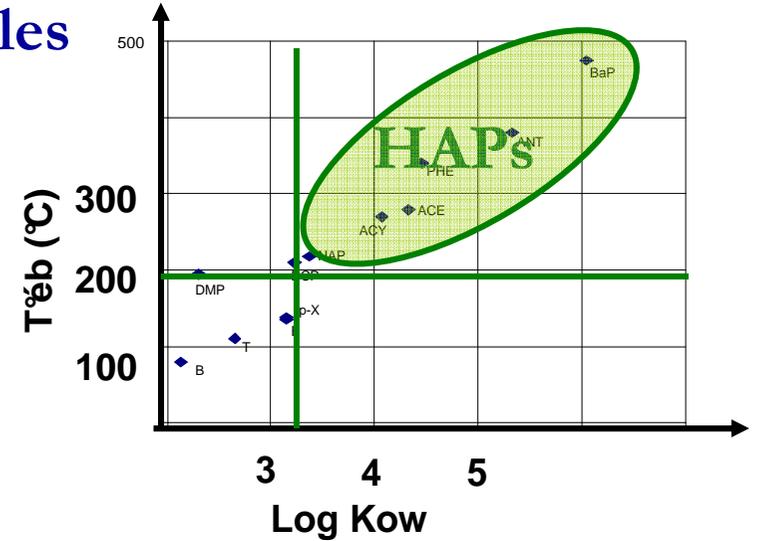


# Substances prioritaires hydrophobes

## Traitement des eaux résiduaires industrielles

↳ Procédés biologiques aérobies

⇒ Voies d' « élimination » : **Biosorption**  
**Persistance dans l'effluent traité**



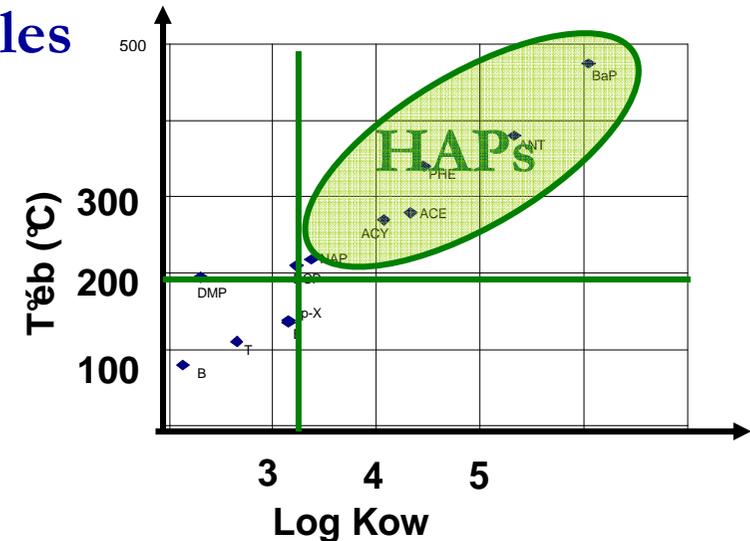


## Substances prioritaires hydrophobes

### Traitement des eaux résiduaires industrielles

↳ Procédés biologiques aérobies

⇒ Voies d' « élimination » : **Biosorption**  
**Persistance dans l'effluent traité**



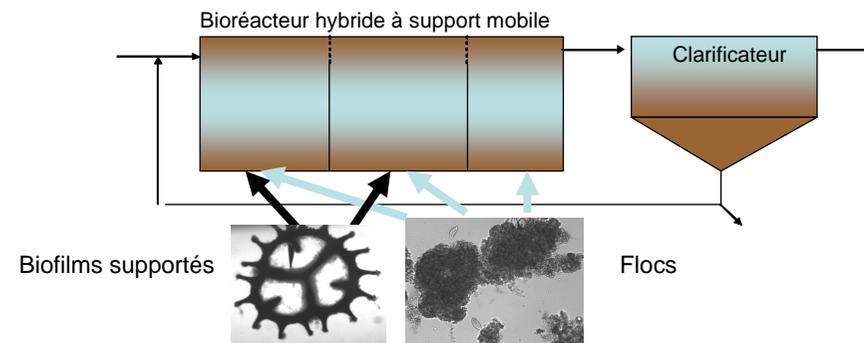
	ACE, ACY, PHE, ANT, FLUO, BaP
Log Kow	4 - 6
% élimination par la purge des boues <i>(Byrns et al., 2001)</i>	20 – 95 %



## Procédés alternatifs

- **Biomasse fixée :**
  - Lit fixe
  - Mobile Bed Biofilm Reactor  
*(Chen et al., 2008)*

- **Population diversifiée (biofilm+flocs)**
- **Favoriser action microorganismes à faible taux de croissance**





## Procédés alternatifs

- **Biomasse fixée :**
  - MBBR  
*(Chen et al., 2008)*
  
- **Ad/Absorbant :**
  - Two Phase Partioning Bioreactor  
*(Daugulis et Janikowski, 2002)*
  - PACT/BAM-hybride  
*(Tian et al., 2009)*  
*(Lesage et al., 2005)*



- ↑ TS des molécules hydrophobes
- ↓ Effet toxique
- Coût (Solvants organiques, CAP)



## Procédés alternatifs

- **Biomasse fixée :**

- Lit fixe
- MBBR

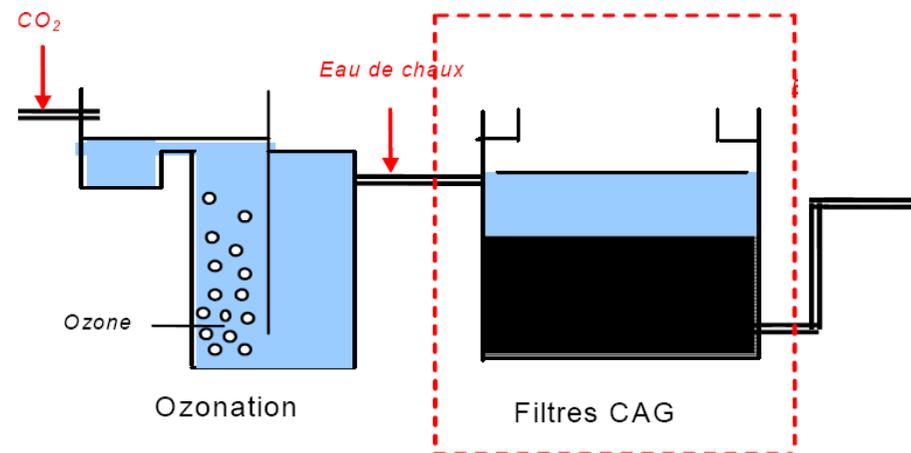
*(Chen et al., 2008)*

- **Ad/Absorbant :**

- TPPB *(Daugulis et Janikowski, 2002)*
- PACT/BAM-hybride *(Tian et al., 2009)*  
*(Lesage et al., 2005)*

- **Oxydation chimique avancée :**

- $O_3 + \text{Adsorbant}$   
*(Reungoat, 2007)*  
*(Merle 2009)*

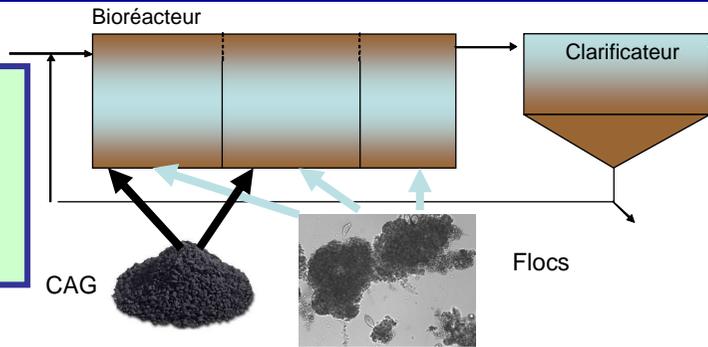




# Démarche scientifique

Bioréacteur Hybride à Support Adsorbant (BHSA)

→ Adsorption/Biodégradation/Biorégénération



## Avantages attendus :

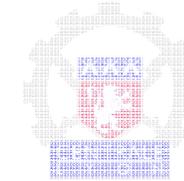
- Augmentation du temps de séjour CAG et des molécules adsorbées (BTEX)**
- Biodégradation favorisée**
- Biorégénération du CAG**
- Durée de vie support élevée**
- Populations variées et spatialisées (flocs et biofilms)**

## Questions scientifiques :

- Compétition dynamique : Biodégradation-Sorption-Volatilisation**
- Impact du milieu biologique sur l'adsorption (mécanismes intraparticulaires ?)**
- Biodisponibilité des molécules adsorbées ?**
- Effet d'une population diversifiée sur les performances épuratoires ?**

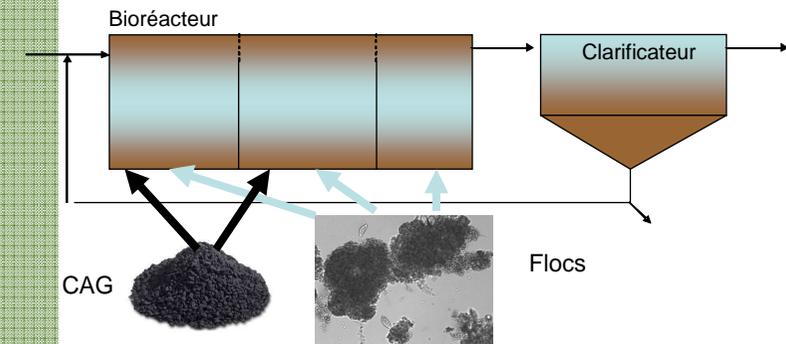
## Projet EMBLOX (ANR PRIBO/DID2006)

- Etude des performances épuratoires
- Etude des populations microbiennes
- Echelle laboratoire et semi-industrielle



## Bioprocédé de référence et BHSA

- Caractérisation de la compétition **biodégradation/volatilisation**
- Caractérisation de l'**adsorption des substances prioritaires** sur du CAG
- Evaluation de l'ajout de **CAG** sur la **biodégradation**

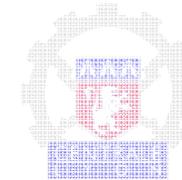


## Projet HYBIOX (ANR PRECODD2006)

- Etude des performances épuratoires
- Etude des populations microbiennes
- Echelle laboratoire et semi-industrielle



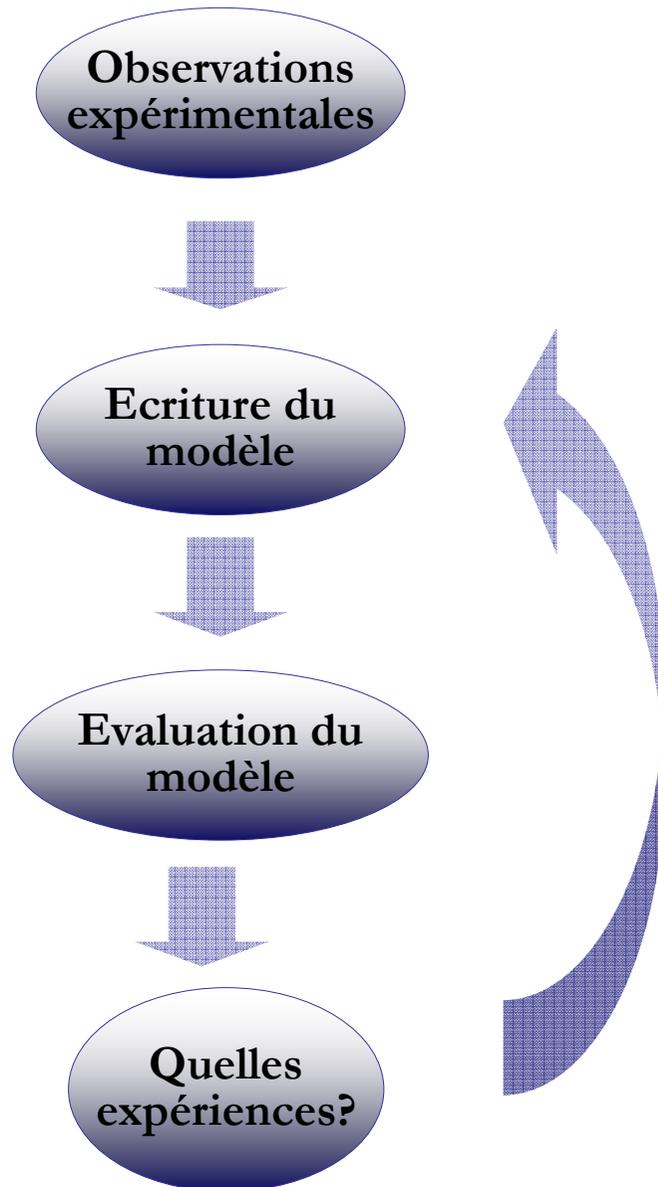
TOTAL



## Bioprocédé de référence et BHSA

- Caractérisation de la compétition **biodégradation/volatilisation**
- Caractérisation de l'**adsorption des substances prioritaires** sur du CAG
- Evaluation de l'ajout de **CAG** sur la **biodégradation**

Développer un outil  
d'aide à la  
caractérisation des  
**mécanismes en  
compétition  
(couplage)**



Développer un outil  
d'aide à la  
caractérisation des  
**mécanismes en  
compétition**  
(couplage)

# PLAN

## I. Volatilisation / Biodégradation

### Bioprocédé SBR de référence

Tests d'injection

Respirométrie fermée

- Volatilisation découplée (aération/agitation)
- Biodégradation spécifique
- Modèle dynamique multi processus

