



HAL
open science

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

Geoffroy Lesage

► **To cite this version:**

Geoffroy Lesage. Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation. Génie des procédés. INSA de Toulouse, 2009. Français. NNT: . tel-00474706v2

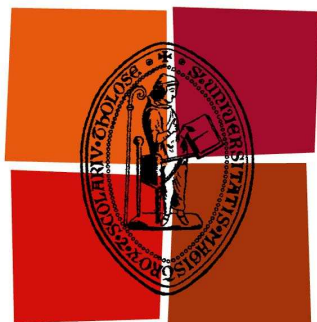
HAL Id: tel-00474706

<https://theses.hal.science/tel-00474706v2>

Submitted on 5 May 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et de l'Environnement*

Présentée et soutenue par *Geoffroy LESAGE*
Le 08 Décembre 2009

Titre : *Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation*

JURY

Dominique Patureau, Directrice de recherche, INRA - LBE Narbonne (Rapporteur)
Rémy Gourdon, Professeur, INSA Lyon (Rapporteur)
Jean Cantet, Directeur de Recherche, Anjou Recherche, Veolia
Nicolas Lesage, Ingénieur de Recherche, Docteur, PRDML Lacq, Total
Marie Hélène Manéro, Professeur, IUT Toulouse (Présidente)
Ligia Tiruta-Barna, Professeur, INSA Toulouse (Directeur de recherche)
Mathieu Spérandio, Professeur, INSA Toulouse (Directeur de recherche)

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie civil Et Procédés (MEGEP)*
Unité de recherche : *Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP)*
Directeurs de Thèse : *Pr. Ligia Tiruta-Barna et Pr. Mathieu Spérandio*
Rapporteurs : *Dominique Patureau, Directrice de recherche INRA, LBE Narbonne*
Rémy Gourdon, Professeur, INSA Lyon

RESUME

La présence de micropolluants à l'entrée des opérations d'épuration d'effluents industriels induit des problèmes au cours du traitement par des procédés biologiques, certaines molécules n'étant pas nécessairement disponibles à la biodégradation. Parmi les molécules présentes dans les rejets d'origine pétrochimique ou chimique, les substances prioritaires les moins volatiles sont aussi les plus hydrophobes (ex : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et ont tendance à s'adsorber majoritairement sur les matières organiques et les boues. A l'inverse, les molécules moins hydrophobes mais très volatiles comme les Benzène, Toluène, Ethylbenzène et p-Xylène ont une forte propension à être transférées dans l'atmosphère lors des phases d'aération. Le bioréacteur hybride étudié ici, reposant sur l'addition de supports adsorbants dans des procédés à boues activées, présente de nombreux avantages. D'une part l'addition de charbon actif en grain dans des procédés à boues activées permet de fixer les polluants ciblés, minimiser leur volatilisation et augmenter leur temps de séjour dans le procédé. D'autre part, la réduction de leur concentration à un niveau non inhibiteur permet l'absorption des variations de charges qui sont fréquentes dans les effluents industriels. Enfin les supports ajoutés, sur lesquels se développent des biofilms, constituent des niches écologiques nouvelles pour les micro-organismes les plus lents à se développer. Ces derniers peuvent dégrader les molécules adsorbées dans les zones biorégénérables du charbon actif.

Afin de caractériser les mécanismes physicochimiques et biologiques, des expériences en batch des phénomènes découplés et couplés ont été réalisées : cinétiques et isothermes d'adsorption et de biosorption, cinétiques de volatilisation et respirométrie. Egalement, deux pilotes à l'échelle laboratoire ont permis de suivre les performances épuratoires d'un bioréacteur séquencé conventionnel et d'un bioréacteur hybride à support adsorbant. Un modèle d'adsorption sur support hétérogène, développé sous Matlab® et un modèle intégrant le couplage des phénomènes en dynamique, développé sous Aquasim® ont été combinés. Le modèle global développé permet de simuler de façon dynamique le devenir des micropolluants (les outils précédents ne fonctionnant qu'en régime permanent). Les simulations réalisées concordent avec les résultats expérimentaux et permettent de conclure que les mécanismes d'élimination abiotiques jouent un rôle très important dans les « performances épuratoires » du procédé de traitement biologique aérobique conventionnel. Les transferts de BTEX de la phase liquide vers le compartiment gazeux sont significatifs (>99% en 2 heures) et les quantités d'HAPs détectées dans la fraction solide sont importantes (élimination moyenne >65% lors de la décantation primaire). Pour les Composés Organiques Volatiles (ex : BTEX), l'ajout de particules adsorbantes et l'analyse des modes opérationnels minimisant le transfert dans la phase gaz sont les points prépondérants. Des simulations prospectives mettant en jeu les phénomènes conjoints de biodégradation et d'adsorption du toluène et du naphthalène ont permis de montrer que le réseau méso-macroporeux est régénérable, que l'adsorption a lieu majoritairement dans ce compartiment et que le taux de biorégénération dépend de la quantité de biomasse maintenue. L'efficacité des bioréacteurs à supports adsorbants (Charbon Actif en Grain) a été démontré pour ces molécules, à conditions de gérer une période de biorégénération qui devra être optimisée à partir du modèle développé.

Mots Clés : *volatilisation, sorption, biorémediation, ERI, BTEX, HAPs, SBR, CAG, boue activée, procédé hybride, biorégénération, modélisation.*

ABSTRACT

One of the main challenges currently facing environmental conservation is to reduce the discharge of organic micropollutants from industrial liquid outflows. Biological aerobic treatment is the most commonly used treatment, but conventional systems were not conceived with the idea of eliminating micropollutants, these molecules not necessarily being biodegraded. Among the selected substances, the least volatile molecules are also the most hydrophobic (PAHs) and tend to be absorbed mostly on suspended solids or sludge. Conversely, the less hydrophobic but highly volatile molecules, such as BTEX, have a strong tendency to be transferred into the atmosphere during the aeration phase. In the project ANR HYBIOX « hybrid biological practices for improving the breakdown of xenobiotics », hybrid bioreactors based on the addition of mobile and absorbent surfaces in the activated sludge processes are evaluated, so as to better pinpoint these pollutants and to allow flocs and biofilms to co-exist within the same reactor. The coupling of physicochemical and biological phenomena was studied in an SBR. Modelling these phenomena allows us to test hypotheses, predict the optimal operating conditions for stopping a process, and helps with the interpretation of the results. We drew on a model of adsorption on heterogeneous surfaces, developed under Matlab®, and on a model integrating the coupling of phenomena, developed under Aquasim®. The simulations carried out correspond with the experimental results and allow us to conclude that the abiotic elimination mechanisms play a very important role in the “purification results” of the biological aerobic treatment process. Over the course of the treatment, the transfer of BTEX from the liquid phase to the gas compartment was significant (>99% in two hours) and the quantities of PAHs detected in the solid fraction were considerable. The hybrid reactor presents a number of advantages over a classic biological process. On the one hand, the addition of activated carbon grains in the activated sludge process allows us to pinpoint the targeted pollutants and increase their residence time within the process. On the other hand, to reduce their concentration to a non-inhibitory level (if this is the case), and finally to allow the absorption of variations in charge which are common in industrial outflow. For more volatile and less hydrophobic molecules (ex: BTEX), the addition of absorbent particles and the analysis of operational modes which minimize the transfer in the gas phase are the predominant points. We will therefore have to evaluate with which dynamic the adsorbent can bioregenerate in the system.

Key Words: *volatilization, sorption, bioremediation, BTEX, SBR, GAC, hybrid process, bioregeneration.*

A Charlotte,

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du jury pour l'attention qu'ils ont bien voulu porter à mon travail ainsi que pour les remarques enrichissantes soulevées pendant la discussion. Je remercie particulièrement Dominique Patureau et le professeur Rémy Gourdon pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Je remercie également Jean Cantet et Nicolas Lesage d'avoir apporté leur expertise industrielle au cours des échanges qui ont suivis la défense de ces travaux. Enfin un merci tout particulier à Marie-Hélène Manéro de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Merci à Alain Liné, Nic Lindley et Pascal Guiraud de m'avoir accueilli au sein du LISBP. Ces trois années passées à l'INSA, dans ce laboratoire, au sein du département GPE m'ont permis de travailler avec des personnes compétentes et sympathiques. C'était très formateur et très agréable, je suis ravi d'avoir vécu cette expérience et c'est pour cette raison que je peux remercier sincèrement Corinne Cabassud et Etienne Paul pour leur accueil au sein des équipes Sophy et Symbiose. Deux équipes de recherche animées de manière vivante et conviviale et dans lesquelles la science est le moteur et les chercheurs l'essence... essentielle. J'ai eu la chance d'être encadré par deux directeurs de recherche qui ont m'ont énormément apportés par leur professionnalisme, leur générosité et leur excellence scientifique. Ligia et Mathieu, je vous remercie sincèrement pour la confiance et le temps que vous m'avez accordé. Vous êtes pour moi des modèles. Tant sur le plan humain que scientifique, vous avez été des repères essentiels pendant ces 3 années et je sais que c'est grâce à vous si je suis là ou j'en suis.

Merci à tous les membres de ce laboratoire et de cette école qui agissent à tous les niveaux (recherche, administratif, technique, enseignement) pour que les personnes qui y travaillent (et qui y vivent parfois...), s'y sentent bien, en sécurité, et dans les meilleures conditions pour réussir leur entreprise. J'ai rencontré des enseignants-chercheurs qui savent transmettre leur passion et parmi eux, je me souviendrai particulièrement de Sandrine Alfenore pour ses précieux conseils et son énergie positive, de Stéphane Mathé pour son implication et sa rigueur que les étudiants apprécient autant que ses collègues enseignants, de Stéphanie Laborie que j'ai surtout croisé en TP ou à l'aéroport mais toujours avec le sourire, mais aussi de Dominique, JS, Gilles, Arnaud et Maria. Sans oublier Christelle, un sariate micca corsu ? Paroles, paroles...

Au sein de l'équipe Symbiose, la bien-nommée, Etienne et Mathieu surnommés les Fidel Castro et CheGuevara de la révolution biologique ! Hasta siempre ! Que viva la biodegradacion ! Aldo, tu es parti profiter de ta retraite bien méritée et tu sais que tout ce que tu as fait pour l'équipe existe toujours, ne serait ce qu'à travers tous les étudiants dont tu as forgé le caractère à coup de « coups de g... » bien placés. Surtout que le flambeau a été repris par ton padawan : Evrard le Viking ! Toujours prêt pour faire bien ce que l'on aurait fait mal. Grâce à vous deux, j'ai appris ce qu'était le travail de qualité, efficace et en sécurité. Et en plus d'être très pro, j'ai appris avec vous la convivialité au travail : un peu de poivre moulu le midi, des repas de Noël animés, des gallinacés nains qui ornent toujours mon jardin, une chitite poulette... que de très bons souvenirs ! Mansour, tu es bien parti pour suivre la digne destinée des excellents techs, alors ne failli pas ! Merci à Michel le roi de la croustade non-automatisée, Babé la reine des EPS et sa fine équipe auscitaine, Xavier qui s'est fâché avec son

capilliculteur à cause d'une histoire de guitare mal accordée et Seb : Maître Jedi en Matlab® et adepte de l'optimisation musicale improvisée. Yoyo qui s'est imposée rapidement comme une recrue de choix au mercato, toute la France du GP nous l'envie. Sa jeune mais solide expérience, sa générosité et son implication sans faille sont d'un secours de premier choix en cas de coup dur (genre «rédaction estivale de thèse»...). Merci Yoyo, je garde un souvenir extra et salvateur de ces quelques mois partagés dans le bureau des chefs. Quand Mathieu était à l'autre bout de l'Atlantique, c'était toi ma bouée de sauvetage... un petit merci aussi à Skype le grand gourou hors la loi. Au sein de cette équipe, si tout fonctionne parfaitement, je sais que c'est parce qu'elle est formée de personnes compétentes et qui prennent du plaisir à travailler ensemble. 4 étoiles au guide Elsevier des meilleurs paillasses de France !

Merci à Eugénie pour ses techniques enseignées (le dosage à la quart de goutte, ça existe !), sa bonne humeur et son bon café gourmand, salvateur lors des séances de TP matinales. Grâce à toi et à l'équipe enseignante des TP1A, l'intégration des nouveaux moniteurs est vraiment facilitée et on a plaisir à apprendre le métier d'enseignant dans ces conditions. Gracias por todo. Je n'oublie pas Danièle qui sait toujours se montrer attentionnée et attentive aux demandes de ses doctorants, tout le monde sait que son bureau a toujours été un lieu où l'on était accueilli de la meilleure façon qui soit. Merci aussi à Nathalie, Clarisse, Christelle et Cécile, vos bureaux n'ont rien à envier à celui précédemment cité. Merci à Gérard (*Tigre Bois*) pour sa collaboration précieuse sur les appareils analytiques de pointe, son pragmatisme et son expérience m'ont souvent été d'un grand secours. Merci à Christophe de me faire découvrir et toujours plus apprécier les meilleurs cépages INRA, l'huile AOC, et le bon ail rosé... Et merci à Nanard, le GO de « l'amical des paris du foot » : une société secrète qui lutte pour la réintroduction du repas pantagruélique dans les cantines scolaires.

Entre octobre 2006 et décembre 2009, j'ai pu côtoyer un grand nombre de doctorants, de stagiaires, de post doc d'horizons très diverses. Je profite de ces quelques lignes pour leur témoigner de ma sympathie, je garde vraiment de très bons souvenirs de ces rencontres riches en expériences. Que ce soit pour un café, une clope, une chopine, un barbek, un concert de jardin, il y avait toujours quelqu'un. Merci les collègues !!!

Nico, mon « parrain » dans le Milieu, c'était bien sympa de partager ces nombreux bureaux avec toi et ton fidèle calendrier de l'ASSE. J'ai vraiment apprécié les covoiturages de 07h30, les récits de chasse au chamois (entre autres), l'exemple dans la gestion de stagiaire ou l'utilisation des paillasses, les discussions enflammées du DeDanu et les conseils toujours avisés. Marlène... sa réputation la précède. Comment dire à une fille extra, qu'elle est une fille extra ? A première vue : une bretonne sympathique qui joue et chante aussi bien qu'elle manie le marmiton. Au fond, une personne investie, sérieuse et attentionnée. Un modèle pour moi. Ne manquez pas la Figure I.2, la plus belle de ce manuscrit. Merci pour ta générosité, je suis bien heureux d'être ton ami. Jan, un compadre d'Euskadi, on a soutenu en même temps et passé la ligne ensemble. Unique ! Irene, comment te dire merci ? Là, j'avoue que je sèche. Travailler en étroite collaboration avec toi, a été pour moi une énorme opportunité. J'admire ton investissement, ton sérieux, ta persévérance et ton espagnol. Ce travail est aussi le tien, ton post doc pré-thèse est une réussite, je te souhaite encore plus de réussite pour la suite, et pour ton doctorat bien mérité.

Sergio, mi amigo del Chiapas... penso mucho a tu en Tapachula. Besos a Antonia, Panchito y el Sergitito. JunFeng, c'est avec grand plaisir que j'ai pu travailler à tes côtés, goûter à tes raviolis ou tes bonbons à la viande

séchée, apercevoir des granules et rigoler de tes nombreuses blagues chinoises. Jun Yin, 谢谢 pour les cours de chinois, de démineur et pour le travail accompli ensemble. Merci aussi aux stagiaires et étudiants qui ont participé à ce travail et surtout à Delphine et Esther pour leur sympathie et leur patience face à un encadrant novice. J'ai beaucoup appris en vous encadrant. Slim, merci à toi pour ta bonne humeur communicative, ton implication dans le travail. T'as un sacré style, mec. شكرا. S'agissant de la team tunisienne, je n'oublie pas Fériel et Sajiaa, deux nanas super sympas. J'irai bien boire un verre dans le port de Sidi Bou Saïd ou de Cartagena en échange de la session ski de Cauterets que miss Keskes et Orjuela n'ont pas oublié. Natalia, ce fut un plaisir de te rencontrer. Une pensée affectueuse pour Sankhar, un type super sympa venu de Pondichery, une sacrée rencontre ! Et des souvenirs énormes... en Inde, on ne boit pas tant que ça apparemment ! Je n'oublie pas non plus : Thanh et Chat. Viens le tour de la « seleccion espanol » y l' « equip catalan ». De Valladolid à Barcelona, de Santander à Madrid, avec vous, on ne s'ennuie jamais. Et les soirées où vous étiez là, furent les meilleures, paroles de Sansou ! Jose Luis y David los primeros puis Leia, Monica, Angela, Irene y Nuria sont arrivées... fiesta ! La relève est là, je fais confiance à Ahlem, Yoan ou Mat Pocket pour garder le cap. Je finirai avec l'équipe « bio » par remercier Monique pour l'aide linguistique et Claire pour les conseils avisés. Au Hall aussi, il y avait des gens très sympas, et c'était souvent agréable de venir y faire un tour, surtout grâce à Julie avec qui la franche rigolade n'est jamais loin, Ben le commingeois et son stagiaire vénézuélien... Jeremy el loco ! Sam et Elo, un couple extra qui mange des trucs qui germent dans leur placard. Encore désolé pour le freedom fight, la prochaine fois je t'explique les règles avant de commencer un combat. Je n'oublie pas non plus : Angélique, Laure, Seb, JP, Tony, Matthieu, Charlotte et Maëlle. Sympa de vous avoir rencontré. Merci aussi à Nicolas Lesage et Juan Ochoa pour les encouragements, les discussions constructives tout au long du projet Hybiox et pour le bon exemple.

Aussi je voulais profiter de cette occasion qui m'est donnée de remercier des personnes qui ont compté pour moi lors de mon cursus. Merci à Mme Binctin, ma prof d'histoire passionnante et M. Deschamps, un prof de maths impressionnant. Vous avez su me transmettre votre passion et vous êtes pour moi des modèles d'enseignants. Nordine Mouhab, prof à l'IUT de Rouen, avec qui j'ai découvert ma discipline, le génie des procédés. Enfin un grand merci à Patrice Bacchin et Christelle Causserand, mes profs de facs devenus encadrants de mon stage de M2. C'est grâce à vous et cette première expérience que je me suis lancé dans cette aventure qu'est la Recherche.

Pour parodier un célèbre dicton du philosophe antillais F.Vincent: « Dans la vie ya pas que le travail, ya les potes aussi ! » Il y a les amis de toujours, ceux qui m'ont connu alors que je développais une curiosité certaine pour l'expérimentation, ou que je me découvrais une vocation en tentant de leur expliquer l'inexplicable. Benj et Greg, mes potes de 20ans, mes amis de toujours. Merci les gars pour cette amitié sans faille. Seb, mon partenaire des 400 coups, quel bonheur et quel honneur d'être ton futur témoin. Longue vie au joli couple que vous formez toi et Jeanne ! Hugo, quand tu rentres de ton tour du monde (de globoules) je t'envoie ce manuscrit, je suis sûr que ça t'intéresserait. Toi et Alex vous êtes mes potes de lycée, quand on découvrait la physique-chimie avec Mr Marriette sur la colline du cyprès... Alexandre et Khana, plein de bonheur à vous dans la belle cité phocéenne. Je n'oublie pas non plus les amies, celles qui apportent douceur et harmonie dans ce monde de brutes... Sandrine et Charlotte mes amies de toujours. Sandrine, tu comptes beaucoup pour moi

et je suis très content de te voir épanouie et bientôt mariée en 2010 (déjà Peinado...). Marie, ma pote journaliste, merci pour toutes ces discussions riches, pour ces infos du front, pour ces rigolades engagées... Camille, madame la professeuse en Avignon, on se connaît depuis qu'on est haut comme 3 pommes dans le pays des pommes.

Ya aussi les potes que j'ai rencontré en tant que jeune émigré normand dans la jolie cité occitane. Edouard. Le souvenir de ton sourire sincère, de ta joie de vivre et de ton idéal généreux resteront gravé pour toujours dans mon cœur. Guigui, dit « la krampouze », binôme de TP et de découverte de la ville et de ses recoins magiques (cinémathèque, chez tonton, cafépop...). Grâce à toi, les racines ont pris rapidement ici. Et puis tu es retourné pour d'étranges contrées, d'abord la capitale pour son culturel débordant (et Marcy) et maintenant le retour aux sources... éthyliques du Morbihan. A Toulouse, j'ai découvert une culture et un pays magnifique : el Mexico, avec Jesus le boxeur de Tehuantepec et sa charmante femme Alicia. Et puis il y a les fidèles du pétanque-pastaga, des virées à Marmande ou en Aveyron, des apéros dinatoires ou l'on se demandait si le « dinatoire », c'était pour se donner bonne conscience ou bien ? Oliv, Djédjé, Steph, Cyril, Enrique, Emilie, je pense que vous vous reconnaissez, mes potes de l'UPS. Je pense bien à ceux dont la soutenance approche. Et puis il y a mes collocs : Totof, un photographe (excellent) au sang chaud. Mons, fan de jeux vidéo, de grandes enjambées et de Klem. Nico, le vicquois qui a la côte en sortie de boîte normande, notre garantie qualité Sud-Ouest (65 AOC). Ju : PSG, botanique et médecine parallèle, sans oublier le chef étoilé qui sommeille en lui. Et puis il y a : Tom et Cess, un couple très droit, voir juriste carrément, j'adore les avocats ! En cas de galère juridique (avec son assureur, proprio...) toujours prêt à donner leur conseil de spécialiste ! Charles et Valentine, encore des futures mariés à qui je souhaite de la réussite et du bonheur. Merci aussi à Euge, pour les sushis party, les corrections de der minutes et nos discussions de fin de soirée. Ton paternel peut être fier de sa fille. Big up à Jo, Mama, Bobo, Kiki, Ouatt, Dimitri, Julie et Julien, Dam's, Mat et Tom Nikrouch, Beno, Xeuli, Arwen, JB Poux...

Merci à mes grands parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, pour le bonheur que l'on peut lire dans leurs yeux de voir leurs petits enfants heureux. Merci à Mamie Christiane, de s'être déplacée pour la soutenance, ton geste m'a énormément touché. J'ai la chance d'avoir deux supers mamies ! Merci à toute la famille pour votre soutien et vos encouragements. Merci Isabelle, ma super marraine d'Aix, que je ne vois pas assez souvent. Merci à mes petites sœurs : Hélène et Emmanuelle, qui sont toujours là pour rendre visite à leur grand frère même si il habite loin. Merci les soeurette, vous êtes géniales ! Merci maman, merci papa, pour tout ce que vous m'avez apporté, c'est à vous que reviennent les honneurs d'avoir un docteur dans la famille. Je sais que je vous dois tout.

Enfin il y a Charlotte, à qui je peux dire un grand MERCI. Tu as su me guider, me donner l'envie de réussir et de me dépasser. Charlotte, ma meilleure amie, tu es toujours à mon écoute, tu m'as permis de trouver en moi le courage et la force d'y arriver. Tu es mon énergie, et c'est un vrai bonheur que de partager avec toi cette belle vie, faite de voyages, de rencontres et de découvertes.

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

Lesage G., Sperandio M., Tiruta-Barna L. *Analysis and modelling of non-equilibrium sorption of aromatic micro-pollutants on GAC with a multi-compartment dynamic model*. Accepté pour publication (19/03/2010) dans Chemical Engineering Journal.

Lesage G., Mozo I., Yin J., Tiruta-Barna L., Bessiere Y., Sperandio M., *Treatment of industrial wastewater containing hazardous aromatic compounds in sequencing batch reactor: Modelling competition between biodegradation and volatilization*. Sera re-soumis à Process Biochemistry, en cours de révision.

Yin J., Lesage G., Tiruta-Barna L., Paul E., Ochoa J., Lesage N., Vogel T., Sperandio M. *Biological treatment of industrial influent rich in aromatics compounds by sequencing batch reactor: study of molecule transfer and conversion by volatilisation and biodegradation*. Under writing.

Lesage G., Mozo I., Tiruta-Barna L., Sperandio M. *Analysis and modelling of GAC-enhanced activated sludge for removal aromatic hazardous substances*. Under writing.

Publications dans acte de congrès avec comité de lecture sur résumé

Mozo I., Lesage G., Tiruta-Barna L., Paul E., Ochoa J.C., Lesage N., Monier J.M., Sperandio M., *Biological Treatment of industrial wastewater containing hazardous aromatic compounds (PAHs, BTEX, phenols) in hybrid bioreactor: preliminary study of molecules transfer and conversion by volatilisation, sorption and biodegradation*. XENOWAC (Cyprus, March 2009).

Lesage G., Yin J., Tiruta-Barna L., Paul E., Ochoa J., Lesage N., Vogel T., Sperandio M., *Elimination de substances aromatiques prioritaires dans un procédé biologique hybride : étude préliminaire des phénomènes de transferts (volatilisation et adsorption) et de biodégradation*. Proceedings des XVIèmes Journées Informations Eaux (JIE-Poitiers, Septembre 2008).

Communications orales nationales

Lesage G., Mozo I., Yin J., Tiruta-Barna L., Bessiere Y., Sperandio M., *Treatment of wastewater containing hazardous aromatic compounds: Modelling competition between biodegradation and volatilization in activated sludge process*. SFGP2009 (Marseille, October 2009).

Lesage G., Yin J., Mozo I., Tiruta-Barna L., Paul E., Sperandio M., *Biological Hybrid bioreactors for removal of hazardous substances and xenobiotics*. Sino-French Scientific Seminar, "Cooperation in the domain of water" (INSA, Toulouse, June 2009).

Lesage G., Yin J., Tiruta-Barna L., Paul E., Ochoa J., Lesage N., Vogel T., Sperandio M., *Elimination de substances aromatiques prioritaires dans un procédé biologique hybride : étude préliminaire des phénomènes de*

transferts (volatilisation et adsorption) et de biodégradation. XVIèmes Journées Informations Eaux (JIE-Poitiers, Septembre 2008).

Communications orales internationales

Yin J., Lesage G., Sperandio M., Paul E., *Volatile Aromatics Compounds Removal in SBR: Study of Molecule Transfer and Conversion by Volatilisation and Degradation. 2nd International Symposium on Aqua Science, Water Resource and Low Carbon Energy (2nd ISASWR-LCE) (Sanya, Hainan, China. •December 2009)*

Sperandio M., Paul E., Mozo I., Monier J.M., Lesage G., Vogel T.M., Tiruta-Barna L., Ochoa J.C., Lesage N., *Hybrid bioreactors for removal of hazardous substances and xenobiotics. 6th IWA Leading-Edge Conference on Water and Waste Water Technologies (Singapore, June 2009).*

Lesage G., Mozo I., Tiruta-Barna L., Paul E., Sperandio M., *Biological Treatment of industrial wastewater containing hazardous aromatic compounds (PAHs, BTEX, phenols) in hybrid bioreactor: modelling the competition between transfer and conversion by volatilisation, sorption and biodegradation. “Activated Sludge Population Dynamics”, ASPD5 (Danemark, May 2009).*

Mozo I., Lesage G., Tiruta-Barna L., Paul E., Ochoa J.C., Lesage N., Monier J.M., Sperandio M., *Biological Treatment of industrial wastewater containing hazardous aromatic compounds (PAHs, BTEX, phenols) in hybrid bioreactor: preliminary study of molecules transfer and conversion by volatilisation, sorption and biodegradation. “Xenobiotics in the Urban Water Cycle”, XENOWAC (Cyprus, March 2009).*

Communications sur posters

Lesage G., Yin J., Tiruta-Barna L., Paul E., Sperandio M., *Elimination de substances aromatiques prioritaires dans un procédé biologique hybride : étude des phénomènes de transferts (volatilisation et adsorption) et de biodégradation. Société Française de Génie des Procédés, 10èmes Journées Cathala-Letort de prospective scientifique et technique, INSA. (Toulouse, Octobre 2008).*

Mozo I., Monier J.M., Lesage G., Tiruta-Barna L., Paul E., Ochoa J.C., Lesage N., Sperandio M., *Treatment of xenobiotics in aerobic biological process and hybrid process: impact of operation on performances and bacterial community, ASPD5 (Danemark, May 2009).*

Projet

HYBIOX ANR – *Procédés biologiques hybrides pour l'amélioration de la dégradation des composés xenobiotiques et substances dangereuses. PRECODD 2006 (INSA Toulouse, Total Petrochemicals France, Veolia Environment, Environmental Microbial Genomics, Laboratoire AMPERE) (2006-2009).*

SOMMAIRE

Résumé	3
Abstract	4
Remerciements	7
Productions scientifiques	11
Sommaire	13
Nomenclature	19
Introduction générale	25
Chapitre I : Synthèse bibliographique	31
<i>I.1 Introduction</i>	<i>33</i>
<i>I.2 Le traitement des effluents industriels: problématique et enjeux.....</i>	<i>33</i>
I.2.1 Les effluents industriels et leur impact sur la santé et l'environnement	33
I.2.2 Normes de rejet et réévaluation des procédés actuels (DCE 2000)	34
I.2.3 Les substances prioritaires ciblées	35
I.2.4 Efficacité et limites des traitements conventionnels.....	36
I.2.5 Les procédés hybrides: une solution ?.....	41
<i>I.3 Analyse et modélisation des mécanismes d'élimination dans un réacteur biologique...46</i>	
I.3.1 Description et modélisation des processus biologiques dans les boues activées.....	47
I.3.2 Devenir des composés organiques volatils (ex: BTEX)	48
I.3.3 Devenir des micropolluants organiques hydrophobes (ex: HAPs)	53
I.3.4 Etude et modélisation des trois mécanismes couplés: biodégradation, volatilisation, biosorption	58

<i>I.4 Effet de l'adsorption sur CAG dans un procédé biologique.....</i>	<i>60</i>
I.4.1 Adsorption des substances prioritaires sur CAG	61
I.4.2 Adsorption compétitive due aux matières organiques présentes dans le bioréacteur.....	62
I.4.3 Adsorption/désorption/biodégradation : La biorégénération.....	67
<i>I.5 Conclusion de la synthèse bibliographique et objectifs de la thèse.....</i>	<i>71</i>
Chapitre II : Matériel et méthodes.....	73
<i>II.1 Détection et quantification des substances prioritaires.....</i>	<i>75</i>
II.1.1 Verrerie-Matériel de laboratoire	75
II.1.2 Solvants et réactifs	76
II.1.3 Appareillage	76
II.1.4 Echantillonnage.....	77
II.1.5 Protocoles analytiques.....	77
<i>II.2 Etude de l'adsorption.....</i>	<i>87</i>
II.2.1 Les substances prioritaires modèles.....	87
II.2.2 Le support adsorbant	87
II.2.3 Protocoles d'étude de l'adsorption.....	88
<i>II.3 Réacteur Biologique Séquencé (SBR).....</i>	<i>90</i>
II.3.1 Conditions opératoires.....	91
II.3.2 Analyses effectuées pour le suivi des pilotes	92
<i>II.4 Etude de la biodégradabilité.....</i>	<i>93</i>
II.4.1 Principe du Sapromat.....	93
II.4.2 Conditions opératoires.....	93
II.4.3 Analyse stœchiométrique.....	94
II.4.4 Analyse cinétique	95
II.4.5 Estimation paramétrique	95

Chapitre III : Evaluation des performances d'un système biologique conventionnel..... 97

III.1 Bilans matière sur un procédé SBR et performances d'élimination des BTEX et HAPs 99

III.1.1 Elimination de la matière organique et de l'azote 99

III.1.2 Elimination des substances prioritaires 101

III.1.3 Bilan matière 101

III.2 Evaluation de la volatilisation des molécules : BTEX et NAP 103

III.2.1 Injection de composés volatils dans le réacteur SBR 103

III.2.2 Test abiotique : Cinétique de volatilisation 104

III.3 Caractérisation de la biosorption des molécules 106

III.4 Conclusions..... 109

Chapitre IV : Modélisation de la compétition entre biodégradation et volatilisation dans un système biologique aérobie..... 111

Objectif et approche du Chapitre IV :..... 113

Abstract 114

IV.1 Introduction..... 115

IV.2 Materials and methods..... 118

IV.2.1 Modelling..... 118

IV.2.2 Experiments 123

IV.3 Results and discussion 125

IV.3.1 Assessment of Gas/Liquid model from abiotic tests (*cf* Annexe 3)..... 125

IV.3.2 Comparison of SBR simulation with experimental data 127

IV.3.3 Sensitivity Analysis 129

IV.4 Conclusions 141

IV.5 Acknowledgments 142

IV.6 Nomenclature..... 142

<i>IV.7 Conclusions majeures du Chapitre IV :</i>	<i>145</i>
Chapitre V : Caractérisation en batch de l'adsorption de Toluène et Naphthalène sur CAG	147
<i>Objectif et approche du Chapitre V :</i>	<i>149</i>
<i>Abstract</i>	<i>150</i>
<i>V.1 Introduction</i>	<i>151</i>
<i>V.2 Materials and experimental methods</i>	<i>154</i>
V.2.1 Adsorbates and adsorbents	154
V.2.2 Adsorption of pollutants on GAC	155
V.2.3 Analytical procedures	155
V.2.4 SEM analysis	156
<i>V.3 Modelling</i>	<i>156</i>
<i>V.4 Results and discussion</i>	<i>163</i>
<i>V.5 Conclusions</i>	<i>169</i>
<i>V.6 Acknowledgements</i>	<i>170</i>
<i>Conclusions du Chapitre V :</i>	<i>171</i>
Chapitre VI : Etude expérimentale et modélisation du couplage adsorption-biodégradation	173
<i>VI.1 Introduction</i>	<i>175</i>
<i>VI.2 Mis en œuvre du charbon actif en grain dans le réacteur hybride</i>	<i>175</i>
VI.2.1 Caractérisation des conditions opératoires	176
<i>VI.3 Caractéristiques microscopiques du charbon avant et après colonisation</i>	<i>179</i>
<i>VI.4 Description du modèle global</i>	<i>181</i>
<i>VI.5 Analyse et modélisation de l'adsorption sur CAG en milieu biologique</i>	<i>184</i>
VI.5.1 Quantification et identification de la diminution de capacité d'adsorption « à court terme »	184
VI.5.2 Quantification et identification de la diminution de capacité d'adsorption « à long terme »	186

<i>VI.6 Analyse et modélisation des cinétiques de biodégradation du toluène.....</i>	<i>188</i>
VI.6.1 Cinétiques de biodégradation du toluène	188
VI.6.2 Modélisation et identification de la cinétique.....	189
<i>VI.7 Modélisation des essais respirométriques avec charbon actif : validation du modèle complet.....</i>	<i>191</i>
VI.7.1 Essai respirométrique avec ajout de CAG.....	191
VI.7.2 Essai respirométrique avec ajout de CAG issu du bioréacteur (CAG-biofilm).....	195
<i>VI.8 Analyse de l'effet de la concentration en biomasse sur la régénération</i>	<i>199</i>
<i>VI.9 Cas d'une molécule hydrophobe : le naphthalène</i>	<i>201</i>
<i>VI.10 Conclusion</i>	<i>206</i>
Conclusions générales	209
Chapitre VII : Annexes	229
<i>VII.1 Annexe1: Généralités sur les substances prioritaires étudiées.....</i>	<i>231</i>
VII.1.1 Les BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène et p-Xylène	231
VII.1.2 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs).....	232
<i>VII.2 Annexe 2 : Généralités sur l'adsorption sur Charbon actif.....</i>	<i>235</i>
VII.2.1 Un adsorbant couramment utilisé: le charbon actif en grain (CAG).....	235
VII.2.2 Caractéristiques du charbon actif en grain.....	237
VII.2.3 Modélisation de l'adsorption.....	241
<i>VII.3 Annexe 3 : Validation du modèle de transfert Gaz-Liquide au sein du SBR</i>	<i>246</i>

NOMENCLATURE

a_s	surface spécifique du CAG	m^2/m^3
a_{BI}	surface spécifique des floccs bactériens	m^2/m^3
b	constante de décès de la biomasse	$1/j$
b_H	constante de décès de la biomasse hétérotrophe	
C	concentration du composé dans le liquide	g/m^3
C_0	concentration initiale du composé dans le liquide	g/m^3
C_g	concentration dans la phase gazeuse	g/m^3
C_p	concentration dans les macro/mésopores	g/m^3
C_{ext}^e	concentration à l'équilibre à proximité de la surface externe	g/m^3
C_{mp}^e	concentration à l'équilibre à l'entrée des micropores	g/m^3
C_{exp}	concentration finale du composé dans le liquide	g/m^3
C_m	charge massique	$gDCO/gMVS.j$
D_e	coefficient de diffusion dans le liquide des macro/mésopores	m^2/s
D_s	coefficient de diffusion de surface	m^2/s
f_{xi}	fraction de biomasse lysée non biodégradable	-
f_a	facteur de forme	-
k_{ext}	coefficient de transfert de masse externe	
$k_{o,p}$	coefficient de transfert de masse des macro/mésopores	m/s ou m/j
$k_{o,mp}$	coefficient de transfert de masse des micropores	
K_p	Constante de partage entre le support biologique et le milieu liquide	L/g ou m^3/g
K_e	constante globale d'adsorption	m
k_b	constante de biodégradation du premier ordre par rapport à la biomasse et au substrat	$m^3/g.j$
K_{ow}	coefficient de partage octanol-eau	-

K_{La}	coefficient de transfert (côté liquide)	$1/j$
$(K_{La})_{VOC}$	coefficient de transfert spécifique du composé organique volatil	
K_S	constante d'affinité des micro-organismes pour le substrat	g/m^3
Q	quantité adsorbée totale	g/g
\bar{Q}_{mp}	quantité adsorbée moyenne dans les micropores	g/m^2
\bar{Q}_p	quantité adsorbée moyenne dans les macro/mésopores	g/m^2
Q_p	quantité adsorbée dans les macro/mésopores	g/m^2
Q_{mp}	quantité adsorbée dans les micropores	g/m^2
Q_{ext}	quantité adsorbée sur la surface externe du grain	g/m^2
Q_{BI}	quantité adsorbée dans le floc microbien	g/g
Q_G	débit de gaz	m^3/j
R	rayon moyen de la particule	m
r_{O_2}	vitesse de consommation de l'oxygène	$g\ O_2/m^3.j$
r_S	vitesse de biodegradation du substrat	$gDCO/m^3.j$
r_{VOC}	vitesse de transfert du composé volatil de la phase liquide vers la phase gazeuse	$g/m^3.j$
r_X	vitesse de croissance bactérienne	$g/m^3.j$
S_{tox}	concentration en substrat toxique	g/m^3
$S_s (0)$	concentration en substrat soluble (initiale)	g/m^3
S_O	concentration en oxygène dissous	g/m^3
t	temps	j
V	volume	m^3
V_p	volume des macro/mésopores	m^3/g
X_{BH}	concentrations en biomasse hétérotrophe active	g/m^3
$X_B (0)$	concentration en bactéries actives (initiale)	
X_p	Concentration en MES sur le support	mg/L
X_i	Concentration en CAG ajouté	mg/L

Y_H	rendement de conversion du substrat des bactéries hétérotrophes	(gDCO/gDCO)
Y	rendement de conversion du substrat des bactéries	

CARACTERES GRECS

ε	fraction de liquide	-
ε_p	porosité des macro/mésopores	-
ρ	densité de la particule de GAC	g/m ³
σ_{ext}	surface spécifique externe	m ² /g
σ_{mp}	surface spécifique des micropores	m ² /g
σ_p	surface spécifique des macro/mésopores	m ² /g
θ_k	fraction solide	-
μ_{mH}	taux de croissance spécifique maximum de la biomasse hétérotrophe	1/j
μ_m	taux de croissance spécifique maximum de la biomasse	

ABREVIATIONS

ATD	Analyse thermodynamique
ATG	Analyse thermogravimétrique
ACE	Acénaphthène
ACY	Acénaphthylène
AH	Acides Humiques
ANR	Agence National de la Recherche
ANT	Anthracène
API	American Petroleum Institute
ASM	Activated Sludge Model
B	Benzène
BAC®	Biological Activated Carbon
BAM	Bioréacteur à membrane (MBR)
BaP	Benzo[a]pyrène
BET	Brunauer, Emmet, Teller
BHSA	Bioréacteur hybride à support adsorbant

BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, p-Xylène	
CAG	Charbon actif en grain (GAC)	
CAP	Charbon actif en poudre (PAC)	
COT	Carbone organique total (TOC)	
COV	Composé organique volatil (VOC)	
DBO ₅	Demande biologique en oxygène au bout de 5 jours	mgO ₂ /L
DCE	Directive Cadre Européenne	
DCM	Dichlorométhane	
DCO	Demande Chimique en Oxygène (COD)	mg/L
DCP	2,4-Dichlorophénol	
DMP	2,4-Diméthylphénol	
DSS	Dodécylsulfate de Sodium	
E	Ethylbenzène	
EPA	Environment Protection Agency	
EPS	Exopolysaccharides	
FLUO	Fluoranthène	
GCMS	Gas Chromatography Mass Spectrometer (CPG-SM)	
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (PAH)	
HC	Hydrocarbures	
HSDM	Homogeneous Solid Diffusion Model	
HK	Horwath-Kawazoe	
HPDM	Homogeneous Particle Diffusion Model	
HRT	Hydraulic Retention Time	j
HS-GC-MS	Head Space-Gas Chromatography-Mass Spectrometer	
IM	Indice Mohlman (= SVI30 : Sludge Volume Index après 30min)	mL/g
IAST	Théorie de la solution idéale absorbée	
IUPAC	International Union of Pure and Analytical Chemistry	
LD	Limite de détection	
LQ	Limite de quantification	
MES	Matière en suspension (MLSS)	g/L
MO	Matière organique	
MON	Matière organique naturelle	
MBBR	Réacteur à lit mobile	

MVS	Matière Volatile en Suspension (MVSS)	
NAP	Naphthalène	
NOB	Nitrite Oxidizing Bacteria	
NQE	Norme de qualité environnementale	
OUR	Oxygen Uptake Rate ($= d[O_2]/dt$)	$gO_2/m^3.j$
P	Phosphore	
p-X	p-Xylène	
PACT®	Power Activated Carbon Treatment	
PB	Pores blocking	
PCB	Polychlorobiphényl	
PHE	Phénanthrène	
PMS	Produit Microbien Soluble	
RSD	Déviatiion Standard Relative	
SBR	Sequencing Batch Reactor	
SC	Strongly compétitive	
SDP	Substance Dangereuse Prioritaire	
SP	Substance Prioritaire	
SPM	Shell Progressive Model	
SPME	Solid Phase MicroExtraction	
SRT	Sludge Retention Time	j
T	Toluène	
TMB	1,3,5-Trimethylbenzene	
TPPB	Bioréacteur diphasique	
US EPA	United State Environmentale Protection Agency	
VOC	Volatile Organic Compounds (voir aussi COV)	

Introduction générale

« Tout semble impossible à ceux qui n'ont jamais rien essayé. »

Jean Louis Etienne

Ressource naturelle, l'eau est devenue un bien économique convoité dont la gestion risque de constituer un problème planétaire majeur. La population du globe a été multipliée par trois au cours de ce siècle, la consommation d'eau douce par sept. Depuis 1970, la quantité d'eau disponible par être humain a diminué de 40% et deux habitants de la planète sur cinq connaissent des difficultés d'approvisionnement. La ressource en eau est une véritable richesse, à la fois précieuse, fragile et limitée, qui doit faire l'objet d'une gestion durable, cohérente et rationnelle. Il ne s'agit pas moins d'appréhender les mécanismes complexes du cycle naturel de l'eau que d'évaluer les moyens de sauvegarder les ressources, d'en protéger la qualité, que de développer les technologies de contrôle et d'épuration les plus appropriées et les moins onéreuses et de lutter contre les gaspillages.

A l'échelle européenne, 52% de l'eau sont consommés par l'industrie, 34% par l'agriculture et 14% pour des usages domestiques (FAO UN, 2002). Mais au cours de ces diverses utilisations, l'eau est souvent polluée. Son rejet en milieu naturel sous forme d'effluents plus ou moins pollués peut engendrer à court ou long terme des conséquences graves, tant pour la santé et l'hygiène publique que pour l'environnement et avoir des répercussions économiques et sociales non négligeables. Le traitement des eaux résiduaires urbaines, agricoles et industrielles prend alors une place de plus en plus importante en regard des problèmes liés à l'environnement.

Un des grands défis actuels est de réduire les émissions de micropolluants organiques provenant des effluents industriels. Certaines de ces molécules sont considérées comme dangereuses pour l'homme et le milieu naturel de par leur toxicité et leur faible biodégradabilité. Les évolutions législatives concernant les substances prioritaires dangereuses nécessitent une réévaluation de l'ensemble des procédés d'épuration des eaux pour prendre en compte les pertes de ces molécules à la fois dans l'air, dans les effluents liquides et dans les boues. Les derniers textes réglementaires traduisent l'enjeu majeur que représente l'objectif de la restauration du bon état écologique et chimique des milieux aquatiques d'ici 2015 (Directive Cadre 2000/60/CE).