## II. Adsorption / Désorption

## III. Biodégradation / Adsorption / Biorégénération

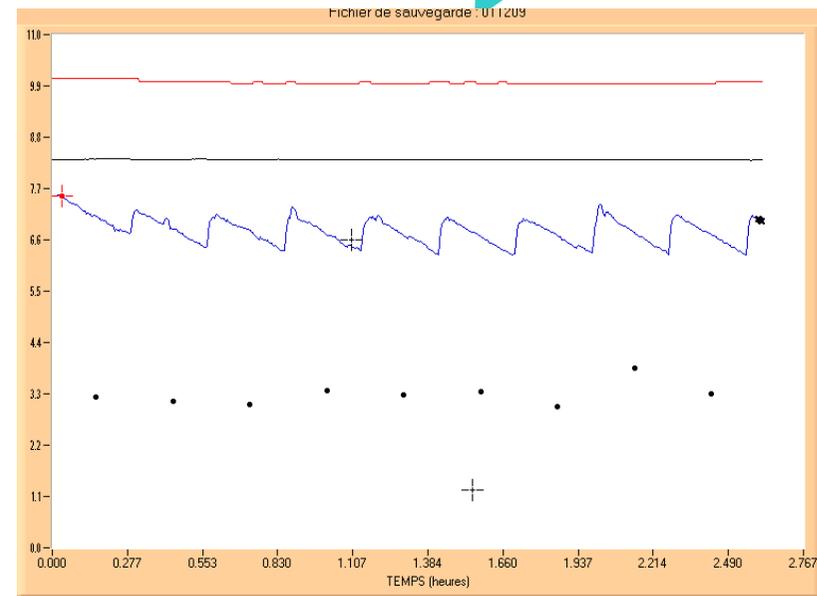


# Mesure des activités bactériennes au sein du SBR : respirométrie en ligne



Cellule de mesure de l'oxygène dissous

La vitesse de consommation d'oxygène (OUR) est mesurée en ligne



Charge organique =  $2,2 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$   
 MES =  $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   
 Age de boues = 12 jours  
 TSH = 1,25 jours



## Techniques de détection et quantification des molécules cibles

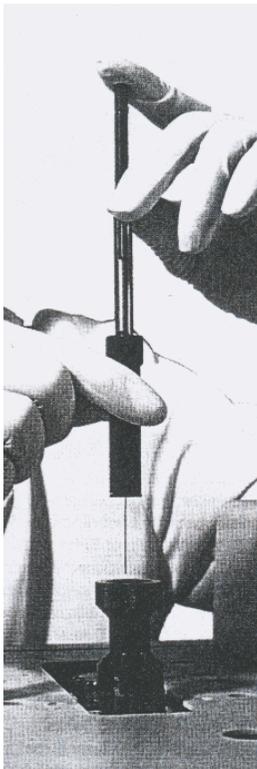
### Pré-concentrations des échantillons :

#### SANS SOLVANT :

- Head Space (BTEX, NAP)
- Solid Phase Micro-Extraction (HAPs)

#### AVEC SOLVANT (dichlorométhane) :

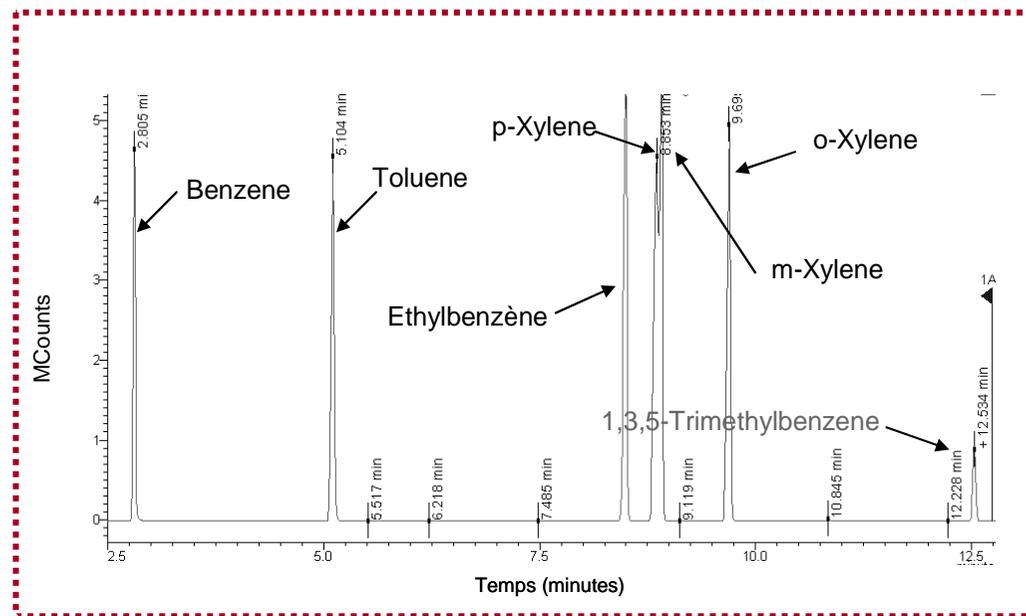
- Accelerated Soxhlet Extraction (HAPs dans boues)





# Techniques de détection et quantification des molécules cibles

## Analyse par GC-MS

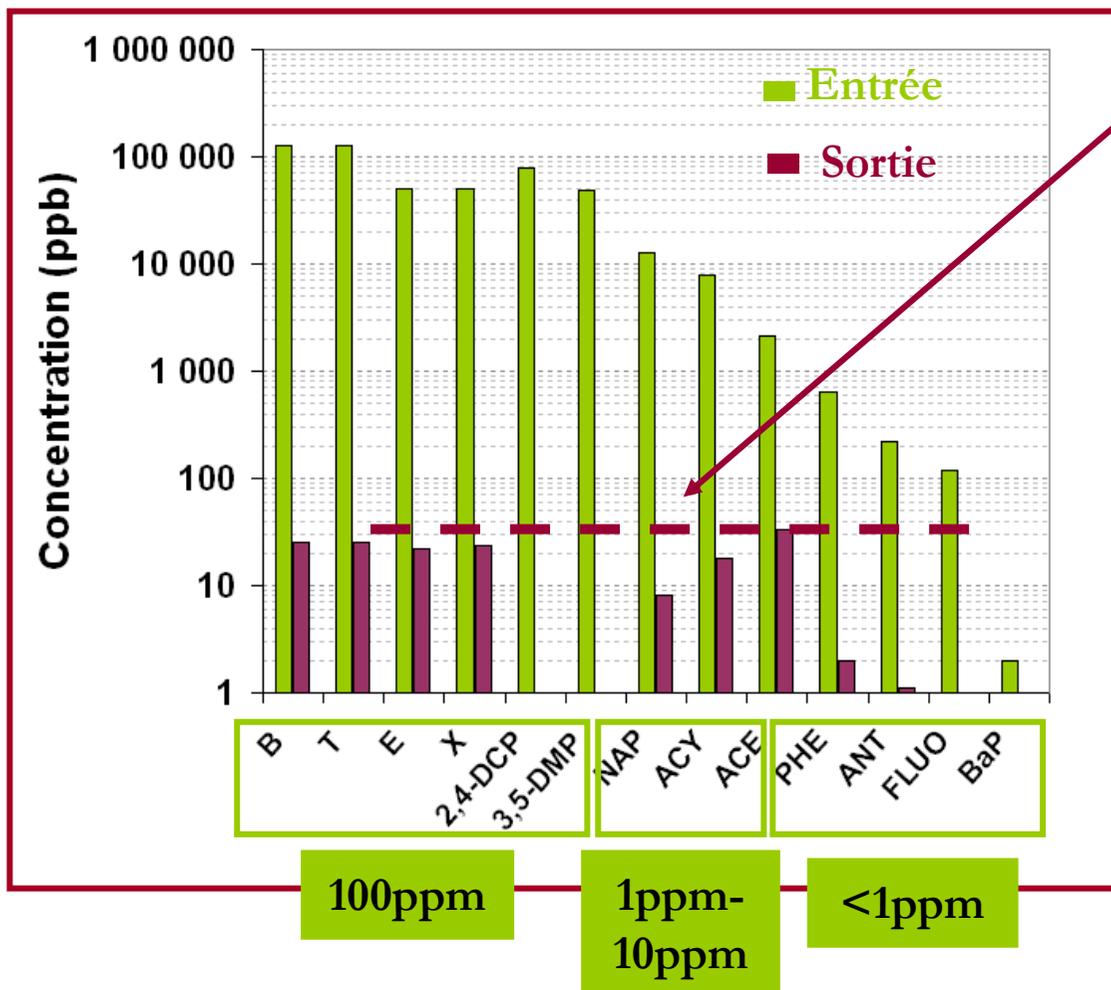


Phase	LD	LQ
Liquide	0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$	1 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Solide	0,5-1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	5-10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$

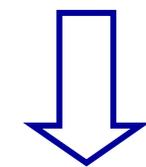


## Evaluation de l'élimination des molécules au sein d'un SBR

Mesures des concentrations liquides en BTEX, HAPs en entrée (valeur moyenne) et en sortie (valeur maximum) du procédé



[micropolluants] < 30 ppb



Taux d'élimination > 99,9 %

Biodégradation ?  
 Biosorption ?  
 Volatilisation ?

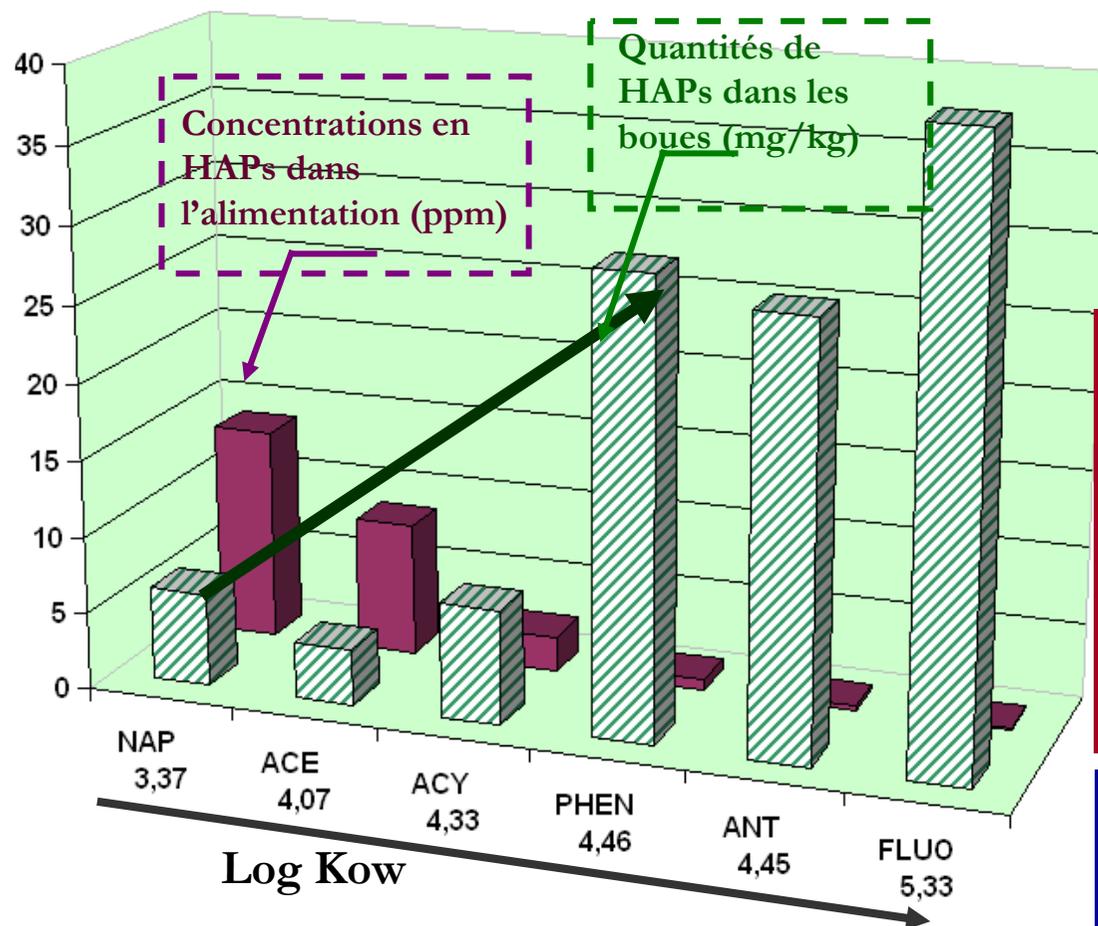
100ppm

1ppm-10ppm

<1ppm



# Evaluation de l'élimination des molécules par la purge des boues du SBR



Comparaison des concentrations en HAPs en entrée et dans la purge des boues du SBR

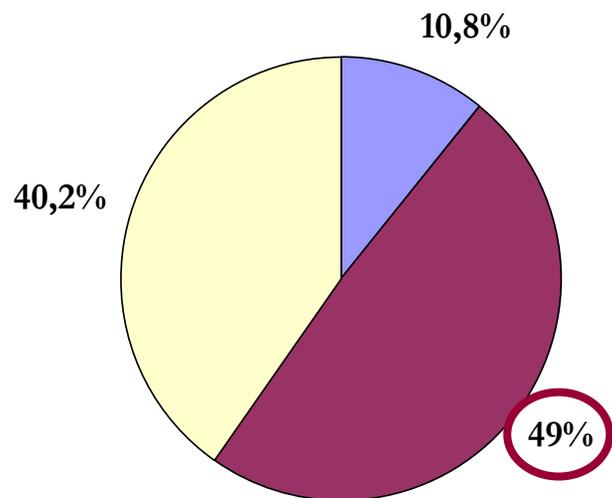
↑ Log Kow  
 ↓  
 ↑ Accumulation des HAPs sur la biomasse  
 (1 - 30 % d'élimination)