Le traitement des eaux résiduaires produites par l'activité industrielle est une préoccupation importante des exploitants d'usines et notamment, de ceux des raffineries et des ensembles pétrochimiques. La lutte contre la pollution et le durcissement des réglementations incitent en effet les industriels à optimiser les installations de traitement des eaux de leurs sites. Les raffineries, de par leur activité de conversion du pétrole brut et des procédés appliqués, sont particulièrement concernées. Ces eaux résiduaires se distinguent des eaux résiduaires urbaines par leur charge organique et la présence de certains composants spécifiques tels que les hydrocarbures, les huiles, les produits phénoliques, les sulfures (et les composés du soufre) et les composés naphthéniques. Les

procédés biologiques aérobies actuellement utilisés pour traiter ces substances sont peu satisfaisants en terme d'efficacité, du fait soit des transferts de ces polluants vers la phase gazeuse, soit de leur adsorption et leur rémanence dans les phases solides, soit d'un temps de contact insuffisant avec la biomasse. Certains produits tels que les produits phénoliques peuvent devenir inhibiteurs pour les microorganismes dans les filières de traitement quand leur concentration est trop élevée. Une des solutions utilisée dans les procédés conventionnels pour améliorer l'élimination des composés difficilement biodégradables, consiste à ajouter des adsorbants dans le réacteur biologique (de Jonge et al., 1996; Lesage et al., 2008). Les composés lentement biodégradables ou toxiques s'adsorbent sur les particules adsorbantes et sont alors éliminés lors de la purge ou sont éventuellement mieux dégradés car maintenus plus longtemps en contact avec la biomasse.

Ces travaux de thèse ont pour objectifs d'évaluer l'impact de l'ajout d'un adsorbant sur les performances épuratoires d'un procédé biologique et de caractériser le phénomène d'adsorption de substances prioritaires aromatiques sur du charbon actif en grain. Ces travaux sont en relation direct avec le projet ANR HYBIOX (PRECODD 2006) dont l'objectif est d'évaluer les performances épuratoires d'un procédé biologique hybride aérobie, incluant simultanément une biomasse en suspension et des biofilms maintenus sur des supports mobiles (charbons actifs en grain ou supports plastiques). Au début de l'étude, une réflexion a porté sur le choix des composés modèles à utiliser pour représenter les substances prioritaires ciblées lors des expériences. Ce choix a été réalisé en concertation avec les partenaires du projet ANR. Les polluants devaient répondre aux critères suivants :

- Représenter une famille chimique rencontrée dans un grand nombre d'effluents industriels, incluant les raffineries, industries pétrolières et chimiques.
- Avoir des propriétés physicochimiques singulières qui entraînent leur répartition dans les différents compartiments liquide, solide et gaz.
- Être manipulables et mesurables de manière satisfaisante.

Ainsi, les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène), certains HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et dérivés du phénol (2,4-dichloro-phénol ; 2,4-diméthyl-phénol) ont été sélectionnés comme molécules modèles.

Dans ce contexte, il est nécessaire d'étudier les transferts de polluants dans de tels procédés et plus particulièrement de caractériser d'une part les mécanismes de transfert vers la phase gazeuse (volatilisation) et d'autre part les mécanismes de sorption entre des molécules modèles (naphthalène, toluène) et les supports adsorbants ajoutés dans le bioréacteur hybride. L'objectif est bien de

comprendre comment maîtriser ces phénomènes de transfert dans le but d'améliorer la biodégradation des molécules. L'un des fils conducteurs de cette thèse est de développer un outil de modélisation qui permette de décrire l'ensemble des processus simultanément, afin d'analyser et d'optimiser à terme leur couplage. La modélisation de ces phénomènes permet de tester des hypothèses, de prévoir les conditions opératoires optimales pour appréhender un processus, et aide à l'interprétation de résultats.

Ce manuscrit est organisé en six chapitres :

Le *Chapitre I* constitue une synthèse bibliographique. Il comporte cinq parties. La première partie introduit la problématique du sujet et son contexte, ainsi que les objectifs de ce travail. La seconde partie présente les problèmes liés aux traitements des effluents industriels et à la volonté de réduire l'impact des rejets de substances toxiques dans l'environnement. Ainsi, l'efficacité et les limites des traitements conventionnels dans le cas des substances prioritaires ciblées sont détaillées. Puis la présentation des mécanismes d'élimination de ces substances au sein des procédés biologiques aérobies a pour but de présenter les manques de connaissances scientifiques concernant le couplage entre la biodégradation et les phénomènes de transferts abiotiques (volatilisation, adsorption, biosorption). La quatrième partie détaille l'adsorption sur charbon actif et les avantages attendus de l'ajout de support adsorbant dans un procédé biologique conventionnel. Enfin, une cinquième partie conclut ce chapitre par une synthèse des intérêts industriels et des investigations à mener pour caractériser le fonctionnement du procédé hybride.

Le *Chapitre II* présente les outils utilisés lors de la mise en œuvre expérimentale de ce travail. Cette partie intègre des techniques analytiques qu'il a fallu mettre en œuvre pour quantifier les teneurs en substances prioritaires dans les matrices liquides et solides, ainsi que le détail des moyens matériels utilisés pour caractériser les différents phénomènes et les outils de modélisation.

Le *Chapitre III* a pour objectif d'évaluer et de caractériser les transferts de matière de substances prioritaires au sein d'un réacteur biologique aéré. Ces résultats expérimentaux serviront à valider un modèle permettant de prédire l'importance des différents transferts en fonction des propriétés physicochimiques des molécules et des conditions opératoires appliquées. A notre connaissance, il n'existait pas d'études concernant la modélisation dynamique du devenir des polluants organiques ciblés dans cette thèse au sein d'un procédé biologique séquencé.

La modélisation de cette compétition entre les phénomènes de volatilisation et biodégradation est décrite sous forme d'article dans le *Chapitre IV*. Le modèle présenté permet d'évaluer l'influence des propriétés des molécules et des conditions opératoires sur cette compétition et d'élaborer des stratégies visant à améliorer la biodégradation des substances prioritaires ciblées. Une première

évaluation (simplifiée) de l'effet positif de l'ajout d'adsorbant dans un tel procédé a ainsi pu être réalisée.

Le *Chapitre V* est consacré à l'amélioration de la modélisation dynamique de l'adsorption des molécules aromatiques sur le charbon actif en grain. L'analyse des cinétiques et des isothermes d'adsorption permet de quantifier et qualifier les phénomènes. Il s'agira de déterminer les capacités d'adsorption des charbons actifs en fonction des molécules étudiées et des conditions opératoires ainsi que d'évaluer à terme la compétition entre la biosorption et l'adsorption. L'étude expérimentale de l'adsorption en batch du toluène et du naphthalène sur du CAG microporeux a permis de développer un modèle qui prend en compte les principaux phénomènes de transport (diffusion de surface et diffusion dans les pores) et d'équilibre (linéaire), ainsi que les trois compartiments d'adsorption considérés : surface externe, macro/mésopores et micropores. Cet outil adaptable à différentes conditions opératoires (temps d'équilibre, ratio adsorbant/soluté...) peut être appliqué à des systèmes plus complexes, notamment dans le cas où l'adsorption a lieu en milieu biologique.

Le *Chapitre VI* concerne l'intégration des mécanismes d'adsorption sur CAG, de volatilisation, et de biodégradation dans un modèle global et constitue les premières étapes du développement d'un modèle prédictif du comportement de micropolluants organiques au sein d'un réacteur Biologique Hybride avec Support Adsorbant (BHSA).

Enfin, ce manuscrit se termine par les principales conclusions de ce travail, et par une présentation des différentes perspectives qui ont été identifiées à plus ou moins long terme.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

L'objet de cette synthèse bibliographique est de présenter le contexte de l'étude et de démontrer l'intérêt de ces travaux dans le cadre de l'amélioration des procédés existants, en vue de réduire les émissions de substances prioritaires vers l'environnement.

L'ajout de charbon actif en poudre dans les boues activées est parfois pratiqué dans les procédés biologiques qui traitent des effluents industriels. Le procédé PACT® (Powdered Activated Carbon Treatment) consiste en un couplage de Charbon Actif en Poudre (Dionisi et al., 2006) et de boues activées et a fait l'objet de nombreuses études (Sublette et al., 1982; Benedek et al., 1985). Un tel couplage est cependant coûteux puisque une partie du CAP est éliminée *via* la purge des boues et par conséquent non recyclée. Dans ce travail il s'agit alors, d'évaluer l'utilisation de Charbon Actif en Grain (CAG) dont la taille des particules, supérieure à celle du CAP, doit faciliter la séparation. D'un point de vue physique, l'objectif est de piéger des molécules volatiles et de réduire les pertes par volatilisation. Un temps de séjour élevé du CAG dans un système biologique devrait permettre de développer un certain niveau de biorégénération que nous chercherons à évaluer.

Dans un premier temps, la problématique des effluents industriels, du rejet des substances toxiques dans l'environnement et des traitements envisagés sera posée. Puis, les mécanismes d'élimination de ces composés difficilement biodégradables seront présentés et plus particulièrement la biorémédiation et les transferts Gaz/Liquide et Solide/Liquide. Enfin, l'étude détaillée du phénomène d'adsorption et de son impact sur les procédés biologiques conventionnels permettra d'évaluer la pertinence d'un procédé hybride couplant adsorption et biodégradation.

I.2 Le traitement des effluents industriels: problématique et enjeux

I.2.1 Les effluents industriels et leur impact sur la santé et l'environnement

Si la pollution domestique des ressources en eaux est relativement maîtrisée et définie, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par une très grande diversité suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Dans une raffinerie de pétrole, différentes étapes du procédé de traitement des bruts (fractionnement, craquage thermique, déssalage, etc.) conduisent à la production d'eaux résiduelles chargées en composés organiques et minéraux tels que des hydrocarbures (saturés ou cycliques), des composés phénoliques, des sulfures, de l'ammoniaque, des huiles, des solvants et des chlorures.

Le risque majeur que présentent certains de ces composés est leur capacité à induire le développement de cancer chez les organismes exposés. Par exemple le benzo[a]pyrene (BaP), un HAPS à 5 cycles dont les propriétés cancérigènes sont reconnues représente 3 % des HAPS émis par les alumineries (Germain, 1995). Plusieurs métabolites du BaP sont suspectés d'interférer avec les processus biochimiques cellulaires. Ces interférences pourraient conduire à des anomalies dans le développement ou à l'induction de cancers par altération du processus génétique et du processus de division cellulaire lors de la combinaison avec l'ADN.

I.2.2 Normes de rejet et réévaluation des procédés actuels (DCE 2000)

La Directive-Cadre sur l'Eau (2000/60/CE), souvent désignée par son sigle DCE, est une directive du Parlement Européen et du Conseil prise le 23 octobre 2000. Elle établit un cadre pour une politique globale communautaire dans le domaine de l'eau. C'est l'élément majeur de la réglementation européenne concernant la protection globale des ressources en eau douces, saumâtres ou salées, superficielles ou souterraines, de « transition » et côtières. Elle vise à prévenir et réduire la pollution des eaux, promouvoir son utilisation durable, protéger l'environnement, améliorer l'état des écosystèmes aquatiques (zones humides) et atténuer les effets des inondations et des sécheresses. L'action nationale « recherche et réduction des substances dangereuses dans les eaux » (RSDE) lancée en France en 2002 et le Plan National Santé Environnement, mis en place en France en 2004 (revu en 2009), poursuivent et renforcent cette politique. La circulaire du 5 janvier 2009 relative à la poursuite de la RSDE fixe les modalités de la surveillance des substances dangereuses dans les rejets industriels français.

La DCE axe la priorité sur 33 substances :

- les substances dangereuses prioritaires (SDP) dont la suppression des rejets doit être effective en 2020,
- les substances prioritaires (Holliger et al., 1997) dont la réduction des rejets doit être effective en 2015,

Les substances dangereuses (métaux, PCB, HAPs, solvants chlorés, benzène et pesticides, etc.) sont persistantes, bioaccumulables et peuvent provoquer une intoxication des organismes affectés en perturbant certaines fonctions vitales pouvant aller jusqu'à la mort, leurs effets s'exprimant à de très faibles concentrations (de l'ordre du microgramme par litre). Les procédés de traitements des eaux résiduaires actuellement utilisés doivent donc être réévalués, en prenant en compte ces substances.

I.2.3 Les substances prioritaires ciblées

Cette thèse s'inscrit en partie dans le cadre d'un programme ANR (HYBIOX ; PRECODD 2006) et a pour cible des substances qualifiées de prioritaires (ou prioritaires dangereuses) par la DCE 2000 et par l'US EPA (United States Environmental Protection Agency). Les molécules aromatiques ciblées ont également la particularité d'être présentes dans les effluents d'industries chimiques, pétrochimiques et pétrolières : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène (BTEX), certains dérivés du phénol (2,4-DCP, 2,4-DMP) et Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) (Tableau I-1 et Annexe 1). Cette liste est composée des polluants aux effets sur la santé parfois très différents (nuisances olfactives, altération de la fonction respiratoire, troubles nerveux, etc.). Les composés les plus nocifs sont ceux qui présentent des risques cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR): il s'agit notamment du benzène, du toluène et du naphthalène. Outre ces effets, certains COVs contribuent, au travers de réactions faisant intervenir les oxydes d'azote et le rayonnement solaire, à la formation de polluants photochimiques, tels que l'ozone, nocifs pour la santé et l'environnement.

Tableau I-1: Propriétés physico-chimiques des molécules ciblées dans le projet HYBIOX (ANR PRECODD 2006) (Fiches de sécurité du Programme Européen sur la Sécurité des Substances Chimiques, consultées le 9 mai 2009 sur <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/existing-chemicals/>).

Composé	Masse molaire	Solubilité dans l'eau 25°C (mg/L)	Coefficient partage octanol-eau (log K_{ow})	Température d'ébullition (°C)	Constante de Henry ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$) à 25°C
Benzene (B)	78	1789	2,13	80,1	564
Toluene (T)	92	579	2,65	110,6	673
Ethylbenzene (E)	106	[160-208]	3,15	136,2	[798-887]
p-xylene (p-X)	106	[156-198]	3,15	138,3	[699-778]
2,4-Dimethyl-phenol (DMP)	122	7870	2,3	195	-
2,4-Dichloro-phénol (DCP)	163	4500	3,23	210	0,4
Naphthalene (NAP)	128	30	3,37	217,9	124
Acenaphthylene (ACY)	152	16,1	4,07	270	-
Acenaphthene (ACE)	154	3,47	4,33	279	14,7
Phenanthrene (PHE)	178	[0,8-1,2]	4,46	340	3,98
Anthracene (ANT)	178	0,07	4,45	340,9	5,04
Fluoranthene (FLA)	202	0,26	5,33	380	1,5
Benzo[a]pyrene (BaP)	228	0,004	6,04	475	0,04

Les molécules étudiées sont classifiées selon les propriétés qui indiquent leur propension à transférer vers les différentes phases (Tableau I-1). Le coefficient de partage octanol/eau, K_{ow} , (Daugulis and Janikowski, 2002) permet de qualifier l'hydrophobicité d'une molécule. Plus il est important, plus la molécule aura tendance à s'adsorber sur une surface solide. La solubilité d'un composé en phase aqueuse, reflétant le degré d'attraction pour ce solvant, est aussi un bon indicateur de sa capacité d'adsorption. Dans la mesure où elle définit l'affinité du soluté pour le solvant (Demaneche et al., 2004), plus la solubilité sera élevée, plus les forces reliant le soluté au solvant seront fortes et plus l'adsorption sera faible. D'autre part, la constante de Henry et la température d'ébullition permettent d'évaluer la volatilité d'un composé. Plus la température d'ébullition est faible et la constante de

Henry est élevée, plus le composé aura tendance à transférer facilement vers la phase gazeuse (BTEX).

Dans l'eau, les HAPs sont généralement présents en faible concentration du fait de leur faible solubilité. Le caractère lipophile ($\text{Log } K_{ow} > 3,2$), des HAPs se traduit par une tendance à se fixer sur les fractions organiques des matières en suspension (MES) et sédiments (sols). Cela explique que la présence des HAPs est très marquée sur les matières en suspension alors qu'elle est peu visible dans la phase aqueuse. Le Tableau I-2 donne une indication des teneurs trouvées dans les boues résiduaires urbaines et mixtes de 40 stations d'épuration aux Etats-Unis, au Canada, au Royaume-Uni, en Allemagne et en France par l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (Feix and Wiart, 1995). L'épandage agricole de boues contaminées représente une source significative de contamination des sols et augmente le risque d'un impact potentiel tant au niveau environnemental qu'au niveau sanitaire (Feix and Wiart, 1995).

Tableau I-2 : Teneurs en HAPs dans les boues résiduaires urbaines et mixtes (Feix and Wiart, 1995).

Composés	mg/kg MS de boues			Abattement dans les eaux usées (%)	Facteur de concentration	
	Minimum	Maximum	Moyenne		dans les boues primaires	Dans les boues secondaires
Naphtalène	T	6700	11	96	25	1,4
Acénaphthylène	T	8,3	T			
Anthracène	T	260	4,3	97	140	3,0
Phénanthrène	T	260	4,6	97	76	1,7
Fluoranthène	T	250	2,8	95	110	8,7
Fluorène	T	33	2,0	98	100	1,0
Pyrène	T	43	3,1	94	130	4,4
Chrysène	T	38	1,8	97	150	7,0
Benzo[a]anthracène	T	38	T	98	140	5,0
Dibenzo[ah]anthracène	T	13	T	ND	ND	ND
Indéno[1,2,3cd]pyrène	T	8,0	1,3	ND	ND	ND
Benzo[b]fluoranthène	T	60	2,0	ND	ND	ND
Benzo[k]fluoranthène	T	9,5	1,8	ND	ND	ND
Benzo[a]pyrène	0,020	25	4,2	ND	ND	ND
Benzo[ghi]pérylène	T	9,2	0,73	ND	ND	ND

T=traces, ND=non déterminé

I.2.4 Efficacité et limites des traitements conventionnels

Si la connaissance de la contamination des milieux aquatiques s'est améliorée avec la prise en compte de substances toxiques dans les paramètres de suivi du réseau national de bassin, l'évaluation des performances de traitement des stations d'épuration vis-à-vis de ces substances reste insuffisante. Il faut reconnaître que les systèmes de traitement conventionnels n'ont pas été conçus avec cet objectif. Le bilan complet du devenir des micropolluants dans les stations est par ailleurs rarement effectué notamment en raison des difficultés analytiques rencontrées pour la mesure de ces composés dans les matrices solides (comme les boues : fraction adsorbée) et dans la phase gazeuse. Les industriels doivent aujourd'hui traiter leurs eaux résiduaires avant de les rejeter dans le milieu extérieur. Le

Tableau I-3 résume les techniques d'élimination les plus employées pour le traitement des eaux contaminées par des produits pétroliers. Les techniques de traitement employées peuvent être basées sur des principes physiques, chimiques ou biologiques.

Tableau I-3 : Méthodes disponibles pour le traitement des eaux contaminées par des produits pétroliers (Holliger et al., 1997; Daifullah and Girgis, 2003; Khan et al., 2004; Ranck et al., 2005; Tiburtius et al., 2005; Wallace and Kadlec, 2005; Farhadian et al., 2008c).

	Technologies in-situ	Technologies ex-situ
Physique	Electro-rémediation Barrière Air sparging Capping Hydraulic containment	Electro-rémediation (électrodialyse) Air stripping Zeolithe modifié par ajout de surfactant Adsorption sur CA Filtration membranaire
Chimique	Oxydation (O3, O2, H2O2, Cl2)	Coagulation, floculation et précipitation Rémédiation photocatalytique Oxydation (O3, O2, H2O2, Cl2)
Biologique	Phyto rémediation Biorémédiation In-situ	Biorémédiation Ex-situ (aérobie et anaérobie)

A titre d'exemple, les différentes étapes du traitement d'un effluent de raffinerie sont illustrées sur la Figure I.1. Des procédés d'épuration physicochimiques qui permettent l'élimination de la pollution colloïdale précèdent le traitement biologique qui a pour objectif l'élimination de la pollution dissoute et biodégradable.

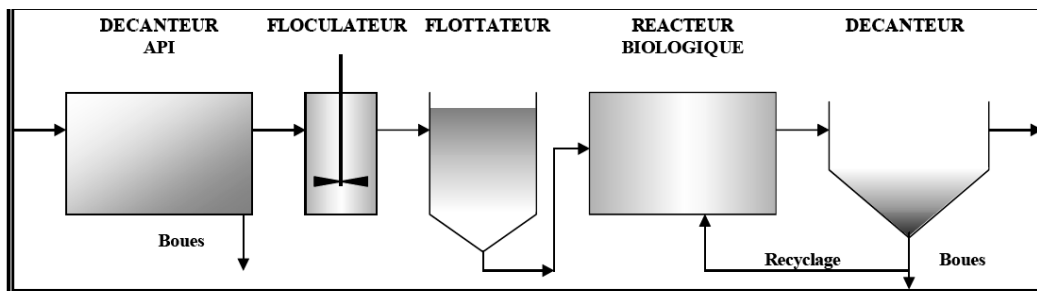


Figure I.1 : Schéma d'une filière de traitement des eaux de raffinerie.

D'après le Royal Haskoning (2003), les meilleures techniques pour éliminer les HAPs et BTEX des eaux usées sont les suivantes:

1. séparation de l'huile et de l'eau avec un cyclone, par micro-filtration ou séparateur API (American Petroleum Institute),
2. micro filtration, media filtration granulaire ou flottaison des gaz,
3. traitement biologique.

I.2.4.1 Traitement par voies physicochimiques

Dans les raffineries de pétroles, des procédés de déshuilage et dégraissage associés généralement à des procédés de flottation et de coagulation sont utilisés. Ils permettent d'extraire des matières flottantes d'une densité inférieure à celle de l'eau comme c'est le cas pour les hydrocarbures (Boeglin, 1998). On peut également citer le procédé de stripping particulièrement adapté aux micropolluants volatils (Boeglin, 1998). Ce procédé correspond à l'entraînement de produits volatils dissous dans l'eau par l'action d'un gaz. Les produits ainsi récupérés peuvent être soit réutilisés dans les processus de fabrication, soit détruits par combustion dans un four ou récupérés dans des solutions où ils sont fixés et/ou oxydés. Ce procédé est particulièrement efficace pour les hydrocarbures aromatiques (BTEX) pour lesquels on peut atteindre 99% d'abattement. Ce procédé devient économiquement moins viable lorsque les concentrations sont faibles. On lui préfère alors l'adsorption ou la biodégradation, qui sont normalement privilégiées en fin de filière pour atteindre de faibles concentrations en rejet.

Les substances prioritaires résiduelles peuvent aussi être éliminées par des procédés d'oxydation avancés (Palayer J., 1997): procédés d'oxydation chimiques utilisant l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde et l'ozone combinés, l'hypochlorite de sodium, le procédé Fenton, oxydation catalytique à l'air humide, etc.

Il est également possible d'utiliser des procédés par adsorption sur charbon actif dans le cas où les polluants sont peu concentrés. Les avantages de ce procédé résident dans le fait qu'il existe une large gamme d'adsorbants (donc qu'il est applicable à quasiment tous les composés organiques), qu'il nécessite une faible quantité d'énergie, et que l'adsorbant peut être régénéré (Ania et al., 2007c). Un tel procédé permet, par exemple, de traiter jusqu'à 95% d'un effluent contenant jusqu'à 80 mg/g de benzène. Dans tous les procédés avec ajout d'adsorbant, les capacités d'adsorption tendent à diminuer avec le temps, à cause d'une diminution des sites actifs libres. Une fois saturé, l'adsorbant doit être remplacé ou régénéré. La régénération chimique ou thermique est un procédé qui peut être coûteux et limité par des composés adsorbés de façon irréversible. La biorégénération apparaît alors comme une alternative tout aussi efficace et beaucoup moins coûteuse. En effet, la biodégradation de composés dissous dans le milieu peut entraîner une désorption des composés fixés sur le charbon actif. La libération de sites actifs de l'adsorbant est alors permise par un gradient de concentration favorable (Aktas and Cecen, 2006).

I.2.4.2 Traitement par voies biologiques

Généralités sur les procédés biologiques

On ne présentera ici que la biodégradation aérobie, qui est la plus utilisée dans le traitement d'effluents pétrochimiques, et qui est considérée comme la technique actuellement disponible la plus efficace pour traiter les polluants aromatiques ciblés : BTEX (Alemzadeh and Vossoughi, 2001; Pruden et al., 2003; de Nardi, 2006; Kermanshahi et al., 2006) et HAPS (Guieysse et al., 2000).

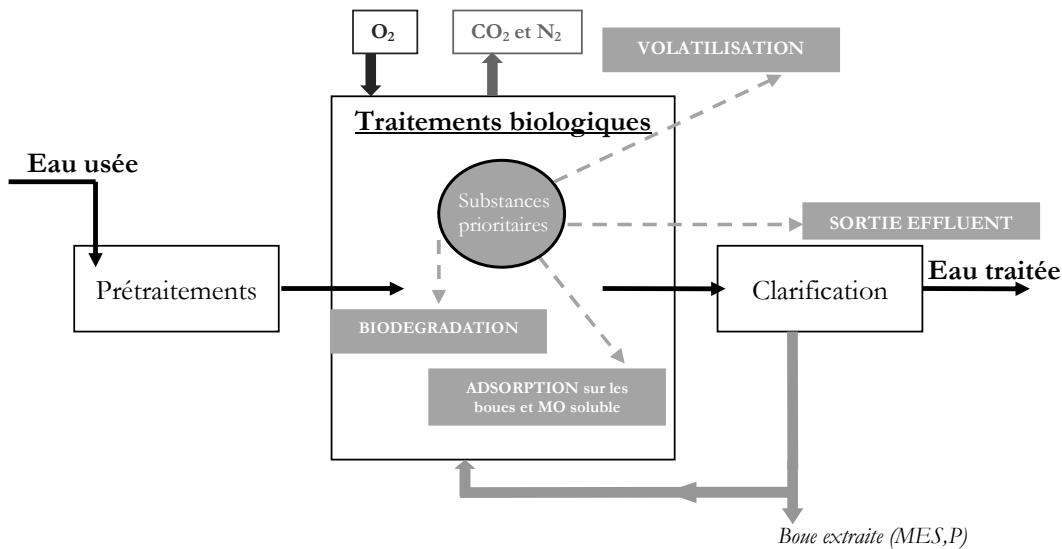


Figure I.2 : Schéma de principe du traitement biologique des eaux et mécanismes principaux d'élimination des substances prioritaires dans un réacteur biologique conventionnel.

L'épuration biologique aérobie est basée sur la mise en œuvre de bactéries hétérotrophes qui éliminent les polluants principalement par les processus suivant : (1) par conversion en matière cellulaire (anabolisme), (2) par oxydation en CO₂ et H₂O qui produit l'énergie nécessaire au fonctionnement et à la production du matériau cellulaire (catabolisme).

Le système le plus largement répandu est le procédé à boues activées. Dans le domaine du traitement des effluents de l'industrie pétrochimique, les effluents ayant subi un traitement physico-chimique préalable, sont normalement chargés en MES et leur DBO₅ est essentiellement soluble. Les rendements d'élimination de la DCO trouvés par Gilbert et al. (2005), pour un âge de boue moyen de 20 jours, sont de 92% en sortie du bioréacteur et de 97% en sortie du clarificateur. Dans le secteur pétrochimique, les paramètres de dimensionnement, *i.e* la charge massique, la charge volumique, le temps de séjour hydraulique, et l'âge des boues, sont généralement choisis dans la gamme des

procédés à moyenne voire faible charge (âge de boues de 10 à 20 jours, $C_m = 0,2-0,4 \text{ kgDCO/kgMVS.j}$).

Le procédé biologique retenu dans cette étude est un réacteur séquencé : le SBR (Sequencing Batch Reactor). Il s'agit d'un réacteur à biomasse libre parfaitement mélangé et opéré de manière cyclique. Ce système est proche d'un procédé à boues activées mais les opérations sont réalisées de manière successive dans un seul réacteur. Ce type de procédé est connu depuis des décennies et il réapparaît de plus en plus dans les filières de traitement des eaux. Ce cycle, illustré par la Figure I.3, est divisé en plusieurs étapes : l'alimentation, la réaction biologique, la purge de liqueur mixte, la décantation et la vidange surnageant.

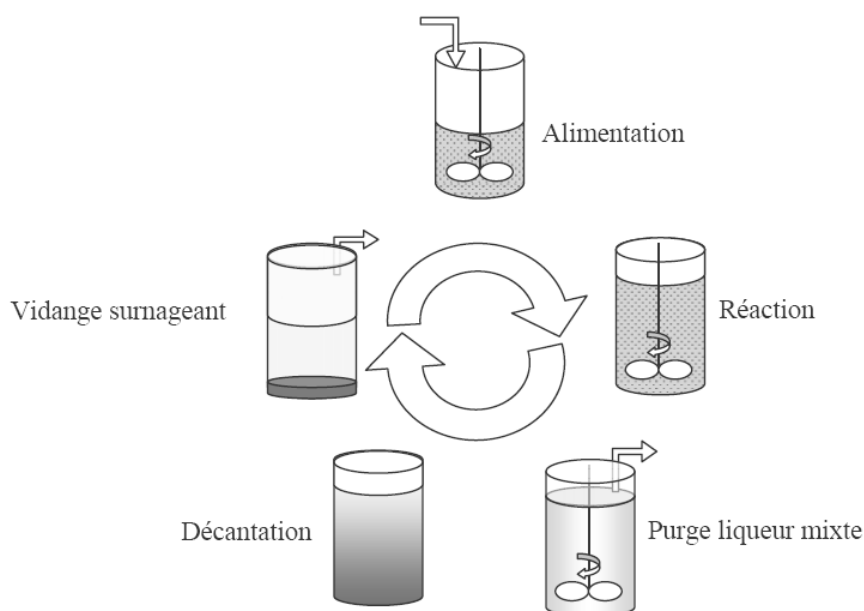


Figure I.3 : Principe de fonctionnement d'un cycle du réacteur SBR.

Cas des substances prioritaires étudiées

Bien que le traitement biologique aérobie soit le traitement le plus courant pour traiter les effluents industriels, l'application d'un tel procédé à l'élimination de certaines substances prioritaires est difficile du fait (1) de leur vitesse de dégradation parfois lente (nécessitant des populations bactériennes adaptées), (2) des faibles concentrations rencontrées pour certains micropolluants (qui limitent les cinétiques), (3) de la variabilité de l'effluent (Alinsafi et al., 2006), (4) des propriétés inhibitrices ou toxiques de certaines molécules sur les microorganismes et enfin (5) des processus de transfert par volatilisation et adsorption qui peuvent nuire à la biodisponibilité et qui sont rarement maîtrisés (Berné, 1991; Daifullah et al., 2003; Ania et al., 2007c).

En effet, dans le cas d'un traitement biologique aérobie, les différents phénomènes d'élimination des substances prioritaires étudiés sont :

- L'élimination des composés les plus hydrophobes par adsorption sur les matières en suspension (MES) (Les HAPs sont généralement éliminés à plus de 95% des eaux usées urbaines, mais la majeure partie (65% en moyenne) sont éliminés lors de la décantation primaire : 25% pour le naphthalène (NAP) et 76% pour le phénanthrène (PHE) (Feix and Wiart, 1995).
- L'élimination des composés les plus volatils par entraînement gazeux durant l'aération prolongée du traitement biologique (les BTEX sont éliminés à plus de 95% de la phase liquide pendant les premières minutes du traitement (Gilbert et al., 2005)).
- L'élimination par dégradation bactérienne durant le traitement biologique.

Ces différents mécanismes d'élimination sont illustrés sur la Figure I.2. Le couplage de procédés biologiques et physicochimiques, au sein de procédés hybrides, a été développé pour augmenter les rendements de biooxydation.

I.2.5 Les procédés hybrides: une solution ?

Un procédé hybride consiste à mettre en place deux opérations unitaires (ou plus) au sein du même système. Dans le domaine de la bio-épuración, ce terme peut décrire également des systèmes mettant en œuvre simultanément des biomasses en suspension et des biofilms. Dans ces systèmes il y a alors interactions entre différents processus d'élimination, et on recherche la synergie globale du procédé. Ici, nous présenterons des exemples de procédés hybrides appliqués au traitement des substances prioritaires ciblées : les réacteurs à lit mobile (MBBR®) le bioréacteur diphasique (TPPB) le procédé BAC (où du charbon actif est ajouté dans un bioréacteur) et le bioréacteur à membrane avec ajout d'adsorbant (BAM-hybride).

I.2.5.1 Les procédés à lits mobiles (MBBR®)

Il s'agit de réacteurs biologiques aérobie dans lesquels des supports mobiles (généralement en plastique) sont maintenus en mouvement. Le dimensionnement étant proche d'un système à boues activées avec un décanteur secondaire, il se développe simultanément une biomasse fixée et en suspension (Figure I.4). Parmi les supports les plus répandus, les supports Kaldnes présentent des géométries optimisées pour permettre à la fois le développement d'une surface de biofilm actif importante et une bonne homogénéisation du support (Rusten et al., 2006). Le développement

bactérien à la surface du support mobile, peut permettre de diversifier les populations présentes et ainsi favoriser l'action de microorganismes à faible taux de croissance (Randall and Sen, 1996; Chen et al., 2008). Ceci a été démontré pour les organismes nitrifiants en particulier.

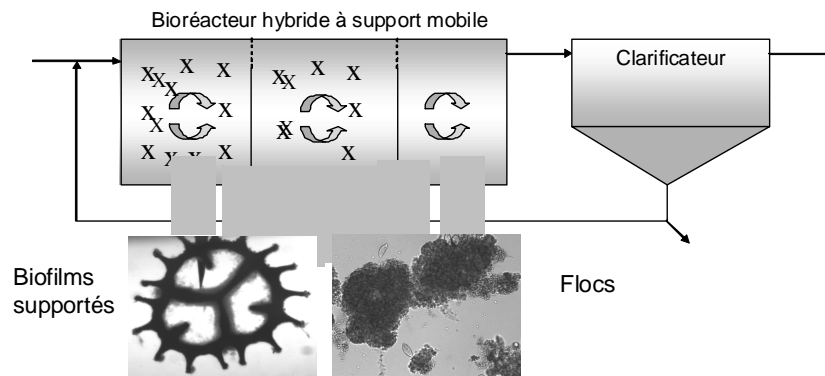


Figure I.4 : Schéma d'un bioréacteur hybride à support mobile (type MBBR avec support Kaldnes).

I.2.5.2 Les bioréacteurs diphasiques (TPPB : Two Phase Partitioning Bioreactor)

Depuis une dizaine d'années, des études font part de l'intérêt d'ajouter une phase organique, immiscible et biocompatible aux procédés boues activées traditionnelles. Il s'agissait tout d'abord de phases liquides du type dodecane ou octadéanol (Collins and Daugulis, 1999b; Yeom and Daugulis, 2001b; Daugulis and Janikowski, 2002; Acuna-Askar et al., 2003). Cette phase permet d'augmenter le temps de séjour des molécules les plus hydrophobes, de maintenir une concentration faible en molécules potentiellement toxiques pour les microorganismes et ainsi de favoriser la biodégradation de ces molécules. Ce type de procédé est caractérisé par une phase aqueuse qui contient les microorganismes et une phase organique qui sert de réservoir aux molécules difficilement biodégradables qui se solubilisent préférentiellement dans cette phase. Ainsi, quand le gradient de concentration devient favorable (équilibre thermodynamique : liquide-liquide), suite à une rémediation des composés dissous dans la phase aqueuse, une partie de ces composés sont transférés dans la phase aqueuse et deviennent ainsi disponibles à la biodégradation. L'inconvénient majeur de ce type de procédé est l'emploi de solvants organiques, qui peuvent tout de même avoir un effet sur l'activité biologique (de part la biodégradabilité du solvant par des bactéries acclimatées et de part la possible toxicité sur les autres microorganismes non acclimatés) et qui sont eux-mêmes des composés dangereux pour l'environnement et relativement coûteux (Tomei et al., 2008).

Plus récemment, de nouvelles recherches font état de réacteurs biologiques biphasiques solide-liquide, avec l'emploi de supports en polymères. Le remplacement de la phase organique par un support solide est avantageux du fait que le support en polymère est moins coûteux, n'est pas volatil, peut être de différentes tailles et formes et peut être spécifique à un composé cible (Prpich and Daugulis, 2005; Littlejohns and Daugulis, 2008b).

I.2.5.3 Les procédés couplant adsorption et biodégradation

Plusieurs études font part de l'intérêt de l'ajout de charbon actif en poudre dans un réacteur du type boues activées. La présence de CAP permet d'améliorer la décantabilité des boues, leur épaissement et déshydratation, mais aussi l'élimination des molécules organiques et des composés réfractaires ou inhibiteurs, de réduire l'impact de chocs toxiques, d'améliorer l'élimination des couleurs et des odeurs, de réduire le phénomène de mousse, d'améliorer la nitrification et d'augmenter le temps de séjour des solides (DeWalle and Chian, 1977; Sublette et al., 1982; Ng et al., 1987; Kim et al., 1997; Kim et al., 1998; Lim et al., 2002). L'ajout de CAP est cependant coûteux car celui-ci est difficilement séparable des boues biologiques et il y a donc une perte continue du charbon. Le temps de séjour du charbon n'est, de plus, pas dissociable de celui des boues et ceci minimise le phénomène de biorégénération.

Par rapport au charbon actif en poudre, l'ajout de charbon actif en grain (CAG) présente l'intérêt de pouvoir être maintenu dans le réacteur et entraîner la colonisation du support par un biofilm. La biomasse fixée est généralement considérée comme plus résistante à la toxicité. En effet, il a été reporté que les microorganismes présents dans un biofilm sont 500 fois plus résistants à un agent anti-bactérien que des cellules bactériennes en suspension (Pedersen and Arvin, 1995). Il existe un effet structure, lié à l'existence de micro-colonies, qui a un effet positif sur la résistance au toxique. BAC® (Biological Activated Carbon) ou PACT® (Powdered Activated Carbon Treatment) sont les termes désignant un procédé biologique conventionnel que l'on aurait modifié en ajoutant du charbon actif dans le bassin. Dans ces procédés, l'élimination d'un composé est la contribution de plusieurs processus qui agissent en simultanée : adsorption sur le support et minéralisation par la biomasse active, principalement (Sublette et al., 1982; Shi et al., 1995; Walker and Weatherley, 1999; Tian et al., 2009).

Les avantages « attendus » de ces procédés sont :

- Un système plus stable, lors de variations de la charge.
- Une meilleure élimination des composés réfractaires (et de la couleur parfois).
- L'amélioration de l'élimination de l'azote.
- Une meilleure décantabilité ou meilleure filtrabilité.

Cependant, certaines limitations de ce procédé sont à considérer :

- Certains auteurs montrent que le volume poreux accessible peut être diminué par le développement d'un biofilm (Kameya et al., 1997) qui colmate les micropores et les mésopores, limitant les capacités d'adsorption de l'adsorbant.

- La formation de sous produits issus de l'activité biologique.
- Un relargage de nitrites lors des phénomènes de nitrification.

Bien que la biorégénération soit un avantage annoncé, la réversibilité de l'adsorption et le niveau de biorégénération a été rarement étudié. Ce couplage a été récemment évalué dans des bioréacteurs à membranes avec du charbon actif en poudre. Le bioréacteur à membranes avec ajout d'adsorbant (BAM-hybride) est un procédé couplant ainsi les réactions biologiques, la filtration membranaire et une adsorption sur charbon actif (Pirbazari et al., 1996; Lesage et al., 2008). Dans ce système, l'élimination de la pollution organique est supposée s'effectuer par la biomasse en suspension et celle développée à la surface des adsorbants. Outre les effets bénéfiques dus à la diversité microbienne, la plupart des auteurs qui ont étudiés ce procédé ont montré que l'ajout d'adsorbant dans les bioréacteurs à membranes permettait de limiter le colmatage des membranes, qui est la limitation principale de ce type de procédé (Kim et al., 1998). L'adsorbant a notamment pour effet de protéger la biomasse de composés inhibiteurs en trop forte concentration, en diminuant rapidement leur concentration dans le surnageant. Ceci permet de minimiser la production de produits de lyse et de protéines, qui sont des agents reconnus comme responsables d'un fort colmatage. Lesage (2005) a montré que le BAM-hybride avait pour avantages, par rapport au BAM conventionnel ou aux boues activées classiques, d'améliorer le temps de réponse du système pour l'élimination du diméthyl-phénol (DMP), un composé connu pour inhiber la réaction biologique. La période d'adaptation est plus faible, la quantité de boues produites est diminuée d'environ 15%, les concentrations admissibles en toxiques en entrée du système sont plus élevées. L'ajout de particules adsorbantes permet donc d'améliorer les performances du procédé.

1.2.5.4 Discussion sur l'intérêt d'un couplage adsorption/biodégradation

Le procédé proposé dans notre projet est un bioréacteur hybride avec ajout de charbon actif en grain (BHSA). Si le charbon actif en grain peut être maintenu intègre dans le système et si sa biorégénération est efficace, ce procédé présenterait plusieurs avantages. Il n'introduit pas de trop gros surcoûts supplémentaires par rapport à du CAP apporté en continu, à l'utilisation de membranes ou à l'utilisation de solvants (TPPB).

En ce qui concerne les substances prioritaires ciblées, ce réacteur hybride permettrait de fixer les polluants ciblés et d'augmenter leur temps de séjour dans le procédé. D'autre part, réduire leur concentration à un niveau non inhibiteur (si tel est le cas), permettra d'absorber des variations de charges qui sont fréquentes dans les effluents industriels. De plus, il est possible de faire coexister des communautés microbiennes plus variées si floccs et biofilms sont présents au sein du même réacteur.

Ce procédé hybride vise à limiter le transfert de ces polluants vers les phases liquides, gaz (volatilisation et stripping) et solides (adsorbées sur les boues mais non dégradées) et améliorer leur biodégradation (de Jonge et al., 1996).

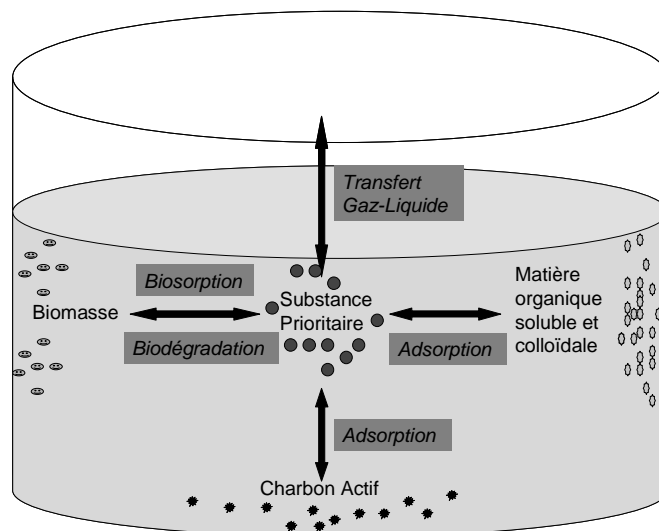


Figure I.5: Mécanismes mis en jeu dans un bioréacteur hybride à support adsorbant.

La Figure I.5 illustre les différents mécanismes qui ont lieu au sein du système. Dans la suite de ce travail nous allons nous attacher à évaluer ces phénomènes de transfert, ou conversion, et les modèles qui sont utilisés pour les décrire. Il est évident qu'une optimisation de ce procédé nécessite une modélisation globale de ces processus.

Les phénomènes d'adsorption de molécules organiques sur les micro-organismes, sur la matière organique solide et sur le charbon actif sont étudiés le plus souvent indépendamment à l'aide d'expériences de cinétique et d'équilibre. Il en va de même pour la biodégradation et le transfert gaz-liquide. Certains paramètres cinétiques et d'équilibre, tels que la constante d'adsorption, K_{ads} , le $(K_L a)_{VOC}$ (coefficient de transfert spécifique d'un composé organique volatil) ou le $\mu_{H,S}$ (taux spécifique de croissance des bactéries hétérotrophes pour un substrat donné (S)) sont accessibles expérimentalement. Mais il est plus difficile de les estimer lorsque les différents phénomènes sont couplés car les paramètres des modèles deviennent plus difficilement identifiables.