**BTEX**  
 non détectés dans les boues



# Evaluation de l'élimination des molécules au sein d'un SBR

## Bilan DCO (50 jours)

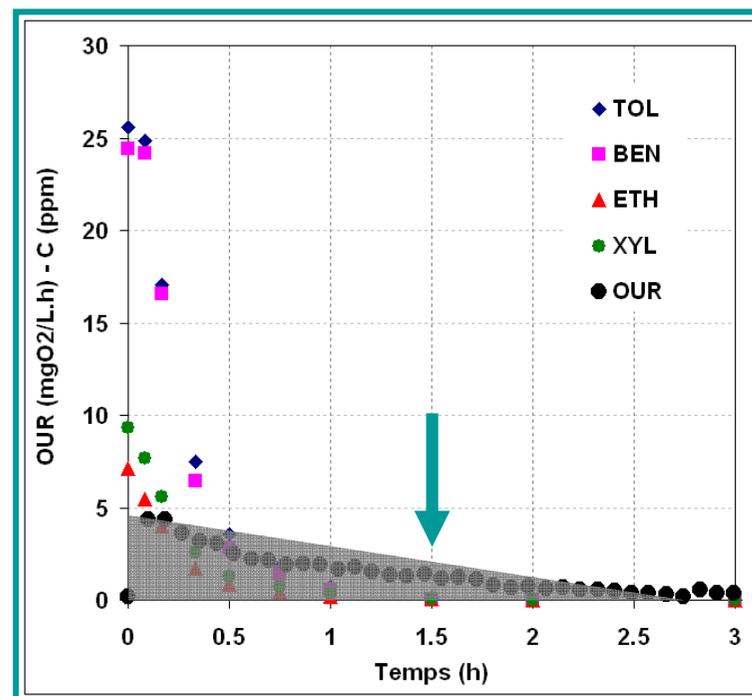


- DCO perdue
- DCO oxydée
- DCO boue

## Solution d'alimentation :

**BTEX et NAP : 49%**  
**HAPs lourds : 1%**  
**DCO facilement biodégradable : 50%**

## Cinétique d'élimination des COV



**Biodégradation faible (4%)**  
**Volatilisation majeure (96%)**



## Evaluation de l'élimination des molécules au sein d'un SBR

SUBSTRATS

%Volatilisé

B,T,E,p-X

96%

Naphthalène

64%



**VOLATILISATION : mécanisme clé d'élimination**

La biodégradation joue un rôle mineur dans l'élimination des COVs

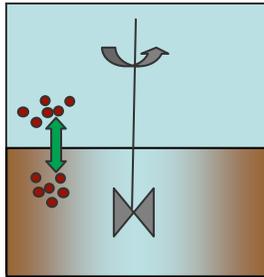


**Modélisation de la compétition volatilisation/biodégradation**



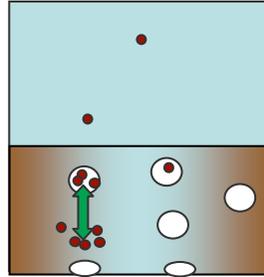
## Validation du modèle de Transfert Gaz/Liquide

○ Aération de surface  
(agitation mécanique)



$$k_{Surface} = f(r_{agitation}, H)$$

○ Aération fines bulles  
(débit de gaz)

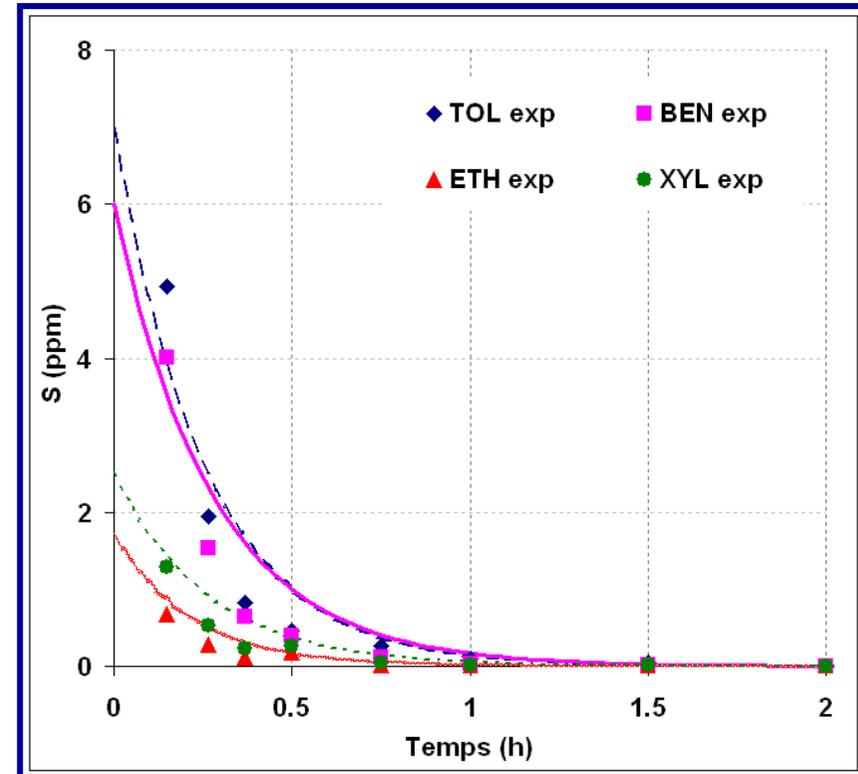


$$k_{Bulles} = \frac{Q_{gaz} * H}{V * V_m * P_{atm}}$$

+

$$\frac{dS}{dt} = -k_{VOL} S$$

Développement de stratégies d'aération  
et d'agitation découplées



↳ Modélisation prédictive de  
l'élimination des COVs par  
volatilisation (*test abiotique*)<sub>24</sub>



## Biodégradation/volatilisation - cinétiques

Processus	$X_B$	$X_i$	$O_2$	$S$	$S_G$	Cinétiques
Croissance aérobie des bactéries sur S	1		$-(1-Y)/Y$	$-1/Y$		$\mu_m \frac{S}{S + K_S} \frac{O_2}{O_2 + K_{OH}} X_B$
Décès de la biomasse	-1	$f_{Xi}$	$-(1-f_{Xi})$			$b \cdot X_B$
Transfert Liquide-Gaz				-1	1	$k_{VOL} \cdot S$

Paramètres de cinétique biologique à définir :  $K_S, \mu_m, Y_{X/S}, b$   
*(Littlejohns et al., 2008)*

$K_i \uparrow\uparrow$  Pas d'inhibition *(Daugulis et al., 2008)*

Dégradation possible sans co-substrat



## Modélisation de la cinétique de dégradation (Matlab)

### Test de biodégradabilité batch Sapromat

### Identification des paramètres biologiques

$\mu_m$	$K_s$	$b$	$Y_{X/S}$
1,8 ( $\pm 0,2$ )	20 ( $\pm 2$ )	0,1 ( $\pm 0,01$ )	0,68 ( $\pm 0,01$ )



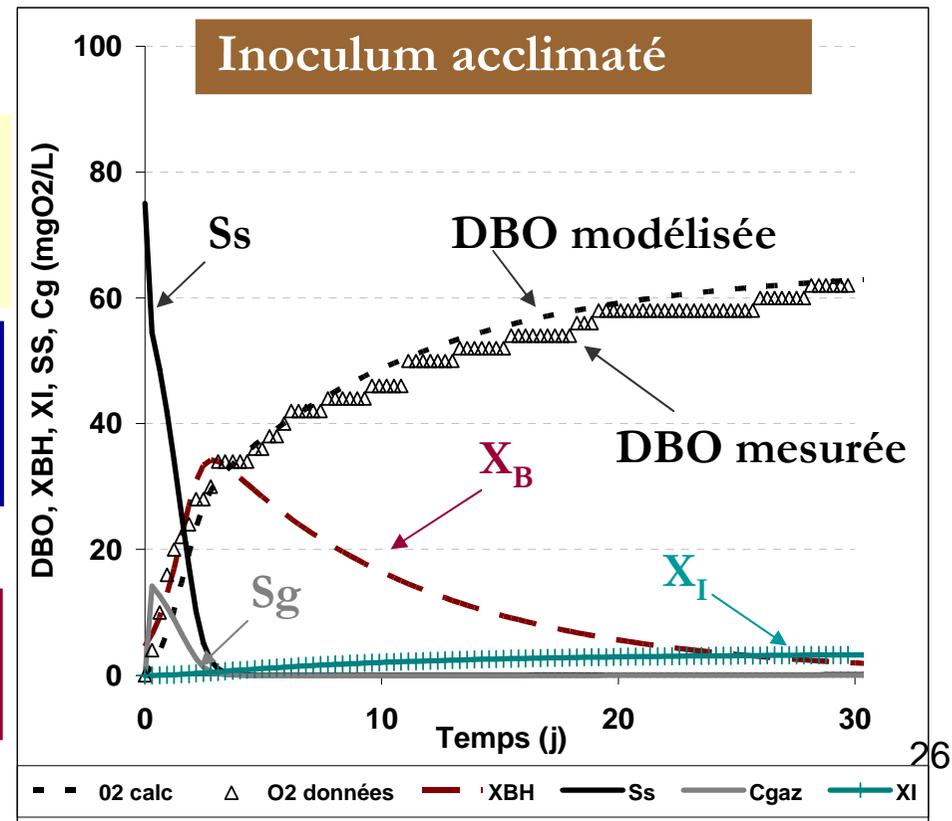
### TOL

- Durée: 32 jours
- 250 mL
- [Inoculum] : 10 mg MES/L



Mesure manométrique de la consommation d'O<sub>2</sub> (DBO cumulée)

Modèle simple capable de simuler la biodégradation aérobie des molécules

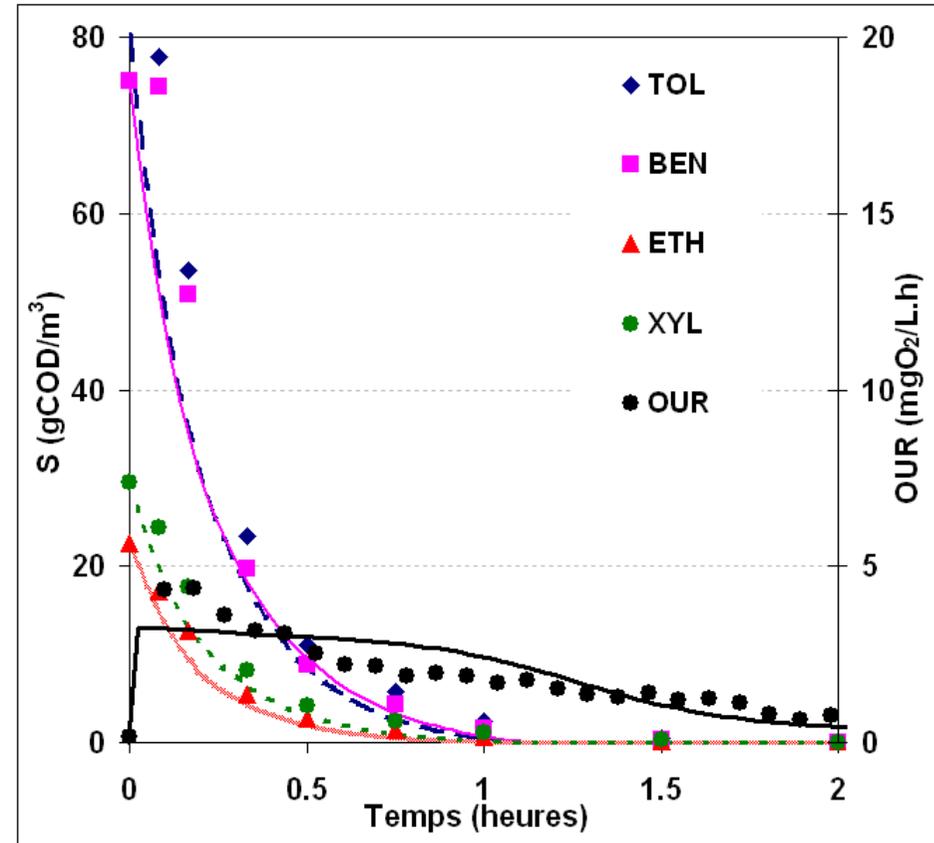




# Biodégradation/volatilisation - cinétiques

Processus	$X_B$	$X_I$	$\theta_Z$	$S$	$S_G$	cinétiques
Croissance aérobie des bactéries sur C	1		$-(1-Y)/Y$	$-1/Y$		$\mu_n \frac{S}{S+K_S} X_B$
Décès de la biomasse	-1	$f_{xi}$	$-(1-f_{xi})$			$b X_B$
Equilibre Liquide-Gaz				1	-1	$k_{vol} \cdot S$

↪ Description correcte de la compétition dynamique entre volatilisation et biodégradation