Les propriétés physico-chimiques des molécules permettent de hiérarchiser ces processus. Il existe une relation entre solubilité dans l'eau et capacité à s'adsorber. Les composés peu solubles, aux propriétés hydrophobes marquées ($\text{Log } K_{ow} > 4$: ACE, ACY, PHE, ANT, FLUO, BaP) sont peu volatils ($T^{\circ}_{éb} > 250^{\circ}\text{C}$) et auront tendance à s'adsorber (Figure I.6). Pour les molécules les plus volatiles ($T^{\circ}_{éb} < 250^{\circ}\text{C}$) et les moins hydrophobes ($\text{Log } K_{ow} < 4$: BTEX, NAP), l'analyse des modes opérationnels minimisant le transfert dans la phase gaz et maximisant la biodégradation est l'un des

objectifs de ce travail. Il s'agira alors d'évaluer avec quelle dynamique l'adsorbant peut se biorégénérer dans le système.

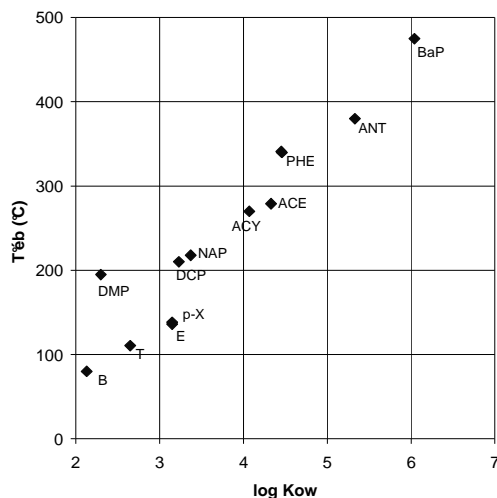


Figure I.6: Température d'ébullition (volatilité) des substances ciblées en fonction de leur log K_{ow} (hydrophobicité).

Nous chercherons par une approche cinétique à identifier les dynamiques d'élimination pour pouvoir maîtriser l'effet des paramètres opératoires sur les processus de dégradation. C'est pourquoi il nous semble important de commencer par étudier les différents phénomènes d'élimination de façon découplée, puis d'évaluer le couplage des processus.

I.3 Analyse et modélisation des mécanismes d'élimination dans un réacteur biologique

Ce paragraphe a tout d'abord pour objectif de présenter de façon synthétique les mécanismes d'élimination des substances aromatiques au sein d'un procédé biologique à boues activées. Les modèles cinétiques permettant de décrire les mécanismes de transformation de la matière organique sont rapidement résumés. Dans le cas particulier des molécules qui nous intéressent, les études spécifiques sur la prédiction du devenir de ces constituants sont abordées. Ces études tentent de décrire simultanément les contributions biologiques et abiotiques (volatilisation et biosorption) dans l'élimination des substances. Nous évaluerons leurs résultats de manière synthétique. L'idée est donc de présenter les mécanismes d'élimination biologiques, que l'on veut favoriser, et les mécanismes physicochimiques « parasites » qui limitent le traitement et qui entraînent des fuites de composés vers le milieu naturel (volatilisation et adsorption sur les boues).

I.3.1 Description et modélisation des processus biologiques dans les boues activées

Les processus de conversion biologique dans les systèmes à boues activées ont été largement étudiés et rassemblés dans des modèles complets tels que ASM1, ASM2, ASM3 (Henze et al., 1987a; Henze et al., 1995; Gujer et al., 1999). Ces modèles intègrent les groupes bactériens fonctionnels principaux comme la biomasse hétérotrophe et la biomasse autotrophe. Les substances biodégradables sont considérées de manière globale sous forme de compartiments (DCO facilement biodégradable, DCO lentement biodégradable). Les processus de croissance et dégradation sont donc des équations cinétiques dont les constantes sont des valeurs moyennes pour chaque groupe de polluant. Le cas des molécules spécifiques n'a été introduit dans ces modèles dynamiques que très récemment avec la problématique des micropolluants et ce travail est encore en réflexion (Littlejohns et Daugulis, 2008a). En effet, la plupart des modèles de la littérature ne considèrent qu'un type de population hétérotrophe dégradante (noté X_{bh}) et une ou deux familles de substrats (facilement et lentement biodégradables).

Dans le modèle ASM1, par exemple, la matière organique est divisée en DCO biodégradable, non-biodégradable et biomasse. La DCO biodégradable est, de plus, subdivisée en matière organique rapidement biodégradable (S_s) et lentement biodégradable (X_s). La fraction rapidement biodégradable est supposée être constituée de molécules simples et solubles pouvant être directement assimilées par les bactéries puis synthétisées en biomasse nouvelle ou transformées en énergie. La fraction lentement dégradable est, quant à elle, constituée de molécules organiques complexes et particulières qui nécessitent une hydrolyse enzymatique avant absorption et utilisation. La fraction de matière organique non-biodégradable est divisée en matière soluble (S_i) et particulière (X_i). Enfin, X_p représente les produits particuliers inertes produits lors de la mortalité de la biomasse.

I.3.1.1 Modèle de croissance d'une biomasse et dégradation d'un substrat

L'efficacité du traitement biologique est gouvernée par la croissance microbienne. Les vitesses de croissance bactérienne et de consommation du substrat dans un réacteur biologique aéré sont modélisées conventionnellement à l'aide des équations proposées par Monod (1949) et Herbert (1961).

$$r_X = \frac{\mu_m X_b S}{K_S + S} - b \cdot X_b \quad \text{Équation I.1}$$

$$r_S = -\frac{\mu_m X_b S}{Y(K_S + S)} \quad \text{Équation I.2}$$

Où r_x est la vitesse de croissance bactérienne (mg/L.j), r_s est la vitesse de consommation de l'oxygène (mg/L.j), μ_m est le taux de croissance maximum (1/j), X_b est la concentration en biomasse active (mg/L), S la concentration en substrat (mg/L), K_s la constante de demi saturation (mg/L), Y le rendement de conversion (gDCO/gX_b), b le taux de décès (1/j). Lorsque la concentration en substrat dans le milieu est élevée (« non limitant »), le taux de croissance est alors indépendant de la concentration en substrat et il est directement proportionnel à la quantité de biomasse active présente dans le milieu. Notons que la valeur de K_s est parfois une valeur apparente incluant les limitations par la diffusion du substrat S au sein d'un agrégat (floc, granule, biofilm). Ce fait explique les grandes variabilités que l'on trouve pour les valeurs des constantes de Monod dans la littérature.

Pour un âge de boue élevé, le processus de lyse cellulaire intervient de manière significative. Ce processus peut être modélisé selon le concept de respiration endogène, ou le concept considérant une régénération de la matière organique par la mortalité. Les bactéries meurent à un certain taux et une fraction de ce matériel (f_{xi}) donne lieu à une fraction de matière organique non-biodégradable (X_i). Le reste de la fraction est oxydé (concept de respiration endogène) ou s'ajoute à la fraction de matière organique lentement biodégradable (X_s) (concept de mort-régénération) (Van Loosdrecht and Henze, 1999).

Dans le cas où le polluant est présent à de très faibles concentrations ($S \ll K_s$), sa vitesse de dégradation devient indépendante de la croissance microbienne et une équation cinétique du premier ordre par rapport au substrat et à la biomasse peut être utilisée (Walker and Colwell, 1974; Dykaar and Kitanidis, 1996; Wu and Nofziger, 1999). Ceci est le cas pour la plupart des substances dont la concentration est inférieure à environ 10 mg/L. La vitesse de dégradation du substrat s'écrit alors :

$$r_s = -k_b \cdot X_b \cdot S \quad \text{Équation I.3}$$

Où k_b est la constante de biodégradation du premier ordre par rapport au substrat et à la biomasse (L/mg.j).

I.3.2 Devenir des composés organiques volatils (ex: BTEX)

I.3.2.1 Biodégradation des BTEX

Tous ces composés sont biodégradables intrinsèquement et peuvent être dégradés en étant la seule source de carbone et d'énergie pour des cultures bactériennes mixtes sous des conditions aérobies (Zylstra et al., 1994; Collins and Daugulis, 1999b; Deeb and Alvarez-Cohen, 1999; Littlejohns and Daugulis, 2008a). Les études reportées utilisent comme inoculum soit des consortium microbiens

issus de boues activées, de sols contaminés ou d'eaux souterraines (Fan and Scow, 1993; Neufeld et al., 1994; Eganhouse et al., 1996; Mallakin and Ward, 1996), soit des souches pures (Baggi et al., 1987; Cruden et al., 1992; Keener and Arp, 1994; Loser and Ray, 1994; Chen and Taylor, 1995; Kitayama et al., 1996; Paje and Couperwhite, 1996). Aucune culture pure n'a montré la capacité de les dégrader en tant que seule source de carbone. Attaway and Schmidt (2002b) montrent par exemple l'efficacité de dégradation de tous les BTEX par une co-culture de deux souches de *Pseudomonas putida*. L'une dégrade préférentiellement le benzène, le toluène et l'éthylbenzène et l'autre utilise le p-xylène, le o-xylène mais aussi le toluène comme substrat pour sa croissance. Ces auteurs suggèrent donc que la dégradation des BTEX est améliorée par des cultures bactériennes mixtes. Des travaux réalisés par Prenafeta-Boldú et al (2002) sur la dégradation des BTEX par un champignon (*Cladophialophora sp.*, souche T1) montrent l'aptitude de cet organisme, tout comme celle des bactéries, à dégrader ces molécules, mis à part le benzène, par assimilation et cométabolisme. Le toluène et l'éthylbenzène servent alors de source de carbone et d'énergie alors que le xylène est cométabolisé (Attaway and Schmidt, 2002a). Littlejohns and Daugulis (2008a) ont étudiés et modélisés les cinétiques et les interactions identifiées au cours de la biodégradation d'un mélange de BTEX par un consortium bactérien. Les interactions identifiées peuvent avoir un effet positif, négatif ou de cométabolisme sur la dégradation d'un des BTEX du mélange et peuvent être intégrés dans un modèle du type SKIP (Sum Kinetics with Interaction Parameters).

La dégradation des cycles aromatiques peut être définie en deux phases (Figure I.7):

- Dihydroxylation du cycle aromatique, différente selon que le travail est réalisé par une cellule eucaryote ou procaryote.
- Clivage du cycle aromatique dihydroxylé par une oxygénase avant d'être assimilé sous forme de pyruvate et d'acétaldéhyde ou sous la forme de succinate.

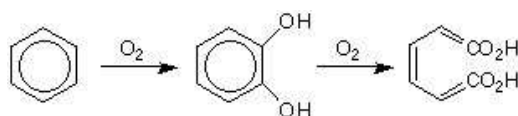


Figure I.7 : Présentation schématique de la dégradation aérobie du benzène.

Farhadian et al (2008c) ont effectué récemment une revue des technologies mises au point pour éliminer les composés monoaromatiques d'effluents liquides contaminés (Tableau I-4). Les résultats des études citées mettent en lumière que les réacteurs à biomasse fixée concentrent l'essentiel des efforts récents de recherche, ce qui est sans doute dû au fait que ce type de réacteurs permet de maintenir une concentration en biomasse spécifique plus élevée, avec une vitesse de biodégradation

plus élevée et une meilleure résistance à la toxicité. La principale question soulevée par ces études est la contribution de la volatilisation dans ces procédés aérobies qui est souvent négligée.

Parmi les paramètres influant l'élimination des monoaromatiques, Aktas et Cecen (2007) reportent que dans des conditions mésophiles, la vitesse de réaction biologique augmente d'un facteur 2 pour une augmentation de 10°C. Cependant il faut relativiser cet aspect en considérant qu'une augmentation de température entraîne aussi une augmentation de la volatilisation des hydrocarbures aromatiques monocycliques. Différentes études montrent, pour les substances volatiles comme les BTEX, que la biodégradation entre en compétition avec le phénomène de volatilisation dans les boues activées (Farhadian et al., 2008a). Dans les systèmes de traitement secondaires, des études récentes indiquent des rendements élevés d'élimination des BTEX de la phase liquide dans les systèmes biologiques aérobies à biomasse en suspension, jusqu' à 99% et au-delà, avec des vitesses d'élimination proches de 20mg/L.h (Ohlen et al., 2005) ; (Guerin, 2002). Dans le cas particulier du traitement d'effluent industriel à température élevée (30-35°C), Maqueda et al. (2006) ont trouvé des taux de DCO éliminée par volatilisation de l'ordre de 50% dans des bassins de boue activée. Les bilans matières effectués sur des procédés de biodégradation aérobie des composés organiques monocycliques doivent tenir compte de la part transférée vers la phase gaz (Farhadian et al., 2008b). D'autre part, très peu d'études font part d'une biosorption possible des BTEX, molécules à priori peu biosorbables.

Tableau I-4 : Elimination de BTEX dans des réacteurs biologiques aérobies (Farhadian et al., 2008c; Littlejohns and Daugulis, 2008a).

Polluant	Effluent	Inoculum	Traitement	Résultats	Remarques	Références
p-Xylène Naphthalène	Eaux souterraines synthétiques contaminées par des produits pétroliers	Sol contaminé	Biofilm (Batch et Continu) media : sol	Biodégradation complète $r_{Biodeg} = 15-16 \text{ mg/L.h}$ (avec une concentration en biomasse de 720mg/L) $\mu_{max} = 0.113 \text{ j}^{-1}$ $K_s = 3.9-10 \text{ mg/L}$ $Y = 0.05 \text{ mgX/mgDCO}$	Adsorption sur la matrice sol non prise en compte Volatilisation minimisée par une recirculation de l'espace de tête gazeux	Kermanshahi et al. (2005-2006)
Naphthalène Acenaphthène MTBE BTEp-X	Eaux souterraines synthétiques contaminées par des produits pétroliers	Souche mixte acclimatée	Biofilm sur support media : PE	Efficacité d'élimination de 99% pour les HAP et 99.7% pour les BTEpX Concentrations en sortie < 1ppb	Adsorption sur le support (PE) non discutée Stripping considéré (mesures effectuées dans la phase gaz)	Zein et al. (2006)
BTEX phenols HAP	Goudron	Souche acclimatée	2 réacteurs à Biomasse fixée (lit fluidisé et immergé) media: charbon actif	Efficacité d'élimination > 90% avec des temps de séjour hydraulique variant de 3 à 26h.	Aucune données sur la volatilisation ou l'adsorption sur CAG	Guerin et al. (2002)
BTEX MTBE	Synthétique	Souche mixte acclimatée au MTBE	Lit fluidisé media: charbon actif	L'élimination du MTBE est effective L'ajout de BTEX n'inhibe pas la dégradation du MTBE	Aucune données et discussions sur la volatilisation ou l'adsorption des polluants sur le charbon actif.	Pruden et al. (2003)
TEX	Effluent de peinture	Souche acclimatée	2 réacteurs à lit fluidisés media : polyurethane	Efficacité d'élimination de 98% avec un temps de séjour hydraulique de 12h	Volatilisation minimisée par ajout d'O ₂ pure Adsorption sur support non considérée	Ohlen et al. (2005)
BTEX	Synthétique	Souche mixte acclimatée (au BTEX ou au benzène seul)	Boue activée	Las bactéries cultivées avec du benzène seul sont efficaces sur les TEX mais avec une vitesse de dégradation plus faible que les bactéries cultivées avec un mélange BTEX La vitesse de dégradation augmente quand le SRT appliqué à la culture diminue (voir Tableau I.5)	Volatilisation non considérée Les constantes de cinétiques bio varient au cours du temps (9mois), de 27 à 44% pour μ et de 43 à 100% pour K_s Inhibition compétitive	Bielefeldt et al. (1998)
Benzène Toluène	Synthétique	Souche pure acclimatée	Boue activée	<i>P.putida F1</i> Toluène, $\mu = 0.86 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 13.8 \text{ mg/L}$, $Y = 1.28 \text{ g/g}$ Benzène, $\mu = 0.73 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 0.12 \text{ mg/L}$, $Y = 1.2 \text{ g/g}$ <i>Burkholderia sp. JS150</i> Toluène, $\mu = 0.39 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 1.01 \text{ mg/L}$, $Y = 1.03 \text{ g/g}$ Pour les cultures cultivées sur un mélange de substrats, les interactions entre les espèces sont dépendantes du substrat et ne peuvent pas être modélisées par un modèle simple	Volatilisation considérée comme inexistante (< 1% en système fermé) modèle SKIP	Reardon et al. (2002)
Toluène	Synthétique	Souche mixte	Boue activée	$m = 0.68 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 12.22 \text{ mg/L}$, $Y = 0.71 \text{ g/g}$		Oh et al. (1994)
Benzène Toluène	Synthétique	Souche pure <i>Pseudomonas fragi</i>	Boue activée	Benzène, $\mu = 0.34 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 3.17 \text{ mg/L}$, $Y = 1.04 \text{ g/g}$ Toluène, $\mu = 0.54 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 1.96 \text{ mg/L}$, $Y = 1.22 \text{ g/g}$	Inhibition compétitive	Chang et al. (1993)
BTEo-X	Synthétique	Souche mixte	Boue activée	Benzène, $\mu = 0.44 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 27.57 \text{ mg/L}$, $Y = 1.35 \text{ g/g}$ Toluène, $\mu = 0.60 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 34.12 \text{ mg/L}$, $Y = 1.25 \text{ g/g}$	modèle SKIP cometabolism	Littlejohns et al. (2008)

I.3.2.2 Valeurs des constantes cinétiques reportées pour les BTEX

Bielefeldt (1999a) ont déterminés les taux de croissance et les constantes de demi-saturation correspondant à la dégradation des BTEX par différentes souches (pure et mixte, différents âges de boues en culture : 5 ou 20 jours) (Tableau I-5). Les résultats indiquent que les taux de croissance observés varient peu entre les différentes souches mais peuvent varier au cours du temps (de 27 à 44% pour le taux de croissance et de 43 à 100% pour K_s).

Tableau I-5 : Valeurs de constantes biocinétiques de dégradation des BTEX et oX par différentes souches mixtes et pures, et à différents âges de boues (Bielefeldt and Stensel, 1999a).

Souche	Composé	K_s (mg/L)	μ (j ⁻¹)
mixte (BTEX) SRT = 20j	B	0.13	0.6
	T	0.18	0.77
	E	0.32	0.75
	pX	0.3	0.32
mixte (BTEX) SRT = 5j	B	0.08	0.88
	T	0.2	1.32
	E	0.21	1.05
	pX	0.29	0.39
pure (Benzène) SRT = 5j	B	0.1	0.63
	T	0.22	0.99
	E	0.29	0.49
	oX	0.49	0.64

Des résultats différents ont été obtenus par d'autres auteurs qui ont déterminé les constantes cinétiques de dégradation du benzène et du toluène par des souches pures acclimatées : μ_m entre 10 et 20 j⁻¹, K_s entre 0,12 et 14 mg/L (Reardon, 2000). Pour prédire l'activité de dégradation et de croissance d'une population, il demeurera indispensable de déterminer expérimentalement les valeurs des constantes de cinétiques biologiques spécifiques aux conditions de l'étude.

I.3.2.3 Modélisation du transfert gaz-liquide au sein d'un réacteur aéré

Ce transfert est identifié comme une source importante de « fuites » de composés dangereux volatils vers le milieu extérieur, lors du traitement en bassin aéré (Roberts et al., 1984; Zytner, 1994; Lipson and Siegel, 2000; Lee et al., 2004; Lin and Chou, 2006). L'étude et la modélisation dynamique de ce phénomène permettront de quantifier ce flux de polluants et d'élaborer des stratégies d'aération ou d'agitation optimales (Dunovant et al., 1986).

Deux principaux types d'aérateurs peuvent être utilisés dans les procédés de type boues activées : d'une part les aérateurs de surface qui assurent la dissolution de l'oxygène par projection de la biomasse dans l'air, et d'autre part les systèmes d'insufflation d'air sous forme de bulles dans la culture microbienne en suspension. Dans le cas d'une aération par fines ou moyennes bulles, les principales interfaces d'échange gaz-liquide sont les bulles de gaz générées par l'aérateur qui traversent la hauteur du bassin et la surface du liquide en contact avec le ciel gazeux. Généralement modélisée par une cinétique d'ordre 1 (Matter-Müller et al., 1981; Roberts et al., 1984), la volatilisation est

contrôlée par un équilibre (loi de Henry) et une vitesse de transfert dépendant de la résistance interfaciale. Les résultats de Langwaldt et Puhakka (1999) confirment que la constante de Henry permet de prédire la propension des BTEX à être transférés vers la phase gaz, soit : éthylbenzène > xylènes > toluène > benzène.

Roberts et al (1984), ont étudié la modélisation de l'élimination de composés organiques volatils dans des conditions représentatives d'un traitement biologique des eaux usées (pour des molécules dont la constante de Henry $H > 560 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$). Il apparaît que ce transfert dépend majoritairement des propriétés volatiles du composé étudié (constante de Henry), du coefficient de transfert gaz-liquide (K_{La}) et du débit d'aération. Le modèle de Roberts et al (1984) permet de prédire que le phénomène de volatilisation est plus important dans le cas d'une aération de surface que dans le cas d'une aération en profondeur, car la saturation est plus importante dans le cas d'une aération par injection de bulles d'air. Le modèle du double-film utilisé pour estimer les transferts d'oxygène a été appliqué de nombreuses fois pour estimer les pertes de composés organiques volatilisés (Rathbun and Tai, 1981; Wania and Mackay, 1995; Maqueda, 2006). D'autres études utilisent ainsi une relation empirique pour déterminer les cinétiques de volatilisation, à partir du coefficient de transfert de l'oxygène et de la diffusivité relative de l'oxygène et du composé considéré (Matter-Müller et al., 1981; Roberts et al., 1984; Nilsun and Yiksel, 1989; Bielefeldt and Stensel, 1999b).

L'évaluation du devenir des substances dangereuses dans un système biologique en analysant la contribution de la biodégradation et de la volatilisation a permis d'identifier les paramètres opérationnels qui peuvent influencer ces contributions (Dunovant et al., 1986; Byrns, 2001; Katsoyiannis et al., 2006). Par exemple, dans des procédés séquencés, l'arrêt de l'aération pendant la phase d'alimentation, pourrait permettre de limiter la volatilisation rapide des composés ajoutés. De même, l'apport d'oxygène pur à la place d'un mélange d'air, peut limiter les pertes dues à la volatilisation ou au stripping, car le débit ajouté est plus faible. Enfin le taux de purge de boues, qui impose simultanément le temps de séjour des boues et la concentration en biomasse maintenu dans le réacteur, influence l'activité biologique et peut réduire la fraction volatilisée (Byrns, 2001). Les essais de modélisation de ces contributions (Dunovant et al., 1986; Byrns, 2001; Katsoyiannis et al., 2006) ont tous été réalisés avec des bilans en régime permanent. Nous allons donc tenter dans un premier temps d'évaluer une modélisation en régime dynamique, permettant de décrire un système ayant des modes opératoires discontinus (alimentation, aération, etc.).

I.3.3 Devenir des micropolluants organiques hydrophobes (ex: HAPs)

Pour les molécules hydrophobes et peu volatiles (constante de Henry faible ($< 100 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$), cas des HAPs les plus lourds considérés dans ce travail: PHE, ANT, FLUO, BaP), la volatilisation est

considérée moins importante et dans ce cas c'est la sorption (ou biosorption si l'on parle d'adsorption sur biomasse) qui entre en compétition avec leur dégradation.

1.3.3.1 Biodégradation des HAPs

Au sein de la famille des HAPs, la résistance à la dégradation et, par conséquent, la persistance dans le milieu, varie notablement selon la molécule considérée. En ce qui concerne les molécules de 2 à 4 cycles aromatiques, certaines bactéries ont démontré des capacités à utiliser les HAPs comme unique source de carbone et d'énergie en aérobie (DeanRoss and Cerniglia, 1996; Demaneche et al., 2004). L'existence d'une corrélation entre le poids moléculaire du composé et sa résistance à la dégradation constitue un principe général permettant d'expliquer les comportements des diverses molécules aromatiques face au processus de dégradation (Goodin and Webber, 1995; Potter et al., 1999). Plus les molécules sont de petites tailles, plus elles sont considérées sujettes aux processus de biodégradation (Feix and Wiart, 1995; Rocher, 2003). Parmi les facteurs affectant la biodégradation des HAPs, la question de la disponibilité revient régulièrement (Reid et al., 2000; Hickman et al., 2008). Ces composés hydrophobes ($\text{Log Kow} > 4$: ACE, ACY, PHE, ANT, FLUO et BaP) sont significativement adsorbés sur les matières organiques particulaires et colloïdales. Un principe relativement admis est que moins une molécule sera soluble dans l'eau et moins elle sera accessible aux bactéries. Ainsi, la température peut avoir un effet majeur sur la capacité des microorganismes à dégrader les polluants considérés. Il est aussi possible d'utiliser des surfactants pour détacher les HAPs des surfaces minérales ou organiques et les rendre plus solubles, mais les résultats concernant l'emploi de surfactants en milieu biologique sont contradictoires (Boonchan et al., 1998).

Tableau I-6 : Abattement et facteurs de concentrations de certains HAPs dans les procédés de traitement des eaux usées en eau résiduaire urbaine (Crini and Badot, 2007).

Molécule	% d'abattement dans les eaux usées	Facteur de concentration dans les boues primaires	Facteur de concentration dans les boues secondaires
NAP	96	25	1.4
ACE	97	84	1
ANT	97	140	3
PHE	97	76	1.7
FLUO	95	110	8.7

Généralement, plus de 95% des HAPs sont éliminés des eaux usées, et la sédimentation primaire, si elle est pratiquée, sera responsable d'une part majeure de l'élimination (avec un facteur de concentration de 25 à 140, représentant 65% des HAPs). Dans le cas des effluents urbains, les boues activées en contiennent généralement moins, avec un facteur de concentration de 1 à 10 représentant environ 10% des HAPs. C'est le naphthalène qui est le moins retenu au niveau des boues (environ 25%, mais les pertes de NAP par volatilisation ne sont pas négligeables et peuvent atteindre jusqu'à

90%) alors que les composés les plus lourds sont pratiquement totalement retrouvés dans les boues (fluoranthène ou benzo[a]pyrène par exemple). Le Tableau I-6 donne quelques valeurs d'abattement et de facteur de concentration dans les boues (Crini and Badot, 2007).

La prédiction du devenir des HAPs dans un procédé biologique aérobie doit tenir compte simultanément des cinétiques de dégradation et d'adsorption. Les cinétiques de biodégradation sont limitées par des facteurs physicochimiques liés au transfert de matière des HAPs vers les compartiments aqueux, et non les performances intrinsèques de biodégradation de l'écosystème et ceci, d'autant plus que la contamination en HAPs est faible et que l'aire spécifique et la concentration en solides sont importantes (Laor et al., 1996; Mackay and Fraser, 2000; Byrns, 2001; Artola-Garicano et al., 2003; Antizar-Ladislao et al., 2004; Langford et al., 2005; Urase and Kikuta, 2005; Quintelas et al., 2006; Parker et al., 2009).

Ces composés possédant une forte affinité pour les substances organiques, la biodisponibilité de ces composés dépend également de la richesse de la matrice en composés organiques (Breedveld and Karlson, 2000; Kopinke et al., 2001). Mais certains auteurs considèrent qu'une fraction de polluants adsorbés sur une matrice solide est directement disponible à la biodégradation (Fountoulakis, 2006). L'analyse et la modélisation de la compétition entre ces deux phénomènes seront discutées dans la partie I.3.3.3.

I.3.3.2 Valeurs des constantes cinétiques reportées pour les HAPs

L'équation du premier ordre (Equation I.3, paragraphe I.3.1.1) est généralement utilisée pour décrire l'élimination des HAPs aussi bien dans les sols (Thiele-Bruhn and Brummer, 2004; Cornelissen et al., 2005) que dans les boues activées (Parker et al., 2009). Ceci s'explique par la faible concentration en substance, qui implique une cinétique limitée par le substrat ($S \gg K_s$). La dégradation est alors en général en compétition avec la sorption, la vitesse d'élimination qui est gouvernée par les phénomènes de désorption et de diffusion suit deux phases, une première rapide suivie d'une plus lente. Parker et al. (2009) ont estimé une constante cinétique de dégradation, k_b (L/g.j), rapportée à la fraction soluble des HAPs, qui est supposée bio-disponible (Tableau I-7).

Tableau I-7 : Constantes de vitesse de dégradation dans des boues activées (Parker et al., 2009).

Composé	Masse molaire	k_b (L/g.j)	Erreur standard
Anthracène	178	9.3	2
Phénanthrène	178	8.5	2.2
Chrysène	228	2.5	0.8

I.3.3.3 Caractérisation et modélisation de la biosorption

La biosorption est définie comme l'accumulation de composés sur de la biomasse (biofilm, floes) par des processus de chimisorption ou physisorption (Bell and Tsezos, 1987). Les adsorbants peuvent être les cellules bactériennes ou les exopolymères qui constituent la gangue des floes microbiens (Lesage, 2005). Ce phénomène est davantage étudié dans le traitement des micropolluants présents dans les sols, et relativement peu approfondi dans les matrices liquides, où les micropolluants les plus hydrophobes peuvent se sorber sur les phases organiques particulières, colloïdales ou dissoutes (Barret et al., 2009) et ainsi être moins biodisponibles.

Suivant la littérature la biosorption est influencée ou contrôlée principalement par les paramètres suivants : 1) les propriétés microbiennes en termes de vie et de mort cellulaire ; 2) le coefficient de partage octanol/eau de la molécule (Daugulis and Janikowski, 2002); 3) le pH : un pH bas favorise la biosorption des composés organiques ; 4) la température : la biosorption de composés organiques est plus élevée à basse température; 5) le type d'exopolymères et de consortium microbien (état de surface) (Tsezos and Bell, 1989).

Le temps de séjour des boues dans le bioréacteur permet d'obtenir des floes biologiques ayant des propriétés de surface différentes. Jacobsen et al. (1993) ont alors montré qu'une augmentation de l'âge de boues augmente les capacités d'adsorption des floes biologiques. Une augmentation de la surface spécifique ou une augmentation du contenu en exopolymères des floes pourraient aussi expliquer une augmentation de la capacité d'adsorption des molécules hydrophobes (Guellil et al., 2001; Henriques et al., 2005).

La biosorption peut être décrite et modélisée (comme une adsorption sur support) par une cinétique d'adsorption sur la surface bactérienne, et par une isotherme d'équilibre qui conduit au partage du composé entre la phase aqueuse et les boues. La connaissance des coefficients de partage/distribution entre le biosorbant et la phase aqueuse (K_p) ainsi que le coefficient de diffusion D_{BI} (à travers la gangue microbienne qui entoure le floe) pour le contaminant considéré est donc requise pour évaluer quantitativement les performances d'adsorption du biosorbant dans une solution aqueuse pour le devenir des HAPs dans ces systèmes (Tableau I-8).

Tableau I-8 : Valeurs de K_p (L/g) pour 4 HAPs obtenus avec différents biosorbants (Stringfellow and Alvarez-Cohen, 1999; Chung et al., 2007; Wicke et al., 2007; Parker et al., 2009).

Biosorbants	Molécules	K_p (L/g)	Références
Sargassum hemiphyllum (algues)	PHE	6.7	Chung et al. 2007
Boues activées municipales	PHE	9.9	Stringfellow et al. 1999
Boues activées municipales	ANT	8.3	Parker et al. 2009
	PHE	7.3	
Sédiments	PHE	7.9	Stringfellow et al. 1999
Biofilm (rhizobiaceae)	PHE	8	Wick et al. 2007
	FLUO	17.5	
	Pyrène	23.5	

Wang (1993) ont démontré grâce à leur modèle que les molécules polaires dont le Log K_{ow} est inférieur à 2,7 sont adsorbées rapidement à la paroi cellulaire des bactéries (de quelques minutes à quelques heures), alors que les molécules non polaires dont le Log K_{ow} est supérieur à 3 s'accumulent lentement sur les constituants non polaires qui constituent la cellule bactérienne.

L'un des modèles régulièrement utilisé dans la littérature pour estimer la contribution de la biosorption dans l'élimination des HAPs dans les boues activées (celui retenu par l'US-EPA dans le modèle FATE) provient d'expériences de Matter-Muller (1980). Il est repris récemment dans les travaux de Manoli et Samara (2008). Il se base sur l'hypothèse d'une isotherme d'adsorption linéaire et sur le calcul du coefficient de partage K_p (m^3/g) à partir de la valeur du K_{ow} de chaque molécule :

$$K_p = 3.6 * 10^{-6} (K_{ow}^{0.67}) \quad \text{Équation I.4}$$

Malgré l'utilisation de ce genre de modèle il ne faut pas oublier que l'équilibre de biosorption dépendra aussi de la nature du milieu biologique. Williams et al (1990) se sont par exemple intéressés au coefficient de partage (K_p) du phénanthrène sur différentes boues activées. Ces auteurs ont notamment montré que cette adsorption ne dépendait ni de la capacité des bactéries à dégrader les HAPs ni de leurs aptitudes à dégrader les hydrocarbures en général. D'après ces auteurs ces coefficients varient par contre selon les espèces et les souches. Ils ont montré que les bactéries du groupe *Nocardia* étaient celles qui adsorbaient le plus les HAPs. Ces auteurs ont aussi essayés de corrélérer l'affinité de différentes cultures pour ces molécules avec certaines de leurs caractéristiques cellulaires telles que l'hydrophobicité et les propriétés Gram des parois cellulaires, les protéines de surface, les carbohydrates, l'agrégation et la surface cellulaire. Il apparaît alors que seule l'hydrophobicité de surface est significativement corrélée à l'adsorption des HAPs (Williams et al., 1990).

Une étude réalisée par Dionisi et al (2006), sur des boues non acclimatées exposées au benzène, phénol, naphthalène et pyrène ; montre que les phénols constituent les seules substances qui soient complètement biodégradées et éliminées en 5 heures. Pour les autres xénobiotiques (naphthalène, pyrène, benzène) la biosorption reste le mécanisme d'élimination majeur, avec des rendements qui varient entre 75 et 100%. Les cinétiques obtenues par ces auteurs, montrent que l'adsorption de ces substances organiques sur les boues est un mécanisme très rapide : le temps nécessaire pour atteindre 90% d'adsorption varie de moins d'une minute pour le pyrène jusqu'à 13 minutes pour le naphthalène (il varie selon le substrat et la boue considérée). Williams et al (1990) ont aussi étudié l'adsorption du phénanthrène en présence et en absence de naphthalène. La diminution de l'adsorption du phénanthrène sur les boues en présence du naphthalène suggère que les mécanismes d'adsorption mis en jeu font intervenir des sites spécifiques d'adsorption plutôt que des mécanismes de cloisonnement non spécifiques.

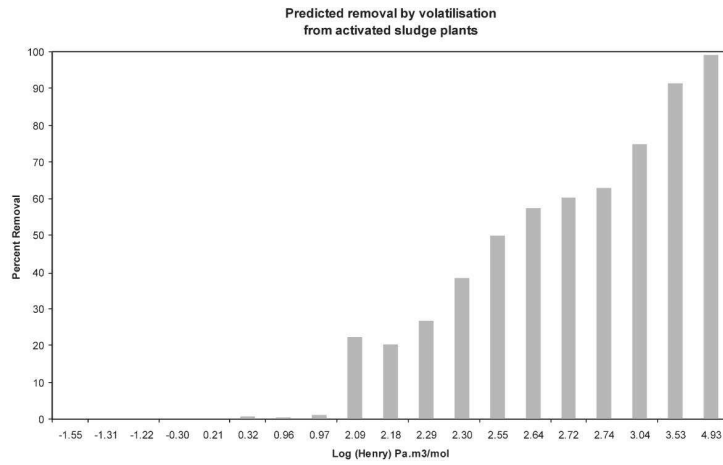
La présence en grande concentration de bactéries qui ont des K_p élevés pour les HAPs peut limiter la disponibilité de ces molécules pour les microorganismes qui les dégradent. En effet, Williams et al (1990) ont comparé les vitesses de dégradation de deux HAPs (FLUO, PYR) entre deux systèmes, l'un ne contenant que des bactéries capables de dégrader les HAPs et l'autre contenant en plus des souches incapables de métaboliser les HAPs. La dégradation du fluoranthène baisse alors de 10,2 à 3,5 $\mu\text{g}/\text{gMVS}\cdot\text{j}^{-1}$ et celle du pyrène de 4,2 à 1,7 $\mu\text{g}/\text{gMVS}\cdot\text{j}^{-1}$ dans le second système.

I.3.4 Etude et modélisation des trois mécanismes couplés: biodégradation, volatilisation, biosorption

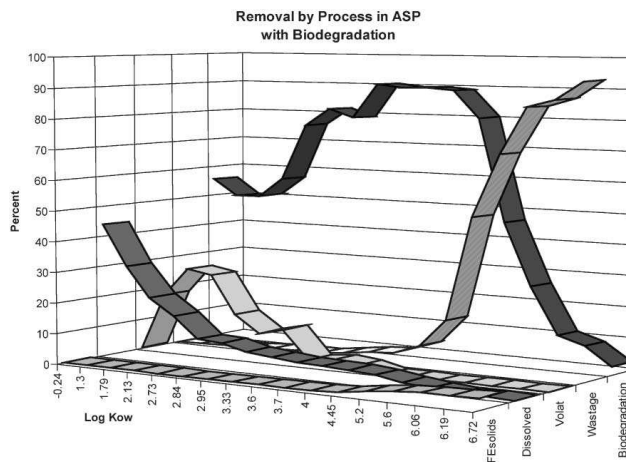
I.3.4.1 Résultats principaux

Plusieurs auteurs ont proposé ou utilisé des modèles mathématiques pour prédire le devenir de composés dangereux dans les procédés de traitement biologique à boues activées. (Douglas, 1987; James, 1987; Byrns, 2001; Clark et al., 2002; Katsoyiannis et al., 2006; Katsoyiannis and Samara, 2007) D'autres considèrent également les transferts qui ont lieu au cours des traitements primaires (Struijs et al., 1991). Byrns et al. (2001) ont synthétisés ces différentes approches en élaborant un modèle global qui décrit le comportement de composés organiques non polaires au sein d'un procédé de traitement à l'état stationnaire. Ces résultats indiquent que la minéralisation complète de ces molécules est rare, surtout si l'on prend en compte les éventuels sous produits qui peuvent être biodégradables à leur tour, toxiques ou récalcitrants et ainsi persister dans les différentes phases présentes.

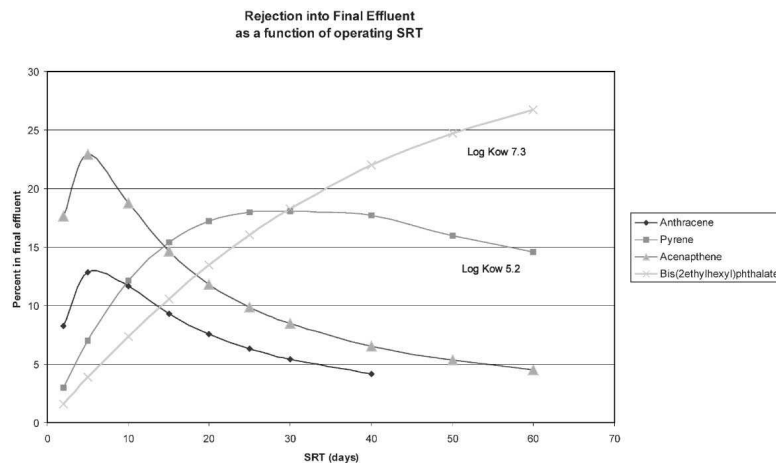
Il est prédit que pour des molécules peu hydrophobes (dont le $\log K_{ow} < 4$), la biosorption n'intervient que très faiblement dans le processus d'élimination. Pour ces mêmes molécules aux propriétés volatiles (dont la constante de Henry est entre 100 et 1000 $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$) la volatilisation est responsable de 20 à 60% de leur élimination dans un bassin de type boues activées (Figure I.8 (a) et (b)). En ce qui concerne les molécules les plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 4$), leur élimination est selon Parker et al. (2009) surtout lié au coefficient de partage K_p , pour un coefficient de partage du chrysène variant de 5 à 15 L/g, l'élimination est due pour 45 à 75% par biosorption sur les boues et pour 15 à 35% par biodégradation. Tendence confirmée par Byrns et al. (2001), pour qui la biosorption sur les boues représente 35 à 95% de l'élimination des HAPs les plus lourds (Figure I.8 (b)). Les résultats de cette étude, concernant l'influence de l'âge de boues sur la quantité finale présente dans l'effluent sous forme de composés dissous ou adsorbés, indiquent qu'il existe un âge de boue pour lequel les rejets dans l'effluent final sont maximums (environ 7 jours pour ANT et ACE). La tendance pour des HAPs à 2 ou 3 noyaux benzéniques est que l'augmentation du temps de séjour des solides dans le procédé permet d'améliorer leur biodégradation (Figure I.8 (c)).



(a)



(b)



(c)

Figure I.8: Résultats de l'étude de Byrns et al. (2001) sur le devenir de micropolluants organiques au sein d'un procédé boue activée: (a) influence de la constante de Henry sur la fraction volatilisée; (b) influence du coefficient de partage octanol-eau sur les fractions sorbées sur les boues contenues dans l'effluent final (FEsolids),dissoutes (dissolved), volatilisée (Volat), sorbées sur les boues purgées (Wastage) et biodégradée (biodegraded), (c) influence de l'âge de boues sur les rejets de 4 HAPs dans l'effluent final

I.3.4.2 Limites de ces approches

Suivant les auteurs et les modèles les résultats peuvent différer très sérieusement. Les rendements d'élimination et le pourcentage de contribution de chaque processus sont certainement reliés aux gammes de concentration et ceci n'est cependant jamais discuté. Une analyse des conditions de croissance testées dans ces travaux (*i.e* les concentrations en entrée du réacteur) indique en outre que celles-ci sont souvent sous-estimées par rapport à des effluents « réels » industriels.

Le calcul de la contribution des phénomènes est évidemment très largement influencé par les coefficients cinétiques de biodégradation implémentés dans les équations du modèle. Or, il apparaît que ceux trouvés dans la littérature varient sur une gamme large, ce qui implique des erreurs importantes dans les simulations effectuées. Les constantes cinétiques biologiques des modèles du premier ordre sont également ajustées de manière très empirique à partir des temps de demi-vie. Il est important de caractériser le plus précisément possible ces paramètres biocinétiques, qui sont fonction des conditions opératoires et des molécules considérées.

La plupart des modèles présents dans la littérature sont établis à l'état stationnaire, ce qui ne permet pas de chercher des modes de fonctionnement dynamiques optimisés. Alors que des modèles dynamiques qui prennent en compte les phénomènes simultanés de volatilisation, biodégradation et sorption sont presque inexistantes ou basés sur des paramètres globaux, comme la DCO (Maqueda et al., 2006).

Il est important de développer des modèles qui utilisent des variables propres à chaque molécule, comme les concentrations de chaque type de polluants dans les différentes phases (liquide, solide, gaz). Ce type de modèle permettra d'évaluer le comportement de chaque molécule en régime dynamique, et ainsi d'identifier les propriétés physicochimiques et les conditions opératoires qui jouent un rôle majeur.

A notre connaissance, il n'existe pas d'études concernant la modélisation dynamique du devenir des polluants organiques, ciblés dans cette thèse, au sein d'un procédé biologique séquencé. Il s'agira ensuite d'intégrer les mécanismes d'adsorption sur CAG et de biosorption sur la biomasse dans un modèle global de biodégradation/volatilisation/sorption ; et ainsi de développer un modèle prédictif du comportement de micropolluants organiques au sein d'un réacteur biologique hybride.

I.4 Effet de l'adsorption sur CAG dans un procédé biologique

Les généralités portant sur l'adsorption, phénomène très connu et employé depuis de nombreuses années, ainsi que celles portant sur les adsorbants, leurs propriétés et les facteurs influençant ce transfert sont décrites dans l'*Annexe 2*. Cette partie est une description du phénomène d'adsorption

des substances ciblées dans le cas particulier d'un ajout d'adsorbant dans un réacteur de type boue activée.

I.4.1 Adsorption des substances prioritaires sur CAG

Le charbon actif est aujourd'hui si on ne considère pas l'osmose inverse, la technique la plus efficace pour l'élimination de la micropollution organique des effluents industriels. Les cibles de choix seront les pesticides et tous les produits apparentés, les hydrocarbures (BTEX, HAPs), les solvants chlorés ainsi que les dérivés phénolés (Leglize et al., 2006; Ania et al., 2007a). Toutefois, l'adsorbabilité va dépendre de la nature chimique et du poids moléculaire des substances à éliminer, ainsi que des propriétés structurales (volume poreux, surface spécifique) et chimiques (concentration en groupes oxygénés, présence de minéraux à la surface) du charbon (Seredych and Gierak, 2004). La structure poreuse du CAG est constituée de différents types de pores, classés en fonction de leur dimension et dont les volumes poreux moyens et surfaces spécifiques moyennes sont indiquées dans le Tableau I-9.