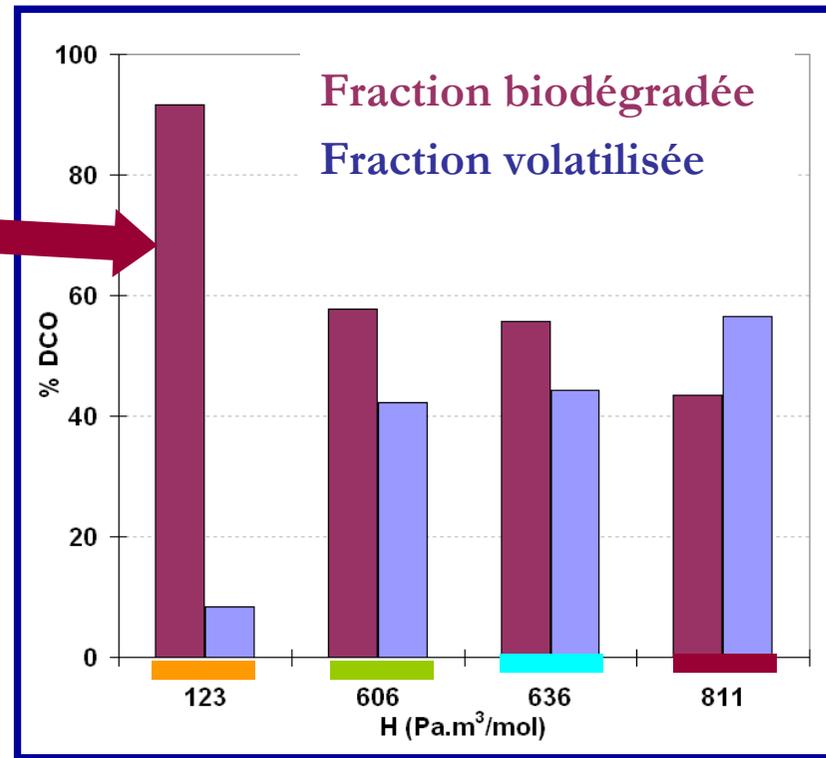
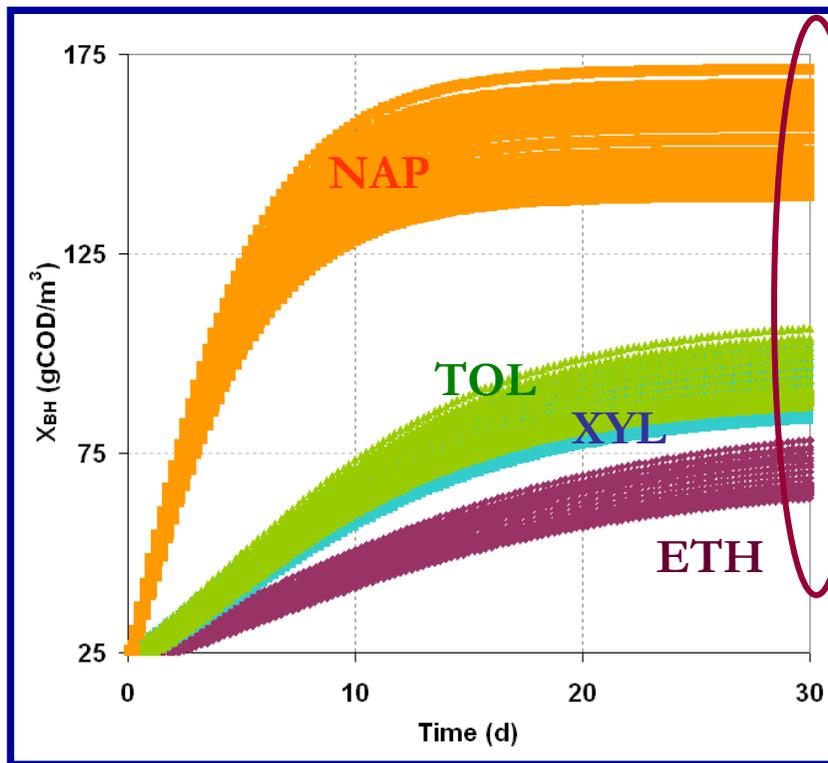
**Modèle capable de simuler l'élimination des molécules et la contribution de la biodégradation (OUR et concentration en micropolluants)**



## Biodégradation/volatilisation - Analyse de sensibilité

### Volatilité des molécules (H)

H : 123 (NAP) → 811 (ETH) Pa.m<sup>3</sup>/mol



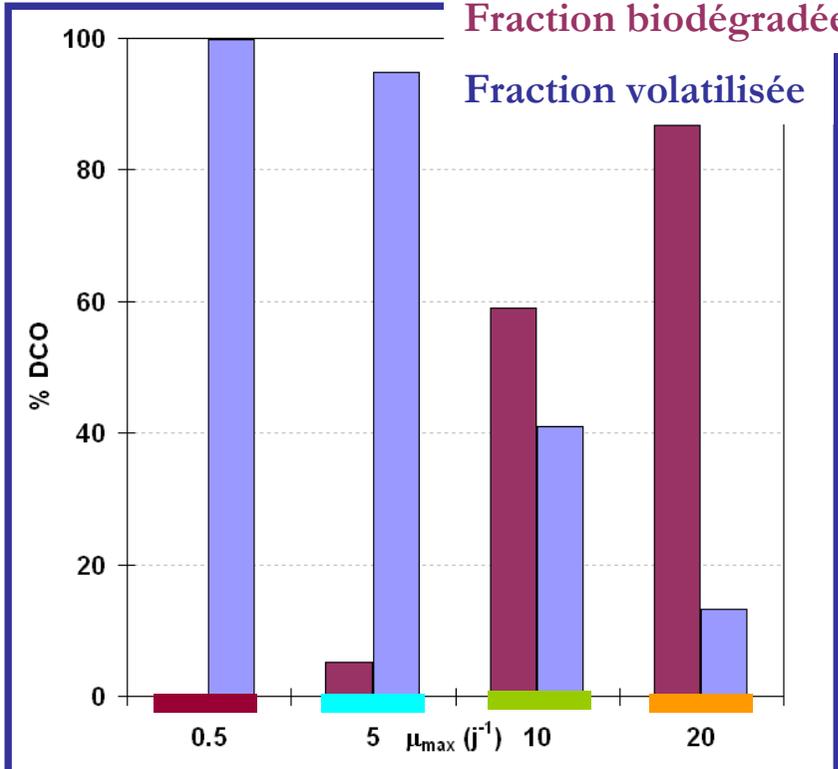
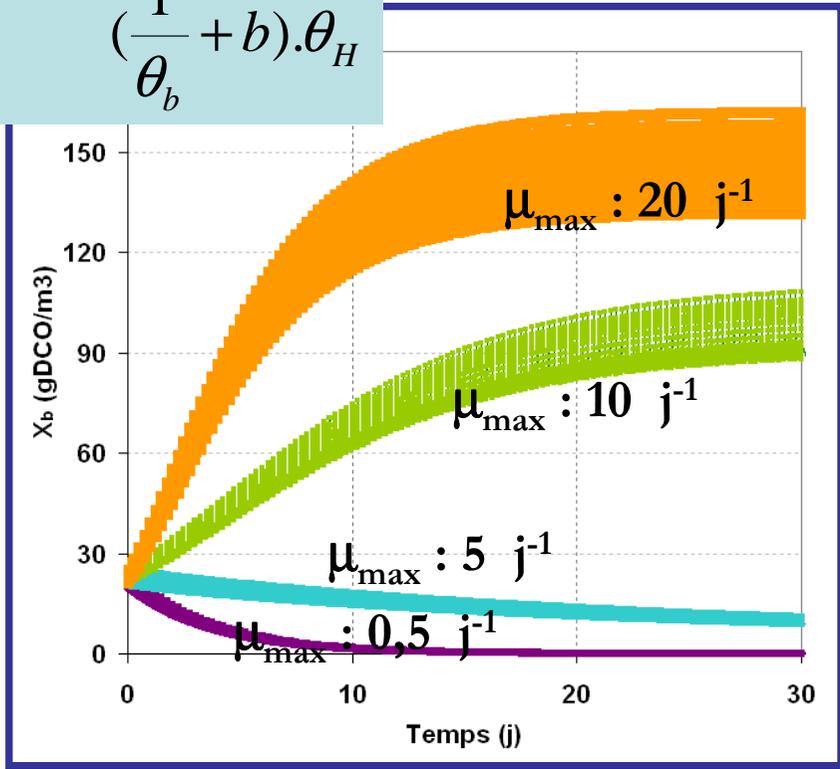
La biodégradation des molécules volatiles et la quantité de X<sub>B</sub> sont limitées par les vitesses rapides de volatilisation



# Biodégradation/volatilisation - Analyse de sensibilité

$$X_{stab} = \frac{Y \cdot (S_e - S)}{\left(\frac{1}{\theta_b} + b\right) \cdot \theta_H}$$

## Taux de croissance ( $\mu_{max}$ )

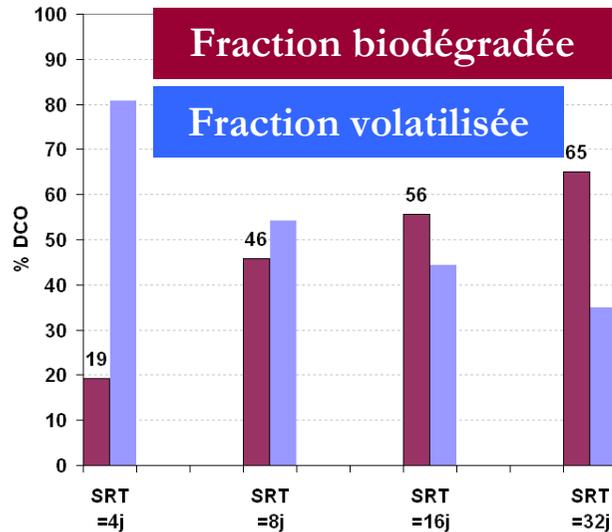


La quantité de  $X_B$  stabilisée dépend aussi de  $\mu_{max}$  (compétition des phénomènes)

Les flux de substrat (biodégradé/volatilisé) sont liés à la quantité de  $X_B$  stabilisée.

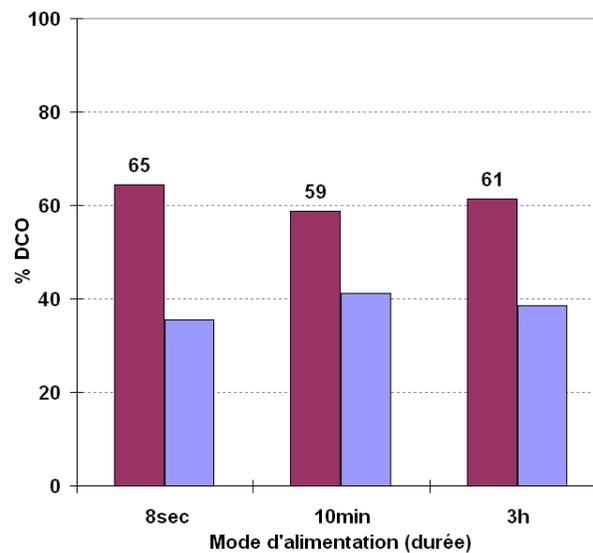
# Biodégradation/volatilisation – Etude de scénarii

## Age de boue



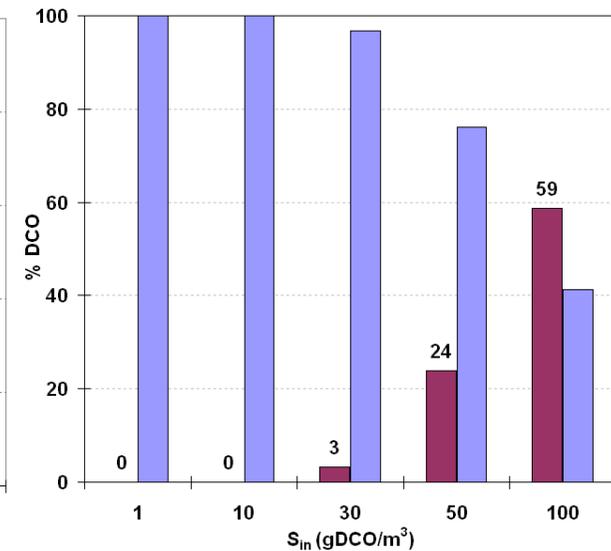
% biodégradé augmente avec  $[X_B]$  active

## Mode d'alim



Peu d'influence sur  $[X_B]$  ou le % volatilisé

## Charge initiale



$[S]$  doit être suffisante pour maintenir une  $[X_B]$  active capable de biodégrader la charge

La Biodégradation peut être favorisée par :

- $\mu_{max}$  élevé (acclimatation)
- $[X_B]$  élevée (SRT)
- Biodisponibilité améliorée (adsorption)



## Conclusions partielles

Un modèle VOLATILISATION/BIODEGRADATION :

- **Identifié** à partir des données expérimentales
- **Validé** par suivi d'élimination des molécules
- Etude de **sensibilité** a permis d'identifier les paramètres clés



Stratégie pour **favoriser la biodégradation** :

**Fixation** des molécules par ajout de **Charbon Actif en Grain (CAG)**

# PLAN

## I. Volatilisation / Biodégradation

Bioprocédé SBR de référence

Tests d'injection

Tests abiotiques

- Volatilisation découplée (aération/agitation)
- Biodégradation spécifique
- Modèle dynamique multi processus

## II. Adsorption / Désorption

Expériences Batch

Isothermes

Cinétiques

- Modèle tri-compartiment de pseudo équilibre
- Influence du milieu biologique

## III. Biodégradation / Adsorption / Biorégénération



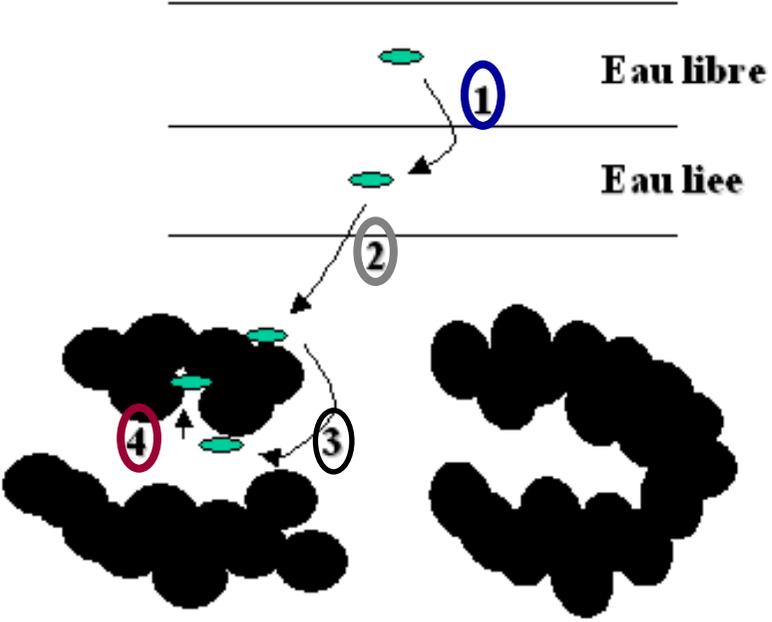
# Modélisation : Etapes de l'adsorption dans des particules poreuses

Diffusion du polluant à travers le film qui entoure la particule (diffusion externe)

Adsorption sur la surface externe de la particule

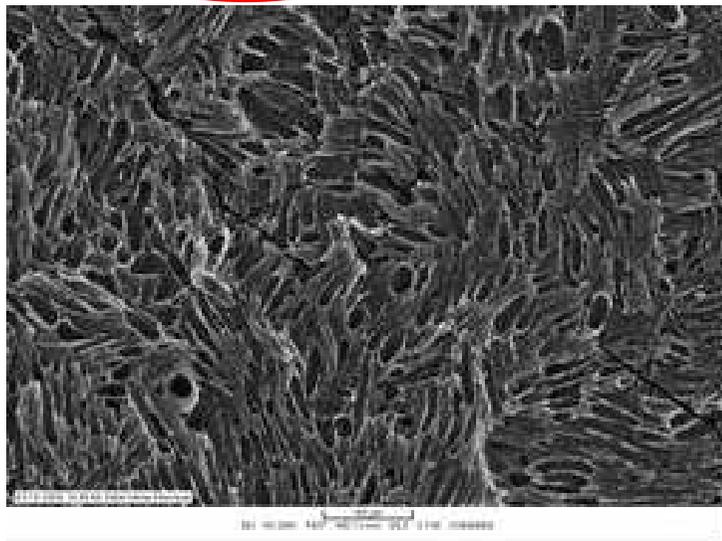
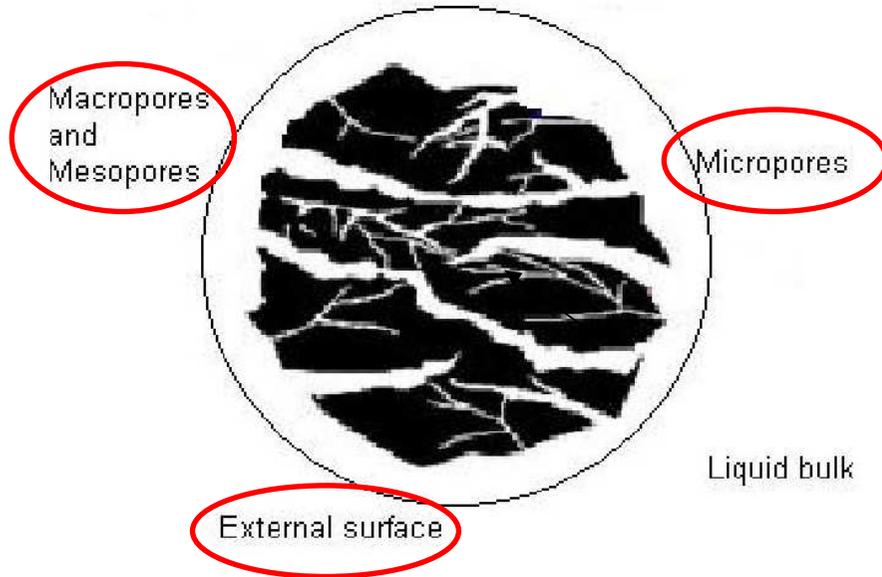
- Diffusion intraparticulaire :
- Diffusion dans les Macropores
  - Diffusion sur la surface de tous les pores

Adsorption : fixation du soluté sur les sites actifs





## Adsorption sur CAG : Développement d'un modèle



### Hypothèses

#### 3 compartiments et surfaces adsorbantes:

- Surface externe
- Macro/mésopores (p)
- Micropores (<2nm) (mp)

#### 2 mécanismes de diffusion :

- Macro/mésopores : Diffusion dans le pore ( $D_e$ )
- Micropores : Diffusion à la surface du pore ( $D_s$ )



## Adsorption/Désorption - cinétiques

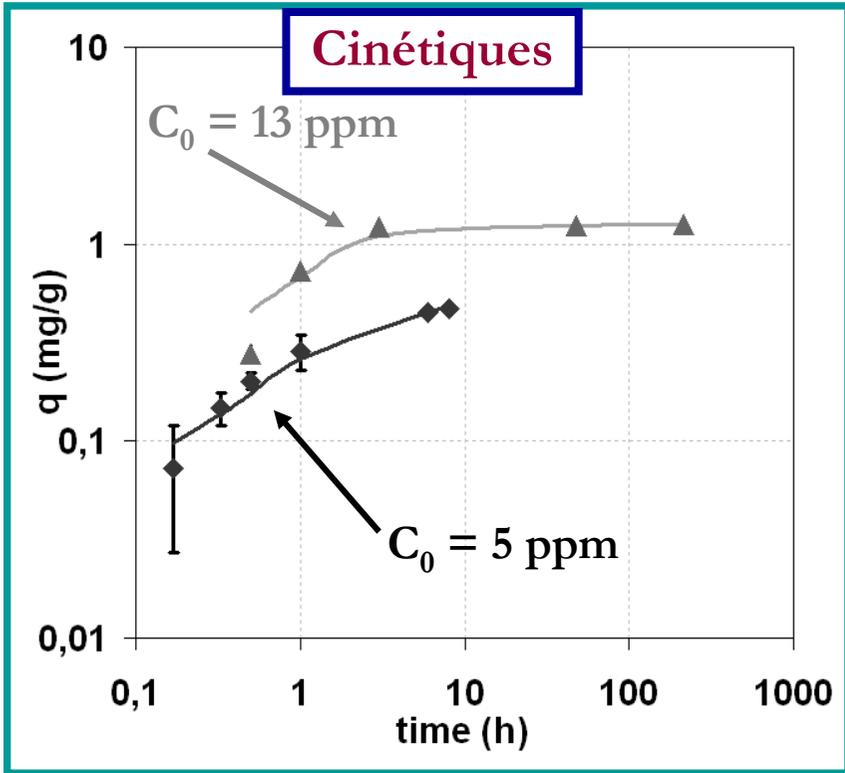
Processus	S	$S_p$	$Q_p$	$Q_{mp}$	$Q_{ext}$	Cinétiques
Diffusion dans les P	$-\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\varepsilon_p + \sigma_p \cdot \rho \cdot K_e}{1 + K_e}$	1				$\frac{a_s \cdot k_{o,p}}{\varepsilon_p + \sigma_p \rho K_e} (S - \overline{S_p})$
Adsorption surface P	$-\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\varepsilon_p + \sigma_p \cdot \rho \cdot K_e}{1 + K_e}$		1			$\frac{a_s \cdot k_{o,p}}{\varepsilon_p + \sigma_p \rho K_e} (S - \overline{S_p})$
Adsorption surface MP	$-\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sigma_{mp} \rho$			1		$\frac{a_s \cdot k_{o,mp}}{\sigma_{mp} \rho} (S - \overline{\frac{Q_{mp}}{K_e}})$
Adsorption surface externe	$-\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sigma_{ext} \rho$				1	$\frac{a_s \cdot k_{ext}}{\sigma_{ext} \rho} (S - \overline{\frac{Q_{ext}}{K_e}})$

Les paramètres inconnus estimés par modélisation :

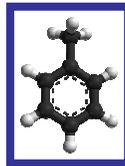
- constante d'adsorption ( $K_e$ ) [ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2} / \text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
- coefficients de diffusion (p et mp) [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- coefficient de transfert externe ( $k_{ext}$ ) [ $\text{m}/\text{s}$ ]



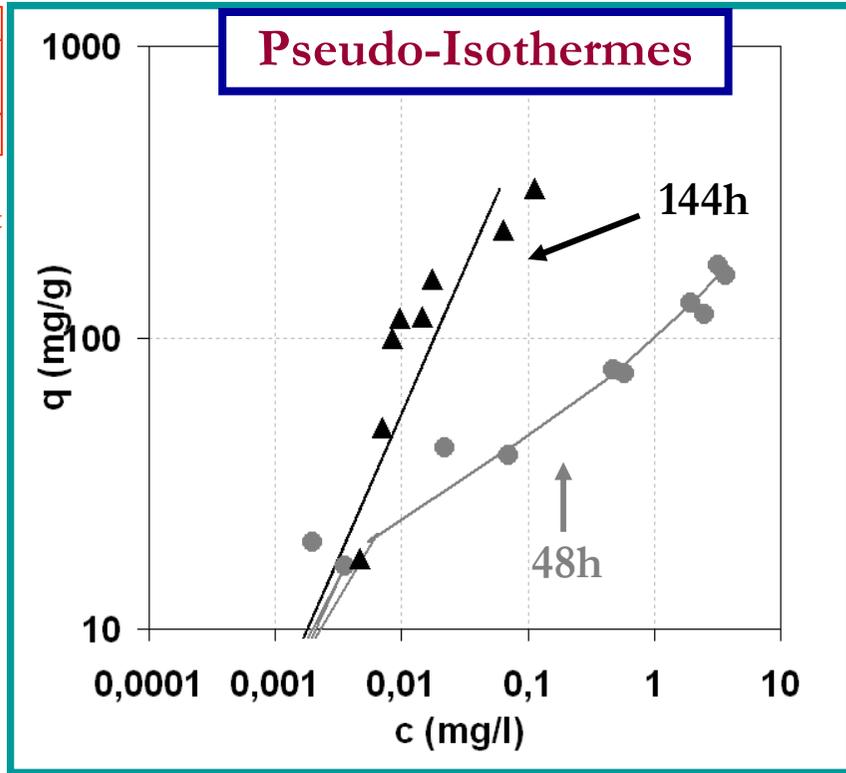
# Cinétiques et pseudo-Isothermes d'adsorption sur du CAG S35



CAG<sub>brut</sub>



TOL



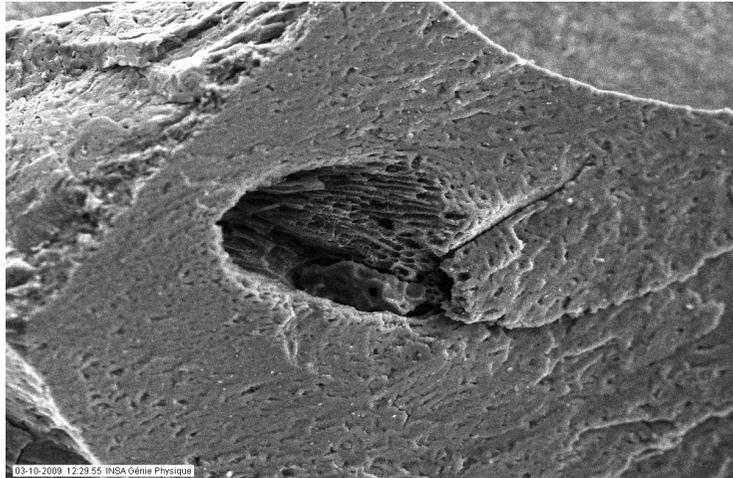
**Le modèle permet :**

- de simuler **cinétiques** et « **pseudo-isothermes** »
- différentes **conditions opératoires** (tps de contact,  $C_0$ , L/S)
- de localiser les **sites d'adsorption** (p, mp, ext)

# Observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) du CAG S35

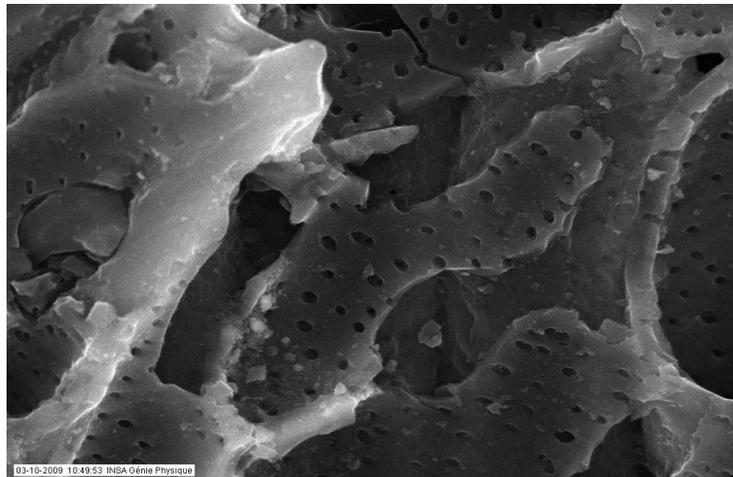


**CAG brut**



SEI HV20kV Tilt0° WD13.3mm SS.S 0:150 (1000x690)

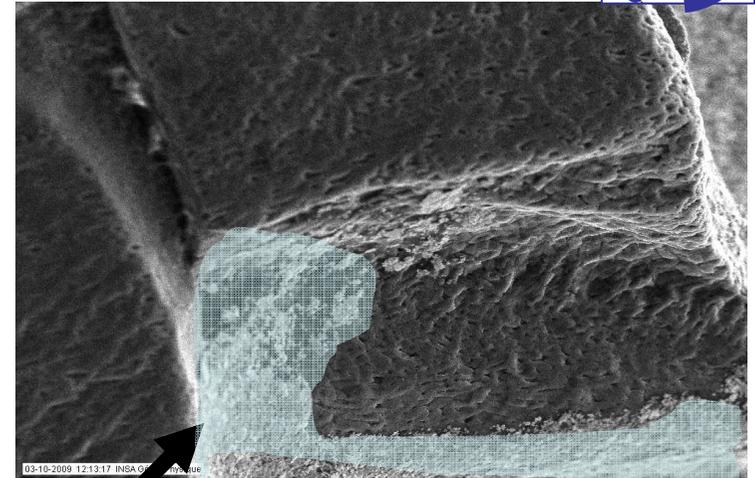
100µm



SEI HV20kV Tilt0° WD13.3mm SS.S 0:000 (1000x690)