Tableau I-9 : Caractéristiques des différents types de pores d'un CAG.

	Diamètre en Å°	Volume poreux (cm ³ /g)	Aire massique (m ² /g)
Macropores	>500	0,20 – 0,80	0,5 – 2
Mésopores	20-500	0,02	20 – 70
Micropores	< 20	0,1	600 – 1900

La distribution poreuse d'un charbon va régir l'adsorption des substances conformément à leurs tailles moléculaires. L'adsorption de molécules de petite taille sera d'autant plus favorisée que la dimension des pores se rapprochera de leur dimension (nombreux points de contact entre la molécule adsorbée et la surface interne de la porosité). D'un autre côté, des macromolécules (acides humiques et fulviques) pourront occuper les sites d'adsorption de la macro et la mésoporosité.

D'après Mason et al. (2000), les capacités d'adsorption des 6 hydrocarbures monoaromatiques (BTE,o-m-pX) sur le charbon actif sont inversement corrélées à la solubilité de chaque composant dans l'eau à 25°C (Figure I.9). Les substances peu solubles, à poids moléculaires élevés, ou ayant un caractère aromatique seront éliminées plus facilement.

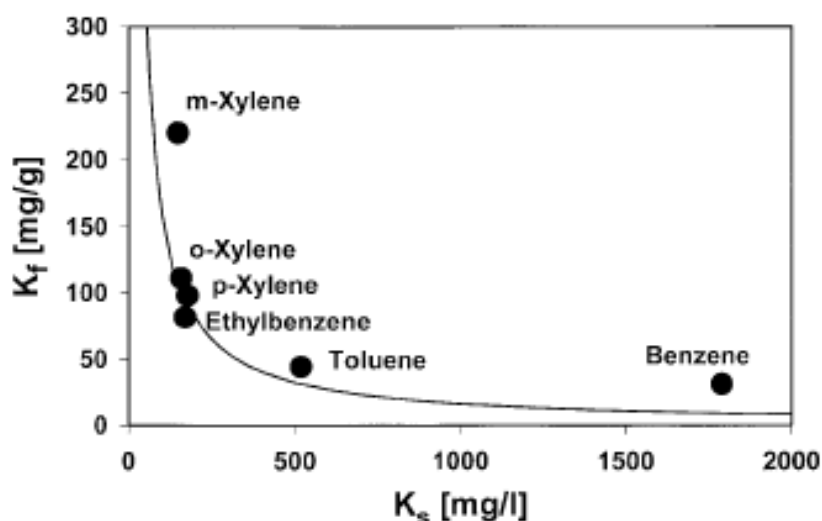


Figure I.9: Relation entre K_s (solubilité dans l'eau à 25°C) et K_f (constante d'adsorption de Freundlich) dérivée des isothermes d'adsorption de chaque polluant du groupe des BTEX sur du charbon actif (Mason et al., 2000).

L'adsorption sur charbon actif de la micropollution organique est tout de même moins étudiée dans la phase liquide que dans la phase gaze. Wibowo et al. (2007) ont étudié l'adsorption du toluène et du benzène sur du charbon actif modifié thermiquement ou chimiquement. Ils ont modélisé l'adsorption et étudié l'influence du pH. Leurs résultats indiquent que l'adsorption en phase aqueuse est gouvernée par des interactions dispersives. Les modèles de la littérature classiquement employés pour décrire les cinétiques (pseudo premier ordre, pseudo second ordre, etc.) et équilibres d'adsorption (Langmuir, Freundlich, etc.) ne permettent pas toujours d'identifier les mécanismes complexes qui interviennent dans le processus d'adsorption. La diffusion intraparticulaire joue un rôle important mais ne peut pas être considérée comme le seul phénomène limitant l'adsorption, c'est pourquoi un modèle d'adsorption de micropolluants dans un charbon microporeux doit également tenir compte des mécanismes de diffusion sur la surface externe, de diffusion dans et à la surface des pores et d'adsorption sur les sites actifs.

I.4.2 Adsorption compétitive due aux matières organiques présentes dans le bioréacteur

Dans les différentes applications du procédé d'adsorption, il est rare que l'effluent à traiter ne contienne qu'un seul composé à éliminer et le milieu dans lequel est ajouté l'adsorbant est souvent chargé de nombreuses molécules qui ont une influence sur les capacités globales d'adsorption. Cette compétition est attribuée soit à un encombrement stérique des grosses molécules qui empêchent les solutés de pénétrer dans la microporosité soit à une vraie compétition au niveau des sites d'adsorption.

I.4.2.1 Composition du milieu biologique dans le cas d'un procédé à cultures libres

La phase particulaire est composée de microorganismes agglomérés sous forme de floccs (0,1 à 10 mm). Ces floccs présentent une structure peu dense et hétérogène dont la cohésion est assurée par des liaisons de faibles énergies (de l'ordre de 6 kJ/mol) entre les ions et les exopolymères. Les éléments qui composent les exopolymères des boues peuvent avoir plusieurs origines (Dignac et al., 1998) :

- des composés apportés par les eaux résiduaires (Urbain et al., 1992) : cellulose, acides humiques ;
- des métabolites excrétés par les cellules bactériennes au cours de la croissance (protéines, polysaccharides et lipides) ;
- des composés intracellulaires libérés lors de la lyse cellulaire (Urbain et al., 1992).

Les Produits Microbiens Solubles (PMS) constituent pour certains traitements la majorité de la matière organique des effluents des procédés de traitement biologique (Chudoba et al., 1986; Noguera et al., 1994). Ils regroupent les acides humiques et fulviques, les polysaccharides, les protéines, les acides nucléiques, etc. La composition et la concentration en PMS sont fonction de plusieurs paramètres tels que les conditions environnementales, le substrat, les souches bactériennes, etc. ; et sont donc variables dans le temps. Les polysaccharides proviennent principalement de la paroi cellulaire et des couches extérieures des bactéries. Les protéines correspondent à des enzymes ou à du matériel intracellulaire alors que les substances humiques, considérées dans ce cas comme des EPS solubles, sont directement amenés par l'effluent d'entrée. La masse moléculaire des PMS, varie suivant le procédé biologique, le substrat utilisé et les conditions opératoires adoptées. La masse moléculaire des PMS trouvés dans les réacteurs biologiques s'échelonne généralement de 0,1 à plus de 100 kDa. Les PMS présents au sein des surnageants des boues sont généralement constitués de composés à haute masse moléculaire par rapport aux alimentations des procédés biologiques (< 0,5 kDa) (Barker and Stuckey, 1999). Toutefois, la distribution des masses moléculaires varie au moins de façon hebdomadaire, en fonction de la concentration en MES et de l'âge des boues (Jefferson, 2004). A titre d'exemple, les EPS peuvent représenter jusqu'à 60% de la fraction organique d'une boue, contre 20% pour les cellules microbiennes, mais il est important de noter que cette fraction est très variable. Ces matières organiques sont difficilement mesurables autrement que par des méthodes analytiques globales (COT, DCO, Oxydabilité au KMnO_4).

I.4.2.2 Compétition avec la Matière Organique Naturelle (MON) présente dans un bioréacteur

Les matières organiques naturelles (MON) sont connues comme étant des compétiteurs à l'adsorption de micropolluants organiques lors du traitement des eaux par adsorption. Le comportement du charbon vis-à-vis des substances cibles va être totalement modifié tant au niveau des cinétiques d'adsorption que des isothermes. Ce phénomène de compétition peut être attribué à quatre causes principales (Pelekani et al., 1999):

- Les différences entre les propriétés physico-chimiques des composés en compétition.
- La diminution de la surface spécifique disponible pour chacun des adsorbats.
- La formation de liaisons covalentes au niveau des fonctions de surface ce qui entraîne une irréversibilité de l'adsorption et qui bloque des sites actifs. Dans ce cas les courbes d'adsorption et de désorption ne se superposent pas.
- Un blocage de certains pores par des macromolécules qui viennent bloquer l'accès à certains sites situés dans la microporosité.

De très nombreux travaux ont été publiés ces vingt dernières années sur l'effet inhibiteur des MON sur l'adsorption de micropolluants organiques peu ou pas biodégradables, notamment avec les pesticides (atrazine), les PCBs ou certains COVs (toluène et benzène) (Scholz and Martin, 1997; Ghosh et al., 1999). Bourras (2001) rapporte des travaux de Sorial et al. (1994), qui ont montré que la présence des MO provoquait une diminution de la capacité maximale du charbon vis-à-vis du chloroforme, du chlorobenzène et du dibromochloropropane. Baudu et al. (2004) ont observé le même phénomène en étudiant l'adsorption en compétition de deux micropolluants organiques (diuron et atrazine) sur charbon actif. Cornelissen et Gustafsson (2006) ont également observé que l'efficacité d'adsorption en présence de matières en suspension pouvait être diminuée d'un facteur 6 par rapport à une adsorption sur du CAG brut en eau propre, ce qui confirme les observations de Servais et al. (1994) selon lesquelles la capacité d'adsorption des composés faiblement biodégradables sur un CAG était diminuée de 50% à 10% en présence de composés organiques dissous. D'après Li et al. (2002), les matières organiques naturelles comprendraient donc deux fractions fictives, appelées « strongly competitive » ou SC (fraction fortement adsorbable donc fortement compétitive) et « pores blocking » ou PB (fraction à haute masse moléculaire donc bloquant potentiellement les pores), chacune quantifiée en DCO. Pour la fraction SC, qui est la seule qui affecterait l'équilibre d'adsorption du micropolluant par effet compétiteur, la modélisation multi-solutés de type IAST (Ideal Adsorption Solution Theory) s'appliquerait, alors que la fraction PB aurait un impact

particulier et prépondérant sur la cinétique d'adsorption du micropolluant. La théorie cinétique HSDM (Homogeneous Solid Diffusion Model) serait alors applicable.

Dans le cas de compétition, les différences de solubilité des divers composés ont une influence certaine sur les capacités d'adsorption. Ainsi, les composés les moins solubles ont tendance à mieux s'adsorber que les autres, l'adsorption étant favorisée par le caractère hydrophobe de certains adsorbants, ces composés seront donc éliminés, alors que les macromolécules qui ne pénètrent pas dans la porosité ou les substances hydrophiles de faible poids moléculaire resteront en phase liquide. Ici le paramètre cible est un micropolluant spécifique avec une concentration égale ou inférieure au mg/L, il va se trouver en compétition avec l'ensemble des autres substances qui ont présentes à des teneurs 1000 à 10000 fois plus grandes.

Si les causes et les mécanismes de cette compétition font l'objet de considérations théoriques parfois différentes, les substances humiques et fulviques sont incriminées dans la très grande majorité des cas. En étant un peu plus précis, il semble que le rôle des acides fulviques soit plus important que celui des acides humiques (mêmes sites d'adsorption) et que le rapport des concentrations en micropolluants et matières organiques naturelles soit également à prendre en compte. Seules quelques expériences récentes faites avec des tissus de charbon actif montrent que la compétition est quasiment inexistante avec ces nouveaux matériaux.

Les résultats obtenus pour l'adsorption d'acides humiques (AH) et de dodécylsulfate de sodium (DSS) sur charbon actif en poudre (Dionisi et al., 2006), mettent en évidence une interaction de nature compétitive DSS/ AH, résultant à la fois :

- d'une compétition sur les mêmes sites d'adsorption, le DSS ayant une meilleure affinité pour le charbon actif en poudre,
- d'une compétition cinétique, la vitesse d'adsorption du DSS sur le charbon actif en poudre étant plus rapide que celle des AH, rendant ainsi les sites disponibles moins accessibles pour ces derniers (répulsion électrostatique et encombrement stérique).

Pour essayer de prédire cet effet de compétition et donc en final la durée de vie réelle du charbon actif, de nombreuses approches ont été tentées. Elles s'appuient soit sur un paramètre mesurable comme le COT, soit sur la détermination d'un composé fictif représentant la matière organique de l'eau et venant en compétition avec le composé cible. Les lois classiques d'équilibre décrivent l'adsorption lorsque le composé cible se trouve seul dans de l'eau qui ne contient aucune autre substance. Pour prendre en compte les compétitions, différentes théories ont vu le jour. Elles ont été d'abord élaborées pour modéliser la compétition entre des composés définis. Que cela soit la théorie de Freundlich étendue, de Langmuir multi-composés ou la théorie de la solution idéale adsorbée

(IAST), elles ne représentent correctement les expérimentations que si les composés en compétition ont des propriétés similaires ou appartiennent à une même famille chimique. Cette compétition peut se traduire pour les isothermes de Freundlich par une réduction du paramètre K_f , signifiant une compétition directe sur les sites et un blocage physique des pores (Figure I.10). Une variation de la valeur n peut s'interpréter par un changement de la distribution de l'énergie sur les sites.

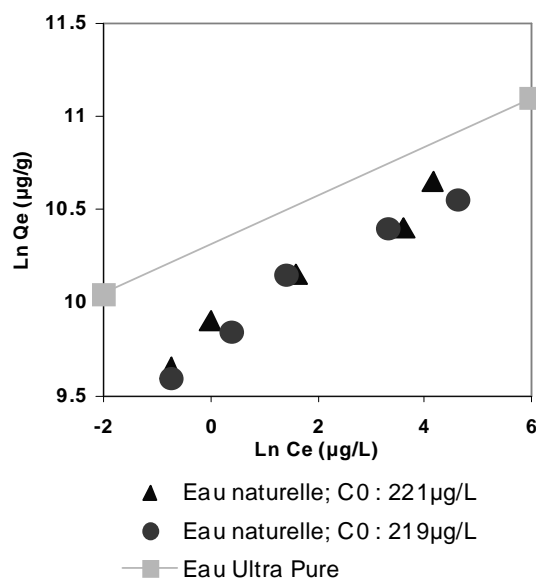


Figure I.10 : Points d'équilibre de l'atrazine sur CAG F 400 en Eau Ultra Pure et en présence de MON (Baup et al., 2002).

Monneyron (2002) propose de relier linéairement la capacité d'adsorption au volume microporeux dans le cas des phénols. La distribution de la porosité semble être un facteur déterminant pour la capacité d'adsorption des micropolluants. La taille des pores de l'adsorbant joue un rôle dans la compétitivité de l'adsorption, une sélection étant réalisée par l'encombrement stérique des molécules. Les composés de plus petite taille exercent un effet de compétition plus important que les composés de plus grande taille, car ils s'adsorbent plus facilement sur tous les sites actifs de l'adsorbant. Ils entrent alors en compétition avec tous les autres composés de la solution. Dans les charbons actifs microporeux, seuls les composés à très faible masse moléculaire sont adsorbés à travers la structure profonde de la particule. Les composés de même taille moléculaire entrent en compétition. Les composés de taille moléculaire plus importante sont adsorbés plus près de la surface externe du grain d'adsorbant. Le mécanisme de blocage des pores est moins important dans les charbons actifs mésoporeux, engendrant ainsi moins de compétitivité que pour des charbons microporeux (Pelekani et al., 1999).

I.4.3 Adsorption/désorption/biodégradation : La biorégénération

I.4.3.1 Généralités et Mécanismes

La régénération biologique ou biorégénération se définit comme le renouvellement des capacités d'adsorption d'un adsorbant sous l'action de microorganismes (de Jonge et al., 1996). La plupart des études menées sur la biorégénération ont été effectuées en lit fixe. L'étude de la régénération par voie biologique d'adsorbant en suspension n'a fait l'objet que de très peu d'études.

Le mécanisme de régénération proposé par Perroti et al. (1974) est contredit par Xiaojian et al. (1991) et par De Jonge et al. (1996). Ces premiers auteurs pensent que la biorégénération est due à l'action des exoenzymes diffusant à l'intérieur des pores, formant alors un produit qui se désorbe. Cependant Xiaojian et al. (1991) et De Jonge et al. (1996) ont montré que les exoenzymes excrétées par les bactéries ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur des pores car leur taille est trop importante (exoenzymes $> 100 \text{ \AA}$; micropores $< 20 \text{ \AA}$). Weber (1978) montre grâce à une analyse microscopique que la taille des microorganismes adsorbés est de $0,8 \text{ \mu m}$ pour les plus petits. La biorégénération est alors attribuée à la désorption et à l'assimilation du toxique par les bactéries. L'activité bactérienne conduit localement à une diminution de la concentration en substrat biodégradable dans la solution. Cette diminution de la concentration entraîne la désorption d'une certaine quantité de produit jusqu'à atteindre l'obtention d'un nouvel état d'équilibre. Si aucun paramètre ne limite le développement bactérien, la biodégradation du substrat ainsi libéré peut accélérer le processus de désorption des produits biodégradables (De Laat, 1985). Le charbon actif adsorbe une quantité relativement importante de toxique dans la phase aqueuse et régule sa concentration dans le milieu. L'adsorbant a alors un rôle de régulateur (Gaid, 1982; Ehrhardt and Rehm, 1989). Pour une efficacité optimale, la concentration en toxique dans la solution ne doit pas être trop importante afin d'assurer un gradient minimum favorable à la désorption.

Parallèlement à ces phénomènes de déplacement d'équilibre, l'hypothèse d'une action directe des bactéries sur le substrat adsorbé (dans les macropores) est également émise pour expliquer les processus de régénération (De Laat, 1985). Certains composés qui sont très difficilement biodégradables peuvent être adsorbés à la surface du charbon et par la suite dégradés par la biomasse attachée (Nishijima et al., 1992). Ce mécanisme, initialement présenté par Perroti et al. (1974) n'est pas contradictoire avec le mécanisme précédent, il est juste fonction de la taille des pores (Gaid, 1982). En effet, si le charbon actif contient des macropores dont la taille est supérieure ou égale à celle des bactéries, alors celles-ci pourront s'adsorber sur le charbon actif et dégrader directement les toxiques à l'intérieur des pores.

Durant le procédé, il est généralement possible de distinguer trois phases :

- l'adsorption du composé préférentiellement adsorbable. C'est la phase initiale du processus quand la vitesse d'adsorption est beaucoup plus rapide que la vitesse de biorégénération,
- l'établissement d'un équilibre primaire quand les vitesses d'adsorption et de biorégénération sont comparables,
- la biorégénération peut être plus rapide que la vitesse d'adsorption. Du fait de l'activité microbienne, il peut y avoir un gradient de concentration inverse, dû à la désorption et à la régénération de l'adsorbant.

Dans l'étude de Mason et al. (2000), des bactéries ont été introduites dans le milieu réactionnel contenant le charbon actif en poudre et les micropolluants. Ces bactéries provenaient d'un échantillon d'un mélange d'air dissous issu d'une unité de flottation et de boues activées venant d'une station de traitement d'eaux usées de raffinerie pétrolière. La concentration initiale en BTEX était de 50 mg/L. Les bactéries ont montré leur capacité à biorégénérer le charbon actif. Les sites d'adsorption du charbon actif étaient ainsi maintenus pour assurer un transfert continu des polluants vers le charbon actif à partir de la phase aqueuse. Cette étude a également montré que l'augmentation du nombre de bactéries en suspension n'avait pas d'influence sur le nombre de bactéries adsorbées à la surface du charbon actif. Dans le système étudié, les bactéries utilisées étaient capables de dégrader les quatre BTEX. Dans l'étude de Zhao et al (1999), les taux d'élimination du toluène dans un système GAC+Biofilm en lit fluidisé, était de 94% avec une charge organique de 1,1 kgDCO/m³.j et de 97% pour une charge de 1.8 kgDCO/m³.j. Abu-Salah et al. (1996) montrent que lors du traitement de trois toxiques différents (phénol, paranitrophénol et phénanthrène) par un procédé similaire, une concentration résiduelle de chacun de ces toxiques, résultant de l'équilibre d'adsorption, était toujours observée. Ce qui peut être un inconvénient majeur de ce type de procédé.

1.4.3.2 Mécanismes de croissance bactérienne sur support adsorbant

Trois étapes sont habituellement décrites pour la formation d'un film biologique à la surface d'un support immergé (De Laat, 1985):

- 1ère étape : adsorption physique des bactéries sur le support. Cette étape est relativement rapide, réversible et fait intervenir des forces de Van des Waals, de London, des interactions électrostatiques et stériques. L'adsorption des bactéries est un phénomène physique et peut être décrit par des isothermes d'adsorption.
- 2ème étape : la fixation irréversible de bactéries obtenue, en particulier, à l'aide des polysaccharides sécrétés et adsorbés. Cette étape est relativement lente car elle nécessite une biosynthèse des polysaccharides à partir des substances nutritives. Ces exopolymères qui

forment un réseau fibreux autour de la cellule bactérienne permettent aux bactéries de se fixer solidement à des supports solides et représentent une zone d'adsorption et d'échange pour la rétention de matières nutritives minérales et organiques.

- 3ème étape : la colonisation du support par croissance bactérienne et l'installation d'une microfaune plus variée.

I.4.3.3 Biocolmatage

L'étude d' Ehrhardt et Rehm (1989) a montré que les microorganismes ne pénètrent pas dans les mésopores (diamètre 2-50 nm) mais se fixent à l'entrée des macropores (diamètre >50 nm) ou à la surface externe du charbon actif avec formation d'un biofilm, limitant ainsi l'adsorption des toxiques (Abu-Salah et al., 1996). Gaid (1982) a montré que, même après un lavage intensif en régime turbulent du charbon actif, les microorganismes demeurent fixés au support.

Wallis (1982) observe également que la capacité de régénération du CAG diminue dans le temps, à cause du biocolmatage. Les bactéries adsorbées sur le grain limitent l'adsorption des composés en ajoutant une résistance au transfert de masse. L'utilisation de grains d'adsorbant plus fin (Dionisi et al., 2006) permet toutefois de réduire l'importance du transfert de masse intra-particulaire. La capacité résiduelle d'adsorption du toluène sur du CAG recouvert de biofilm a été évalué à long terme en lit fluidisé par Zhao et al (1999), les résultats indiquent que 70% des capacités originales d'adsorption sont maintenues après 2 mois, et qu'elles chutent à environ 50% après 6 mois d'usage. Mais ils n'ont pas trouvé de lien entre l'épaisseur du biofilm et la perte des capacités d'adsorption du CAG.