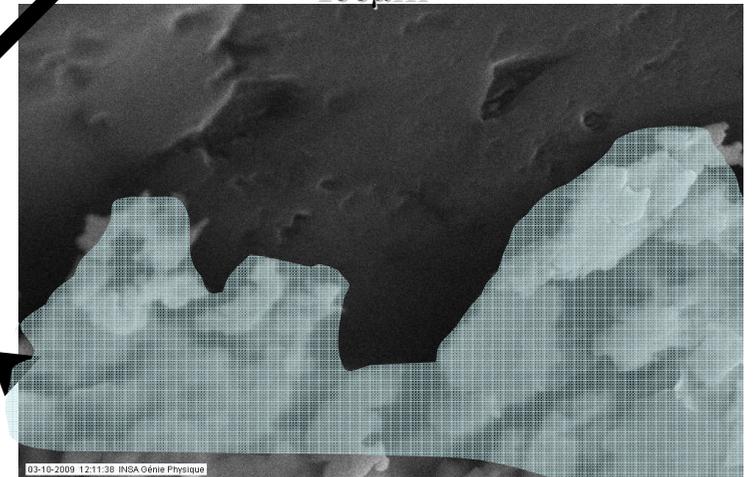
10µm

**CAG-biofilm**



SEI HV20kV Tilt0° WD13.3mm SS.S 0:150 (1000x690)

100µm



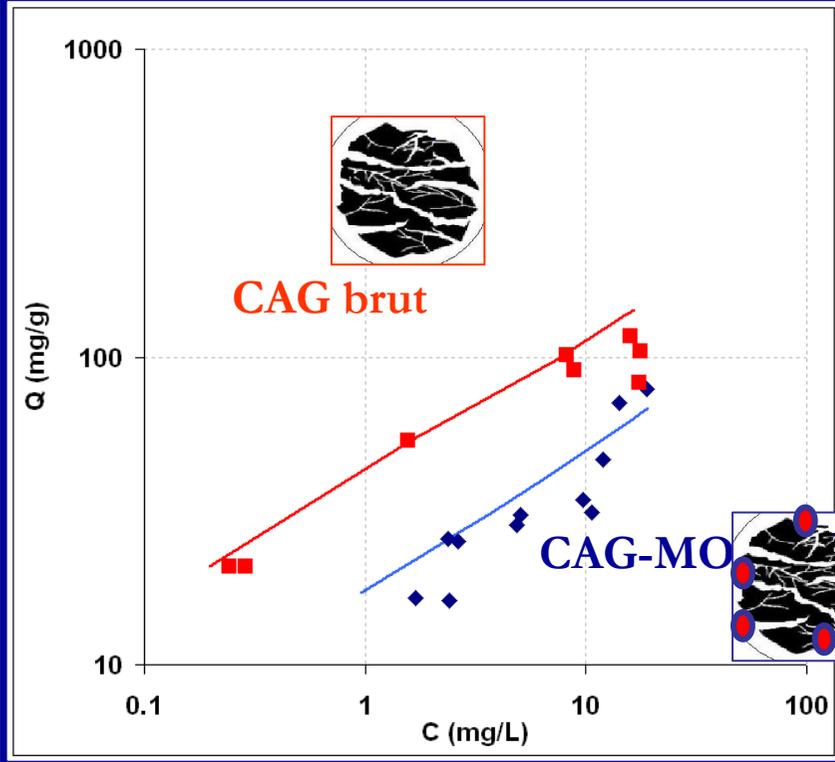
SEI HV20kV Tilt0° WD13.3mm SS.S 0:000 (1000x690)

10µm

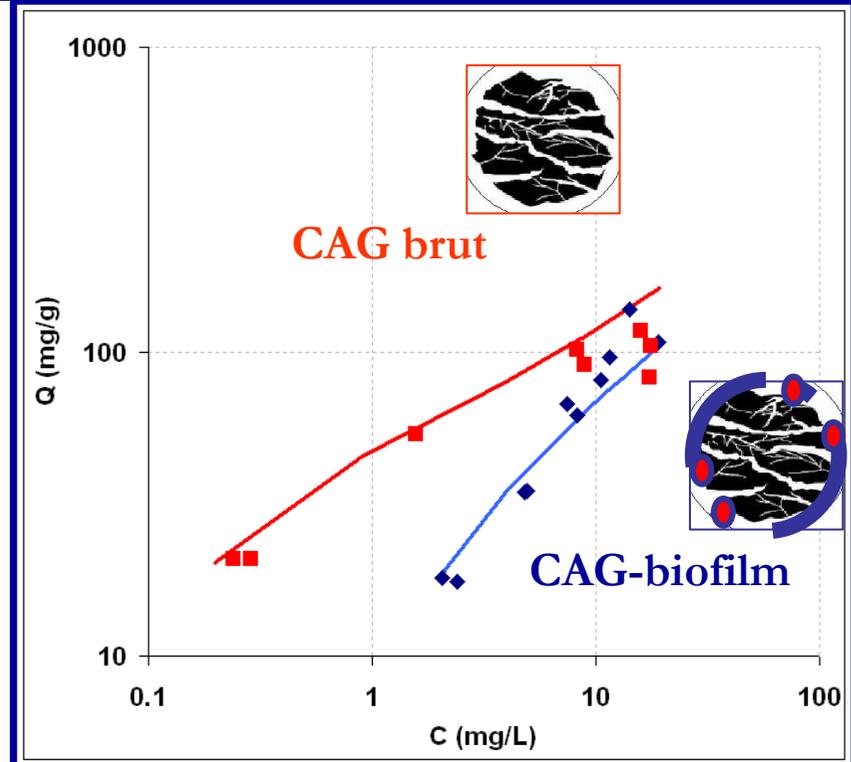
**Développement du biofilm (1-30 µm) sur la surface externe du CAG (2 mois)**



## Influence du temps de séjour sur la capacité d'adsorption du CAG (toluène)



**CAG Temps de séjour : 4 jours**



**CAG Temps de séjour : 3 mois**

**Modèle intègre les modifications structurales ( $\sigma_{mp}$ ), de transport ( $De$ ) et d'équilibre ( $Ke$ )**

**CAG perd rapidement une partie de sa capacité (micropores) mais conserve une capacité résiduelle pérenne (zone régénérable).**



## Conclusions partielles

Un modèle **multi-sites** capable d'intégrer plusieurs **mécanismes d'adsorption et de diffusion** aux vitesses différentes

→ Localisation de la sorption (surface externe, mp, p)

Paramètres clés du modèle :  **$K_e$ ,  $D_e$ ,  $k_{ext}$**

Simulation à l'état « **pseudo équilibre** » ou en **dynamique**

Influence du TS du CAG et de la quantité de M.O. dans le BHSA :

- **micropores désactivées**
- **capacité réduite**
- **ralentissement de la cinétique**

→ adaptable à des milieux plus **complexes**

# PLAN

## I. Volatilisation / Biodégradation

Bioprocédé SBR de référence

Tests d'injection

Tests abiotiques

- Volatilisation découplée (aération/agitation)
- Biodégradation spécifique
- Modèle dynamique multi processus

## II. Adsorption / Désorption

Expériences Batch

Isothermes

Cinétiques

Modèle tri-compartiment de pseudo  
équilibre

Influence du milieu biologique

## III. Biodégradation / Adsorption / Biorégénération

Respirométrie fermée

Toluène

Naphtalène

Cinétiques de biodégradation  
et de biorégénération

Modèle dynamique global



## Questions scientifiques

- La biorégénération est elle possible ?  
A quel niveau ?
- L'adsorption nuit-elle à la biodisponibilité ?
- La modélisation permet-elle de définir les conditions les plus favorables à la biorégénération du support ?
- Effet des propriétés des molécules sur la biorégénération ?



## Modélisation de la biodégradation / adsorption



[CAG brut] : 1 g/L

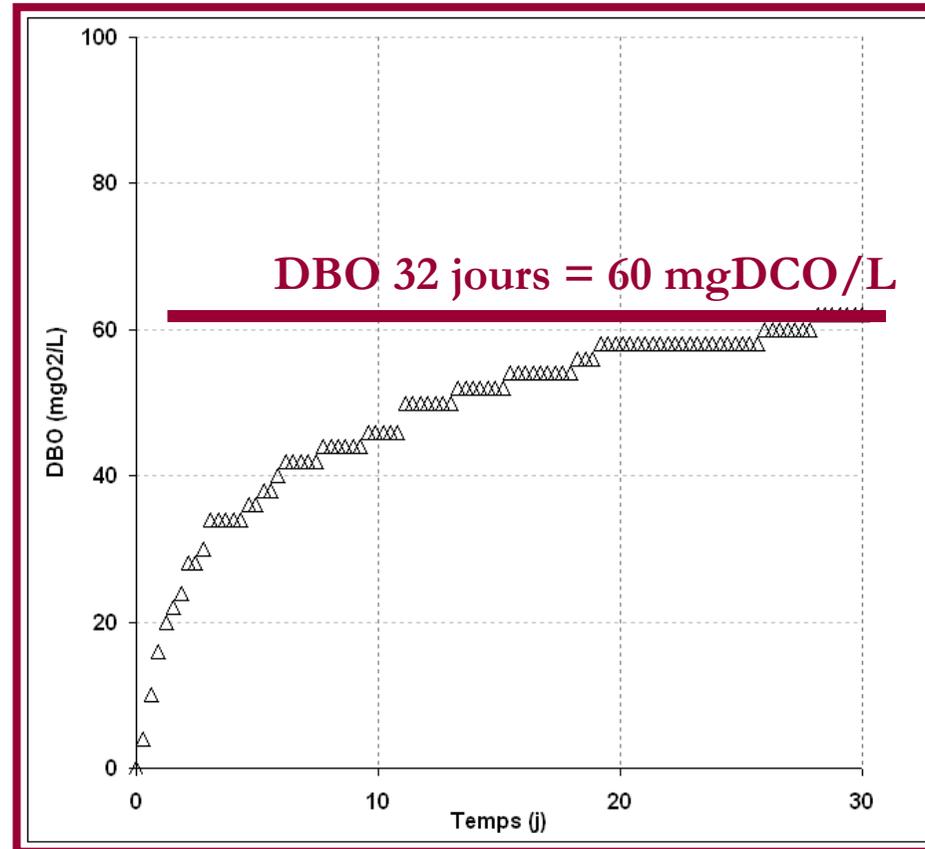


[TOL] = 80 mgDCO/L



Inoculum

10mg  
MES/L



**Compétition Adsorption sur CAG et  
Biodégradation par biomasse libre**

# Couplage Biodégradation/Adsorption (Matlab)

Paramètres obtenus à partir des expériences découplées :

Bio :  $\mu$ ,  $K_s$ ,  $Y$ ,  $b$

Ad:  $K_e$ ,  $D_e$ ,  $\sigma_{mp}$

Processus	$X_B$	$X_i$	$O_2$	S	$S_G$	$S_p$	$Q_p$	$Q_{mp}$	$Q_{ext}$	Cinétiques
Croissance aérobie	1		$-(1-Y)/Y$	$-1/Y$						$\mu_m \frac{S}{S+K_s} X_B$
Décès	-1									$b \cdot X_B$
<b>Biodégradation / Equilibre Liquide Gaz</b>										
Equ G/L				1	-1					$K_L a \left( \frac{S_G}{H} - S \right)$
Diffusion dans les P				$-\frac{(1-\varepsilon)\varepsilon_p + \sigma_p \cdot \rho \cdot K_e}{\varepsilon}$				1		$\frac{a_s \cdot k_{o,p}}{\varepsilon_p + \sigma_p \rho K_e} (S - \bar{S}_p)$
Adsorption surface P				$-\frac{(1-\varepsilon)\varepsilon_p + \sigma_p \rho K_e}{\varepsilon}$				1		$\frac{a_s \cdot k_{o,p}}{\varepsilon_p + \sigma_p \rho K_e} (S - \bar{S}_p)$
<b>Adsorption / Désorption</b>										
<b>Désactivation des micropores</b>										
Adsorption S externe				$-\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sigma_{ext} \rho$				1		$\frac{a_s \cdot k_{ext}}{\sigma_{ext} \rho} \left( S - \frac{Q_{ext}}{K_e} \right)$



# Modélisation biodégradation / adsorption



**[CAG brut] : 1 g/L**



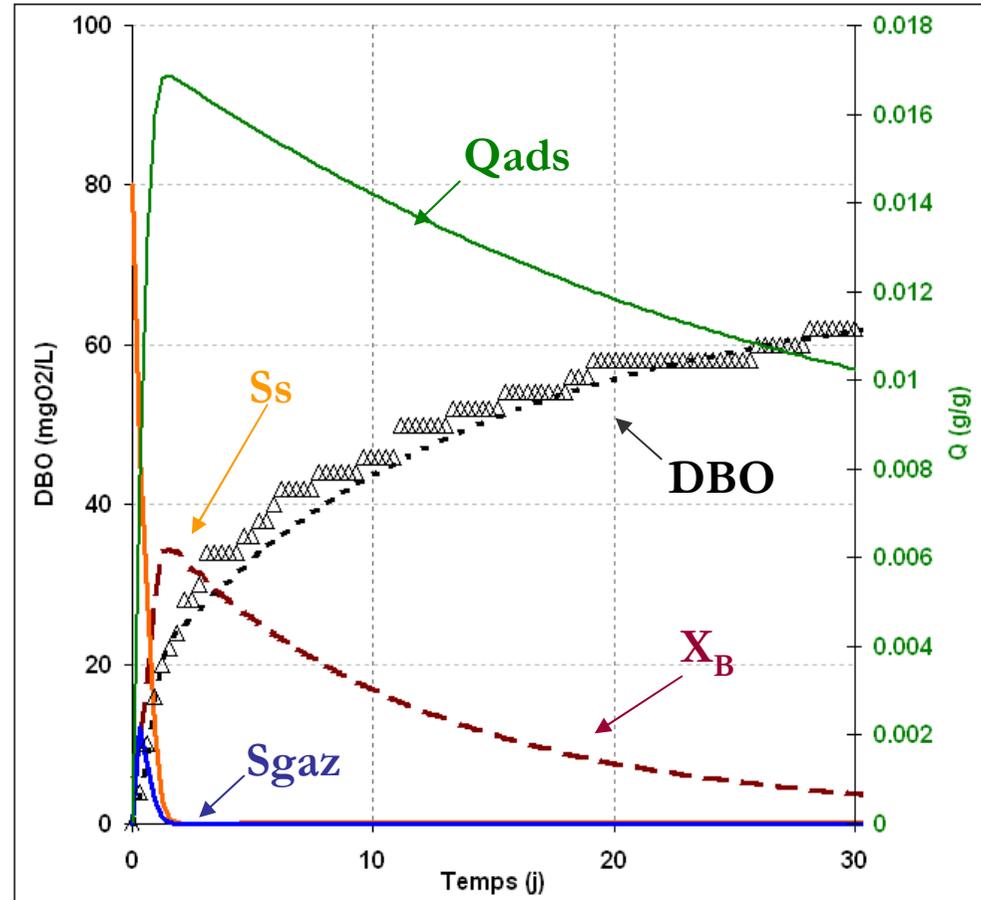
**[TOL]= 80 mgDCO/L**



**Inoculum**  
**10mg**  
**MES/L**

Les hypothèses formulées permettent de simuler le couplage

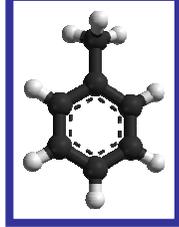
Suivi de l'évolution de la quantité de polluant dans les différentes phases



## Validation du modèle de biodégradation en présence de CAG ( $K_e, \mu, k_{ext}$ )



**Suivi de la biorégénération du support**



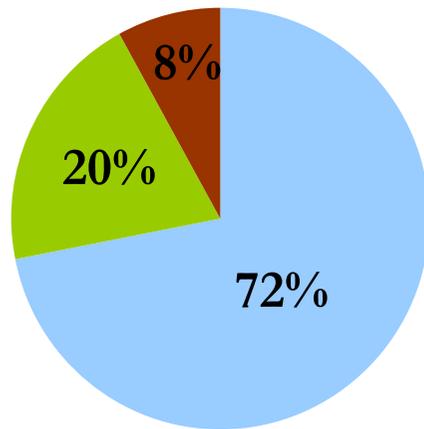
[CAG brut] : 1 g/L

[TOL]=80 mgDCO/L

après 32 jours :

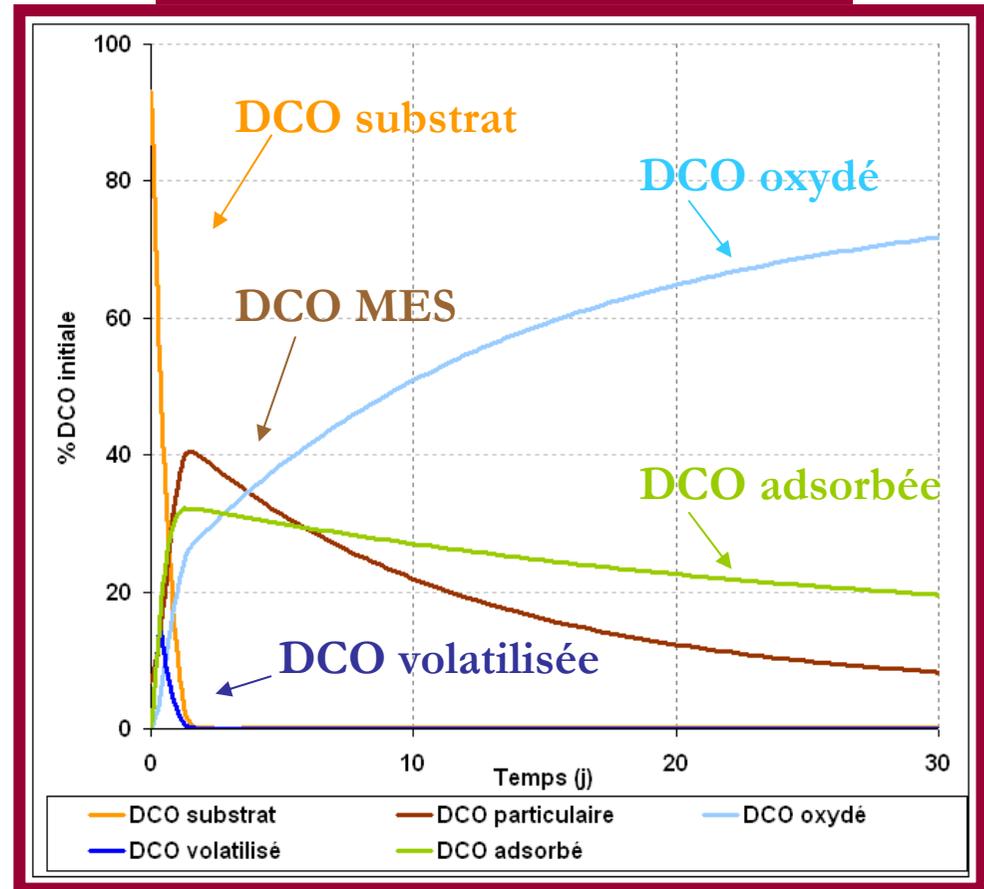
Inoculum

10mg  
MES/L



■ oxydée ■ adsorbée ■ MES

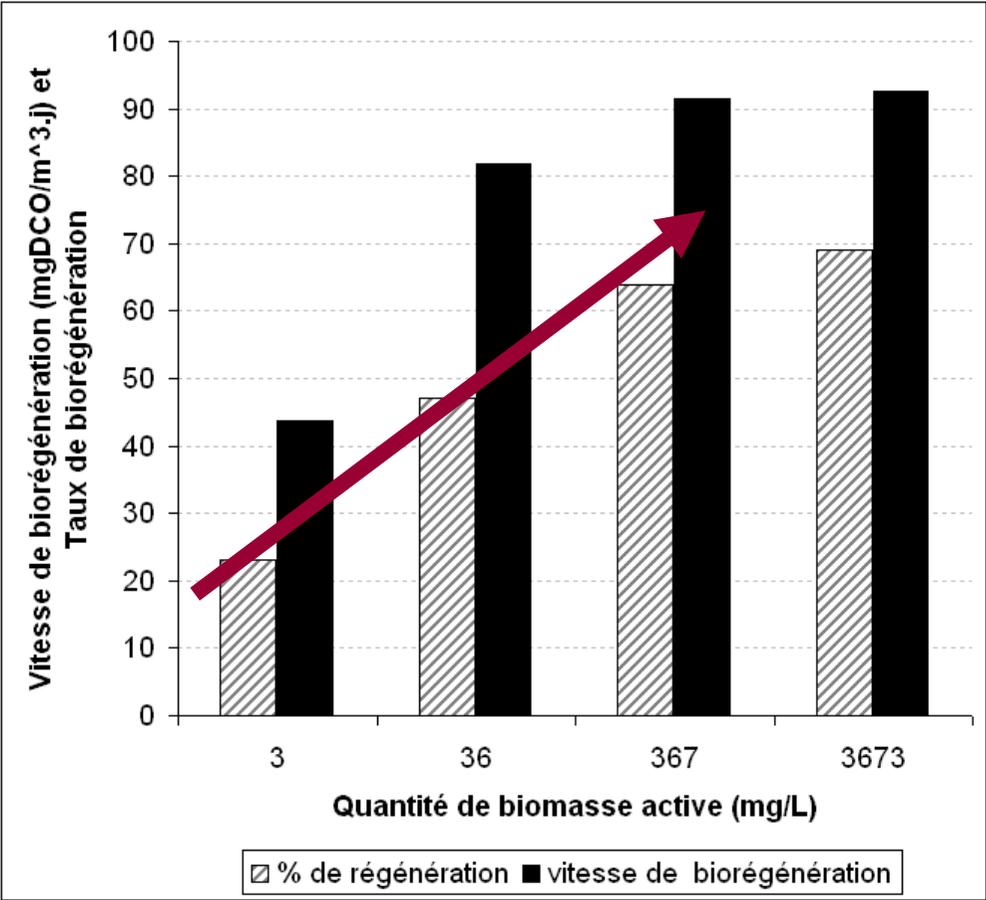
**Bilan en % DCO ajoutée**



**43% du toluène adsorbé a été biorégénéré en 32 jours**



# Effet de la quantité de biomasse active sur le taux de Biorégénération

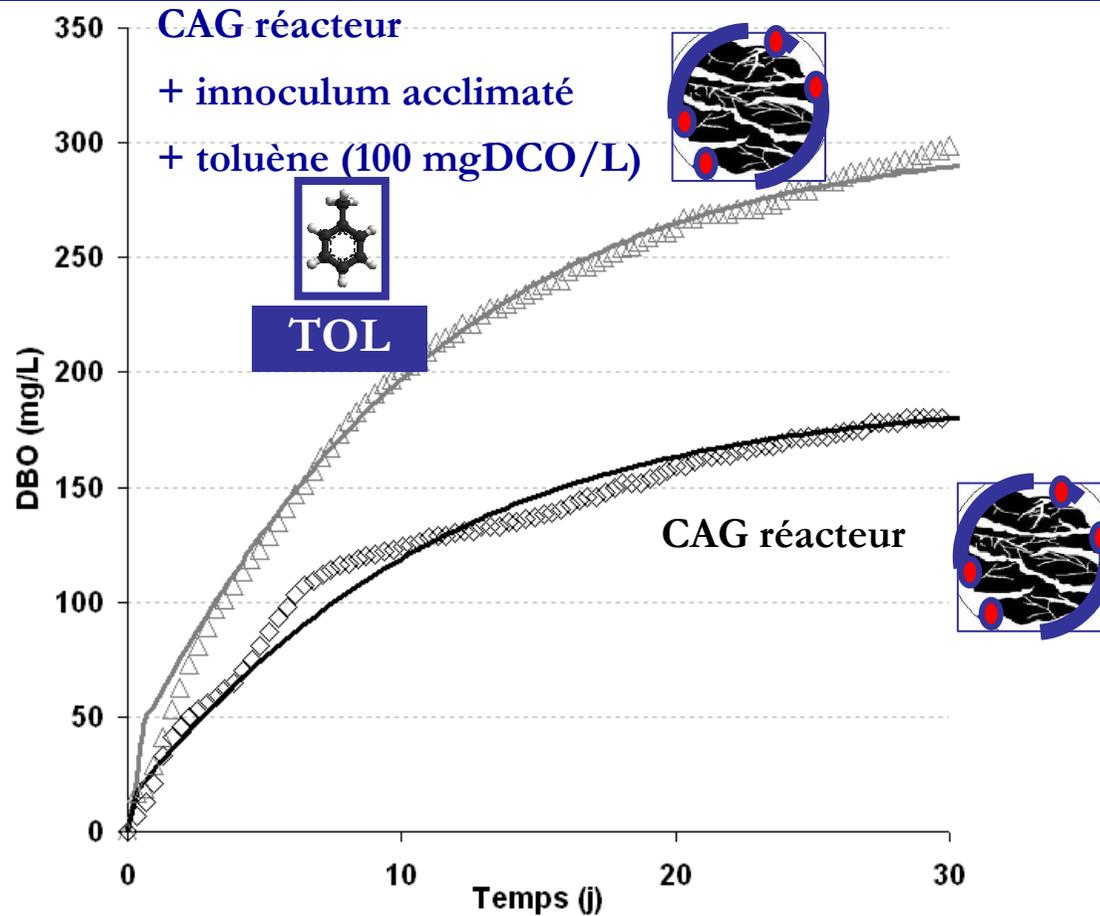


$X_B \uparrow$

↑ concentration en Biomasse active permet d'accélérer la biorégénération et d'obtenir des niveaux de biorégénération plus élevé (→ 69%)



# Biorégénération d'un CAG issu du Bioréacteur Hybride à Support Adsorbant



Plusieurs cinétiques de dégradation → différents substrats adsorbés  
 Activité répartie entre biomasse floculée et biofilm (non quantifiable)

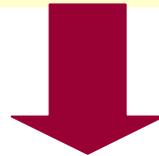


## Conclusions partielles

La biorégénération est possible  
et identifiable avec le modèle développé :

L'adsorption de toluène a lieu majoritairement dans les  
macro/mésopores et est réversible

La désorption peut être accélérée  
par une activité biologique élevée ( $X_B$  active)



**Taux de Biorégénération limité par la croissance bactérienne**



## Cas d'une substance hydrophobe : Naphthalène

- Modélisation de la Sorption sur la fraction particulaire
- Compétition Adsorption/Biosorption (répartition CAG ou Floccs) ?
  - Biorégénération possible ?



# Effet de la biosorption

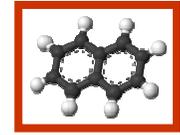
Sorption sur la fraction particulaire ou dissoute → limite à sa disponibilité ?

$$C^e = \frac{Q_{BI}^e}{K_p}$$

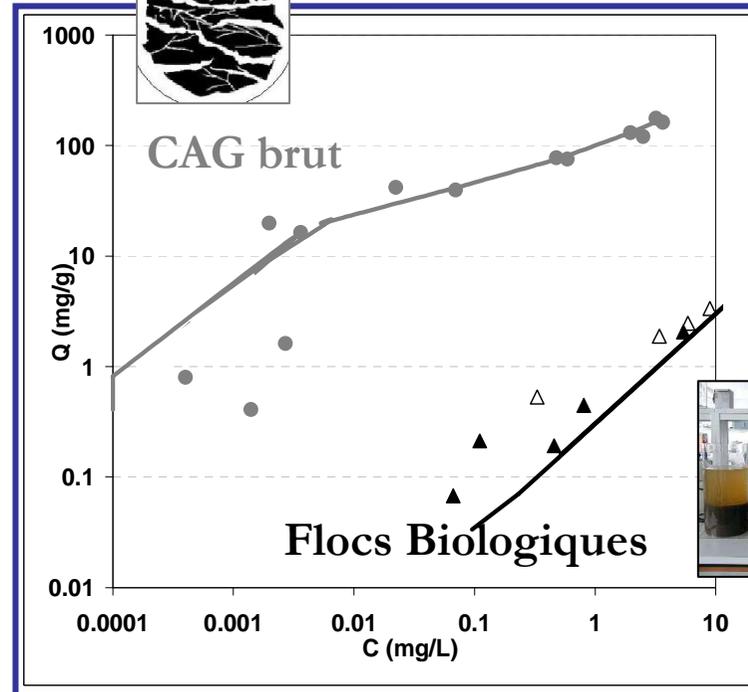
$$K_p = 3,6 * 10^{-6} (K_{ow}^{0,67})$$

*Manoli et Samara, 2008*

**Comparaison  
Adsorption / Biosorption**



NAP



+ inhibiteur d'activité  
(NaN<sub>2</sub> 1g/L)

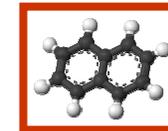
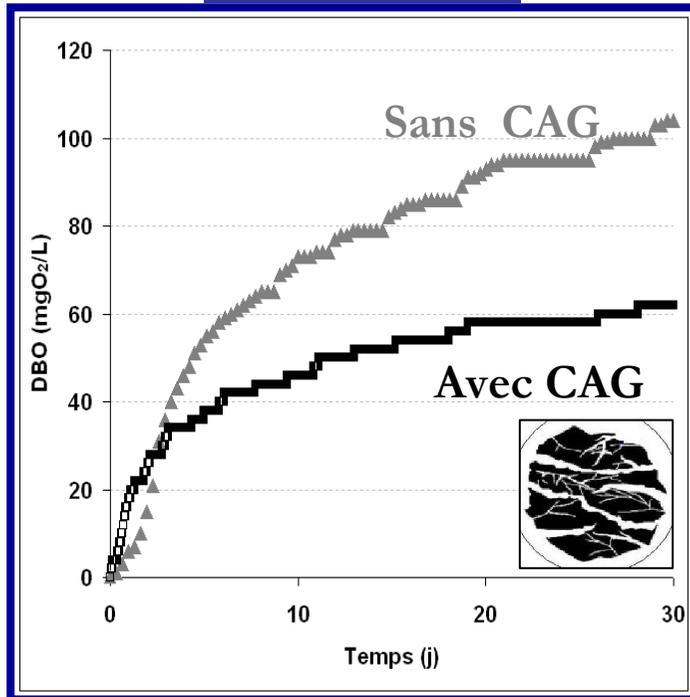
**Paramètre clé à identifier : K<sub>p</sub> (L/g)  
Adsorption sur CAG > Capacité et Vitesse de Biosorption**



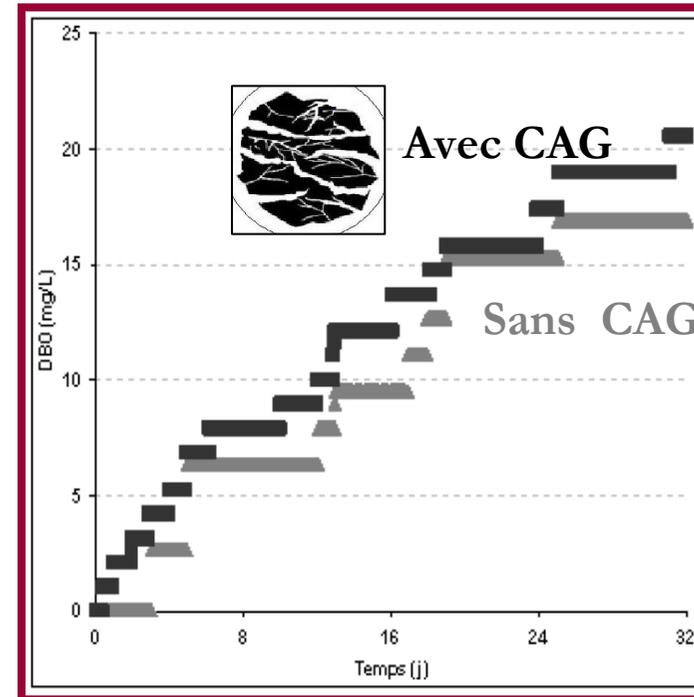
**Cas d'une molécule hydrophobe : NAP**



**TOLUENE**



**NAPHTHALENE**

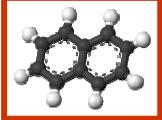


**Biodégradation du NAP (95% en 32j) avec et sans CAG**  
**Ajout de CAG n'ajoute pas de limitation diffusionnelle?**



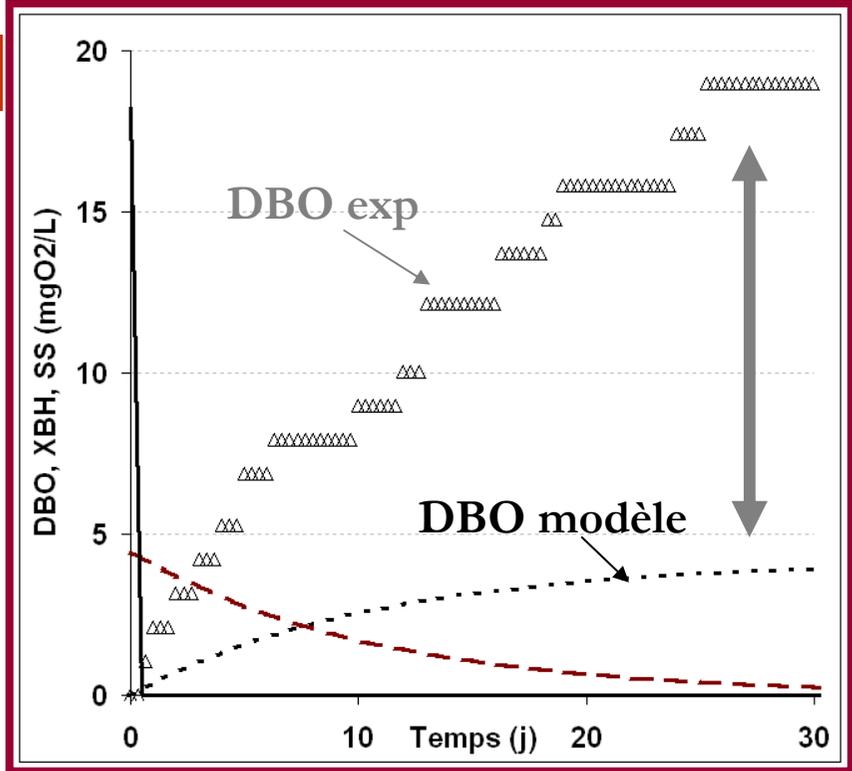
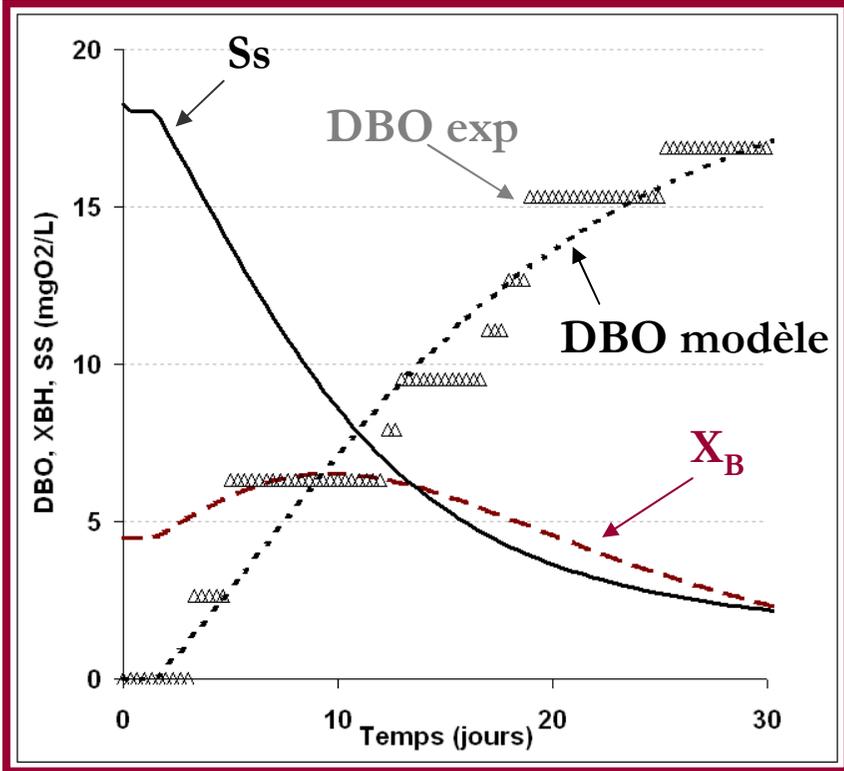
# Biodégradation / Adsorption / Biosorption du NAP

Sans CAG



NAP

Avec CAG



**Adsorption sur la surface externe du CAG très rapide**  
**Modèle ne tiens pas compte de la dégradation du substrat adsorbé**  
**Avec CAG : NAP plus bio-accessible que TOL**



## Conclusions Générales

**Biodégradation limitée** par la faible **Biodisponibilité** :

**Volatilisation :**

BTEX, NAP ( $H > 100 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ )

**Sorption sur fraction particulaire :**

HAPs hydrophobes ( $\text{Log } K_{ow} > 3,4$ )

**CAG** permet de **fixer/restituer** les molécules volatiles

**Localisation de l'adsorption  
en milieu biologique :**

Toluène  $\rightarrow$  macro/mésopores

NAP  $\rightarrow$  surface externe

**Milieu biologique (MO, biofilm) :**

Surface CAG disponible à la  
biorégénération (ext et mp)

Le support adsorbant est **Biorégénérable** par la biomasse fixée et libre

Le substrat adsorbé sur le CAG  
peut être **désorbé/dégradé (TOL)** ou  
**directement dégradé (NAP)**

Condition favorable identifiée :  
**Favoriser le développement  
et le maintien de  $X_B$**



## Conclusions : Apport de la thèse

### Développement d'un modèle dynamique (SBR) :

Identification des **paramètres clés** :  $\mu_{\max}$ ,  $Y_{X/S}$ ,  $k_{VOL}$ ,  $K_e$ ,  $k_{ext}$ ,  $K_p$

**Modèle d'adsorption** avec cinétique propre  
à chaque site de sorption

Effet des propriétés physicochimiques sur les flux de polluants  
par **VOLATILISATION/BIODEGRADATION/SORPTION**

Simulation des performances en dynamique et à long terme



Permettra de définir la configuration et  
des conditions opératoires optimales du **BHSA**



## Perspectives : Amélioration du modèle

### Cas des molécules très hydrophobes (PHE) :

Considérer et quantifier la fraction  
de molécules adsorbées directement biodisponible

Dissocier activités biomasses libres et fixées

Améliorer la compétition Biosorption/Adsorption

Mieux localiser et mieux quantifier la sorption  
(EPS, matières dissoutes ou colloïdales)



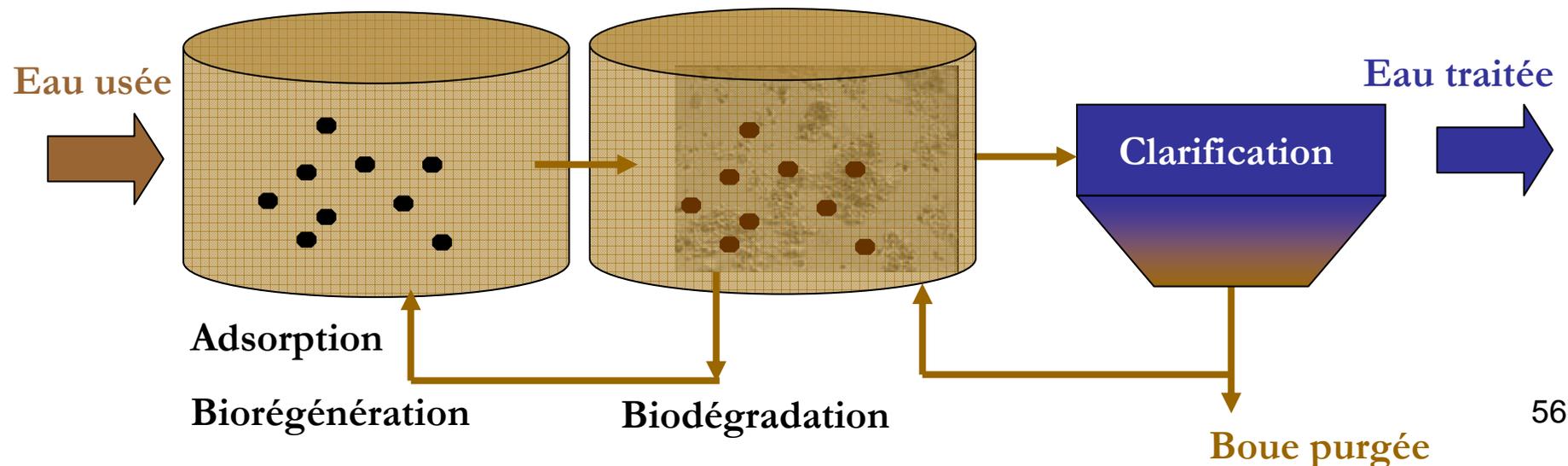
## Perspectives : Procédé

CA méso ou macroporeux avec grande surface (tissus ou fibres)

Ajout d'adsorbant dans une cuve **non aérée** (système bi étagé)

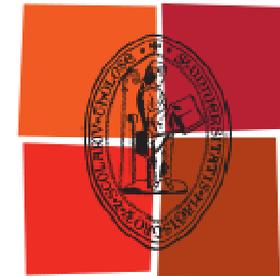
Nouvelle stratégie d'apport d' $O_2$  ( $O_2$  pur,  $H_2O_2$ )

Mode de gestion **discontinu** (Adsorption/Biorégénération)





# Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation



Université  
de Toulouse

Geoffroy LESAGE

Merci