Cette perte de capacité d'adsorption est le plus souvent reliée au colmatage des pores de l'adsorbant par les produits issus de la biodégradation. Olmstead et al (1991) ont ainsi montrés que l'activité microbienne entraînait un relargage de PMS, qui sont les responsables de la majorité des pertes de capacité d'adsorption. Ces PMS semblent s'adsorber de façon quasiment irréversible, et serait à l'origine du non-recouvrement des capacités originales d'adsorption. L'étude de Zhao et al (1999) précise que ces pertes de capacité d'adsorption ne sont pas mesurables après 48h de contact entre la biomasse et le GAC, ce qui indique que le temps de contact à partir duquel l'effet négatif de la biomasse sur les capacités d'adsorption est significatif, et est supérieur à 2 jours.

I.4.3.4 Paramètres influençant la biorégénération

De nombreux auteurs ont montré qu'un procédé couplant adsorption et biodégradation, tel que le BAC, était plus efficace en termes de rendement d'élimination que l'adsorption ou la biodégradation seules. Ce fait a été attribué à la synergie qui existait entre ces deux mécanismes. Sirotkin et al. (2001) soulignent l'importance du couplage adsorption et biodégradation à travers la constatation que les

substances facilement adsorbables sont difficilement biodégradables et inversement. La biorégénération du charbon actif peut être rapide dans le cas de molécules facilement biodégradables et plus lente dans le cas de molécules plus difficilement biodégradables (ex : PNP). De Laat (1985) observe des régénérations de l'ordre de 60 % à 90 % sur des lits de charbon actif. De Jonge et al. (1996) montrent qu'il peut y avoir une variation de la biorégénération de 15 à 85 %, en fonction du soluté et de l'adsorbant. Wallis et al. (1982) obtiennent un taux de régénération biologique de 80%, limité par la croissance des microorganismes.

La biorégénération dépend de plusieurs facteurs : pH, concentration en oxygène et température. L'avantage de pratiquer la biorégénération dans un système biologique en suspension, est de profiter d'un fort transfert et apport d'oxygène, qui empêche la limitation de l'activité bactérienne. En fait, la vitesse de biorégénération est influencée par la vitesse de dégradation du substrat, et/ou par sa vitesse de désorption (l'une des étapes pouvant être limitante et pas l'autre). La vitesse de biodégradation du substrat permet sa désorption du fait de l'abaissement de sa concentration dans la phase liquide (équilibre dynamique adsorption-désorption). L'adsorbabilité du substrat et sa vitesse de diffusion à l'intérieur de la particule de charbon actif interviennent sur la quantité de substrat qui peut être désorbée ainsi que sur la vitesse de désorption (Liang et al., 2007). Si le substrat est adsorbé de manière irréversible, la biorégénération n'aura pas lieu. La principale explication de ce phénomène est la présence de liaison à haute énergie entre le composé et l'adsorbant, principalement des liaisons covalentes (chimisorption).

Dans le cas de système où le CAP est ajouté en continu et purgé avec les boues, Wallis et Bolton (1982) ont montré qu'une augmentation du temps de contact entre charbon actif et microorganismes engendrait une baisse du taux de régénération. Un des paramètres clé pour déterminer la quantité d'adsorbant à ajouter dans ce type de système est l'âge de boue. L'équation ci-dessous (Metcalf and Eddy, 2003) illustre l'influence du temps de rétention de solides et du temps de séjour hydraulique sur la concentration en CAG et sur la concentration en biomasse sur le CAG.

$$X_p = \frac{X_i \cdot SRT}{HRT} \quad \text{Équation I.5}$$

Avec X_p , la concentration en MES sur le support (mg/L) ; X_i , la concentration en charbon actif ajouté (mg/L) ; SRT, le temps de séjour des solides (j) et HRT le temps de séjour des liquides (j). Augmenter l'âge de boue permet d'améliorer l'efficacité d'élimination du composé organique par unité de masse d'adsorbant.

Certaines études ont porté sur la modélisation de ce phénomène avec du GAC (Badriyha et al., 2003; Liang et al., 2007) mais elles ne permettent pas de répondre aux questions suivantes : Quel est le rôle de chaque compartiment poreux dans le phénomène de biorégénération ? Peut-on utiliser des constantes biocinétiques identiques pour modéliser la biodégradation des substances en milieu libre et après adsorption lors de la biorégénération ? Peut-on modéliser le système en considérant que la concentration vue par les micro-organismes est uniquement celle du liquide (soit celle qui est en équilibre avec la phase adsorbée) ?

I.5 Conclusion de la synthèse bibliographique et objectifs de la thèse

L'un des objectifs de ces recherches est de trouver des stratégies pour améliorer la biodégradation des substances prioritaires et de minimiser leurs transferts vers la phase gaz (volatilisation des molécules légères : BTEX) et vers la phase solide (sorption sur la biomasse des molécules les plus hydrophobes, sans biodégradation : HAPs). L'une des solutions envisagées dans le projet HYBIOX (ANR PRECCOD) est l'ajout d'adsorbant dans un bioréacteur, afin de fixer les molécules les plus volatiles, d'augmenter le temps de contact entre les polluants difficilement biodégradables et la biomasse et favoriser leur assimilation par les microorganismes. De la même façon, les composés les plus hydrophobes pourraient s'adsorber à la surface du biofilm (formé sur la particule adsorbante) et ainsi augmenter leur temps de séjour et éventuellement leur biodégradation.

La mise en place d'un tel procédé hybride doit être précédée d'une phase d'évaluation et de modélisation des transferts de matière des molécules ciblées au sein d'un réacteur biologique aéré. Les bilans matière doivent être effectués afin d'évaluer la compétition entre transferts physico-chimiques et dégradation biologique. Puis une modélisation dynamique sera proposée, afin de prédire l'importance des différents transferts (volatilisation/biodégradation/sorption) en fonction des conditions opératoires.

L'adsorption des substances prioritaires a été souvent étudiée, mais la plupart des études concernent le traitement des effluents gazeux et peu s'intéressent aux effluents liquides. Il apparaît que peu d'études décrivent précisément les cinétiques et les mécanismes d'adsorption qui sont en jeu. Il existe un manque de connaissance sur les mécanismes qui régissent l'adsorption en phase liquide de composés volatils comme les BTEX. Les cinétiques d'adsorption sont principalement corrélées à des modèles issus de solutions analytiques d'équations simplifiées ne caractérisant pas précisément

l'adsorption sur charbon actif. De plus, l'adsorption de ces composés à de très faibles concentrations (ces composés sont présents dans les effluents industriels à des concentrations proches entre le $\mu\text{g/L}$ et le mg/L) est très peu caractérisée. Un des objectifs de l'étude sera d'évaluer le plus précisément possible l'adsorption des composés ciblés sur du charbon actif en grain en prenant en compte les différents mécanismes physiques ayant lieu et les étapes limitantes qui régissent les cinétiques.

L'étude bibliographique montre que la présence du milieu biologique permet de régénérer l'adsorbant, mais le développement de la biomasse peut limiter l'adsorption (colonisation, relargage de PMS). Les mécanismes de biorégénération ne sont pas complètement identifiés et il existe un manque d'informations disponibles sur l'effet de l'ajout de CAG sur les transferts de substances prioritaires dans un bioréacteur. Le choix des conditions d'adsorption semble être l'un des points clés. Les interactions adsorption/milieu biologique posent encore des questions. Quelles caractéristiques poreuses (microporeux ou macroporeux) doit offrir l'adsorbant pour permettre une adsorption et une dégradation optimales ? Cette caractéristique de biorégénération des particules est nécessaire pour le dimensionnement. Dans le cas de la dégradation d'un composé inhibiteur, quel est l'impact d'un toxique sur la biologie en milieu adsorbé ? La présence de toxique ne va-t-elle pas limiter le développement bactérien autour des adsorbants ?

Chapitre II : Matériel et méthodes

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différents protocoles, les méthodes de caractérisation et les pilotes utilisés au cours de ce travail de thèse.

Dans une première partie, les techniques de détection et de quantification des substances prioritaires dans les phases liquide et solide seront présentées. Les protocoles de détermination des cinétiques et des équilibres d'adsorption seront présentés en deuxième partie. Enfin, les troisièmes et quatrièmes parties exposent les conditions opératoires et les techniques de caractérisation des réacteurs biologiques, suivis à l'échelle laboratoire; ainsi que les techniques respirométriques utilisées.

II.1 Détection et quantification des substances prioritaires

Les techniques présentées ci-dessous ont été développées au sein de notre laboratoire, pour l'analyse des composés dont les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau I.1 du *Chapitre I*.

Les techniques standards d'échantillonnage, de conservation, de manipulation et d'analyse des composés monoaromatiques dans les eaux contaminées définissent quelques règles qui ont été la base des techniques analytiques mises en place (Kuran and Sojak 1996, USEPA Standard Method, 8260B ; USEPA, 1997 ; Environment Canada, 2005):

- Les contenants utilisés sont en verre ambré et fermé par un bouchon recouvert de Teflon ®, aucun espace de tête n'est conservé.
- Tous les échantillons sont collectés en duplicat ou en triplicat, conservés à 4°C, et analysés dans les 24h (si aucun conservateur n'est ajouté).
- La filtration des échantillons est proscrite.
- Du sodium azide (NaN_3 , 1 g/L) est utilisé comme inhibiteur d'activité biologique et conservateur.
- De l'acide chlorhydrique (1 mol/L) est utilisé comme conservateur en abaissant le pH à 2.

La mesure des concentrations en substances prioritaires est réalisée grâce à un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse. Les différents solvants, réactifs et étalons internes utilisés sont présentés ici, ainsi qu'un descriptif rapide de la méthode d'échantillonnage et des appareillages utilisés.

II.1.1 Verrerie-Matériel de laboratoire

Tout le matériel utilisé (verreries, pinces, pipettes, etc.) est préalablement décontaminé avec le ou les solvants appropriés (eau ultra-pure, dichlorométhane, méthanol). Afin de minimiser les pertes par adsorption sur les différents matériaux mis en contact avec les molécules cibles, le matériel utilisé est

composé, ou recouvert, d'un des matériaux suivants : verre, inox ou Téflon®. Toute la verrerie utilisée pour conserver les échantillons et les extraits de HAPs est ambrée ou enveloppée avec du papier d'aluminium, afin de minimiser les pertes par photodégradation.

Après un rinçage à l'acétone, les récipients sont lavés à l'acide (HCl, 1 mol/L) puis à la soude (NaOH, 1 mol/L) et enfin au détergent, avant d'être abondamment rincés à l'eau du réseau, puis à l'eau ultrapure. Enfin, le matériel est placé dans un four à 105°C pendant 24h pour être séché. Il est ensuite protégé de toute pollution, en étant recouvert d'une feuille d'aluminium pendant le refroidissement et en le fermant avant son rangement.

II.1.2 Solvants et réactifs

Tous les solvants utilisés sont de qualité ultra pure ou analyse :

- Eau ultrapure (Qualité MiliQ).
- Naphthalène (99,7%), Acénaphthène (99,9%), Acénaphthylène (99,9%), Phénanthrène (97,9%), Anthracène (99,8%), Fluoranthène (98,2%), Benzo(a)pyrène (99,4%), Benzène (99,9%), Toluène (99,9%), Ethylbenzène (99,9%), p-Xylène (99,9%), 2,4-Dichlorophénol (99,7%) et 2,4-Diméthylphénol (99,2%).
- Dichlorométhane, CH₂Cl₂.
- Solution de KCl saturée (300 g de KCl dans 1 L d'eau ultra pure).
- Méthanol (CH₃OH) comme agent de solubilisation des BTEX et HAPs pour assurer une répartition rapide et uniforme des composés dans l'eau (avec un maximum de 1mg d'agent de solubilisation pour 1L d'eau, afin d'éviter des interférences avec l'équilibre de répartition).
- Une substance étalon (pas de co-élution, rétention proche des composés, aire d'intensité proche de celle des composés à doser, réponse dans la zone de linéarité du détecteur) est choisie pour chaque composé. Les étalons internes utilisés (HAPs deutérés pour PHE, ANT, FLUO et 1,3,5-Triméthylbenzène pour BTEX, NAP, ACE, ACY) sont fournis dans des ampoules de 1 mL (SUPELCO).
 - 1,3,5-Triméthylbenzène (5000 ppm dans du dichlorométhane).
 - Phénanthrène-d10 (2000 ppm dans du méthanol).

II.1.3 Appareillage

- Chromatographe en phase gazeuse 3900 (VARIAN®) muni d'un contrôleur de pression électronique couplé à un échantillonneur automatique qui utilise la technique « Head Space ». Le QHSS40 (QUMA HEAD SPACE SAMPLER) a une capacité de 40 flacons de 20 mL. Il est

composé d'un four dont la capacité est de 6 flacons, une vanne 6 voies et une boucle d'injection de 1 mL.

- « Vials » ou Flacons de 20 mL avec septum en PTFE et capsule à sertir ou à visser.
- Injecteur split/splitless (1177)
- Gaz vecteur : Hélium (pureté : 99,999%).
- Colonne chromatographique capillaire (fusedsilica VARIAN®) d'une longueur de 30 m et d'un diamètre interne de 0,25 mm, de type VF-5MS (5% phényle 95% diméthylpolysiloxane – 100% greffée) dont la phase a une épaisseur de 0,25 µm.
- Spectromètre de masse Saturn 2100 T (VARIAN®) de type « Ion Trap » permettant l'impact électronique et fonctionnant dans le mode d'acquisition « Full Scan » ou « Selection Ion Storage ».
- Logiciel permettant l'acquisition et le traitement des données provenant de l'instrument (Saturn GC/MS Workstation version 6.2).
- Balance de précision dont la sensibilité est de 0.01 mg.
- Centrifugeuse pour fioles en Téflon® (50 ou 100 mL).
- Extracteur SOXTEC AVANTI 2050 (FOSS Tecator®) pour l'extraction solide/liquide avec 6 cartouches d'extraction.

II.1.4 Echantillonnage

Les échantillons prélevés dans les bioréacteurs comportent une phase particulaire et une phase liquide. Ces deux phases sont séparées par centrifugation (4000 g, 20 min) dans des contenants en Téflon®.

Les échantillons ont suivis les règles de stockage suivantes :

- Solides : maximum 6 mois à 4°C et indéfiniment à -20°C.
- Liquides organiques (extraits) : maximum 72h à 4°C .
- Eaux : maximum 24h à 4°C (sans ajout de conservateur).

II.1.5 Protocoles analytiques

L'analyse bibliographique des normes et méthodes de dosage de ces substances prioritaires dans des eaux usées et dans les solides a permis de mettre en place un protocole analytique basé sur le principe général suivant, et résumé dans le Tableau II-1.

Du fait des faibles concentrations des molécules cibles dans les effluents à traiter, une étape de pré-concentration est nécessaire : les composés recherchés sont extraits de la matrice (eau ou solide), soit par un solvant approprié (Soxtec®) soit par une technique d'extraction sans solvants (ex: « Head Space » ou SPME). L'extrait obtenu est concentré puis analysé par chromatographie couplée avec un spectromètre de masse.

Tableau II-1 : Techniques d'extraction et d'analyse mises en jeu pour la quantification des substances prioritaires.

	Echantillon solide	Echantillon liquide
BTEX	HS/GC-MS	
HAP	Automated Soxhlet Extraction= Soxtec Extraction (Extraction S/L par DCM) + GC/MS	Extraction SPME + GC/MS

Les analyses de BTEX effectuées sur la fraction solide (flocs ou CAG) par la technique HS-GC-MS ne sont pas présentées dans ce manuscrit.

II.1.5.1 Détection et quantification des composés volatils (BTEX et HAPs légers : NAP, ACE, ACY)

La technique d'extraction retenue ici est la technique dite « Head Space », une méthode reconnue comme rapide, qui ne nécessite pas de solvants et qui peut être automatisée. Afin d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppb, l'échantillon est prétraité par un ajout de sel (solution saturée de KCl à 50% en volume). En effet, la force ionique de la solution après ajout de sel déplace la répartition d'équilibre des BTEX davantage vers la phase gazeuse, et permet une amélioration significative de la sensibilité de l'analyse. Un volume de 5 mL d'échantillon de surnageant issu de la centrifugation est prélevé et ajouté à un volume de 5 mL de solution de KCl inoculée au préalable par la quantité d'étalon interne nécessaire (TMB ou HAPs déteuré). L'échantillon de 10 mL est placé dans un flacon à septum de 20 mL avec un espace de tête fermé par une capsule recouverte de Téflon®. Il est nécessaire de faire systématiquement un témoin avec de l'eau. Pour obtenir des conditions constantes d'analyse d'espace de tête, les quantités de sel ajoutées et les volumes des échantillons et des blancs sont toujours identiques et pesées sur une balance de précision (10^{-4} g).

La détermination des concentrations de composés organiques volatils ciblés s'effectue en deux étapes :

- Une première étape d'extraction, dite « Head Space » au cours de laquelle les composés de l'échantillon aqueux ou solide sont transférés vers la phase gaz de l'injecteur en tête de colonne (Safarova et al. 2004, Ketola et al. 1996). Le chauffage de l'échantillon permet l'établissement d'un équilibre thermodynamique (en 20 min, sous agitation, à 80°C) entre la phase dissoute et l'espace de tête gazeux situé au dessus de l'échantillon. Le flacon d'échantillon est ensuite pressurisé et mis à l'équilibre sous un flux de gaz vecteur (Hélium). La pressurisation du flacon assure le remplissage d'une boucle de 1 mL qui est chauffée à 89°C (Figure II.1).

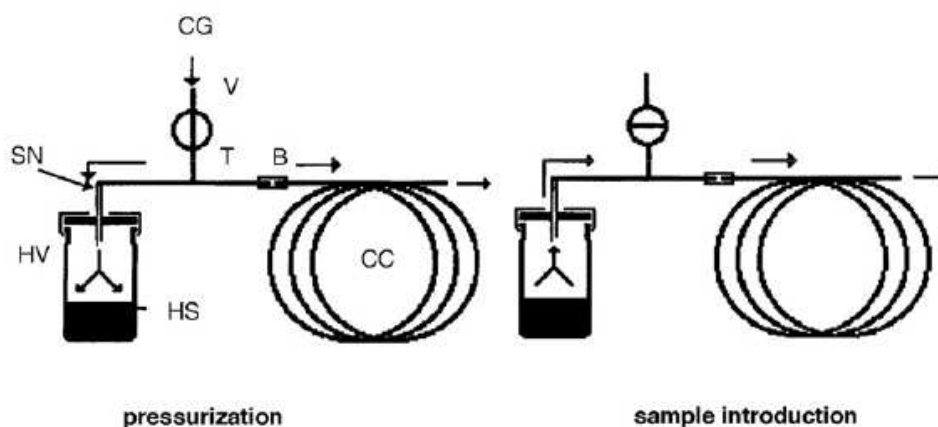


Figure II.1: Schéma de principe d'un système "espace de tête".

- Une aliquote de 1 mL est ensuite conduite par une ligne de transfert (90°C) vers le port d'injection d'un chromatographe gazeux (GC). La température du chromatographe en phase gazeuse est programmée afin de séparer les différents composés (BTX), qui par la suite, sont détectés avec un spectromètre de masse [NF ISO 11423-1]. Le système de détection utilisé est un détecteur de masse (MS) de type « Ion trap » fonctionnant dans le mode balayage des ions de 35 à 160 uma (Full SCAN). L'injecteur est maintenu à une température de 250°C, 1 mL est injecté en mode split, avec un ratio 1:15 (pour des mesures de concentrations inférieures à 100 ppb, l'injection est réalisée en mode splitless). La colonne est parcourue par un flux d'hélium de 1,2 mL/min, la température du four est programmée pour monter progressivement de 40°C à 260°C en 30 minutes.

II.1.5.2 Détection et quantification des HAPs lourds

La méthode mise en place au LISBP-INSA a été développée pour permettre l'identification et la quantification des 7 HAPs ciblés par le projet, dans les deux matrices suivantes : matières solides (sols, sédiments, boues, charbon actif) et matières liquides aqueuses (eaux, rejets liquides).

Phase liquide

L'US EPA (US Environment Protection Agency) propose une méthode d'analyse de ces composés dans les eaux usées, méthode reprise dans les Standards Methods. Les autres méthodes officielles d'analyse des HAPs se rapportent soit aux eaux peu chargées, soit aux matrices solides (boues ou sols). La norme française NF T 90-115 concerne le dosage de 6 HAPs dans les eaux destinées à la consommation humaine et les eaux de surface. Samara et al. (1995) indique que la plupart des procédures analytiques décrites dans la littérature ne s'applique qu'à des solutions étalons ou à des échantillons relativement propres. Ils décrivent une méthode applicable à l'analyse des eaux brutes non filtrées.

Le dosage des HAPs en phase liquide est réalisé par GC/MS après une micro-extraction par la technique SPME (Solid Phase Micro Extraction, (Arthur, 1990)). Le principe consiste à introduire une fibre de silice fonctionnalisée dans la phase liquide de l'échantillon. La différence d'hydrophobicité entre la fibre et la phase liquide va ainsi favoriser le transfert des polluants présents de la phase liquide vers la phase solide. Dans un deuxième temps, la fibre est désorbée thermiquement dans l'injecteur du chromatographe. Le processus analytique est ensuite identique à celui de la méthode « headspace ». Les cinétiques d'adsorption/désorption, gouvernées par le coefficient de partage milieu hydrophobe/milieu hydrophile, étant délicates à maîtriser, il y a lieu à chaque modification des conditions de mise en œuvre (changement de matrice de l'échantillon, par exemple) de bien optimiser ces paramètres. Des essais ont notamment été réalisés pour définir le temps de contact optimum, l'importance de l'agitation, et l'effet de la matrice (données non fournies).

10 mL d'échantillons contenant un étalon interne (HAPs deutérés à 20 ppb) sont mis en contact pendant 1 h avec une fibre SPME de poly-diméthyl-siloxane (épaisseur=7 µm) montée sur seringue en milieu agité et à température constante. L'injection est réalisée à 250°C. La seringue est laissée 10 minutes lors de l'injection pour la désorption. Puis elle sera régénérée à 350°C pendant 1 heure entre deux utilisations. Le four est programmé en température entre 40°C et 260°C, durant 28 minutes, pour le dosage des composés suivants : phénanthrène, anthracène, fluoranthène, benzo[a]pyrène.

Phases solides (boues, floes) :

Des études récentes font part des techniques à mettre en place pour évaluer la biodisponibilité des HAPs dans des procédés type boue activées (Reid et al., 2000). Les échantillons solides seront plus faciles à homogénéiser et à extraire s'ils sont dépourvus d'eau. Ce retrait d'eau est important lorsqu'une extraction par un solvant est prévue car la présence d'eau empêche certains solvants de bien pénétrer dans l'échantillon. Or, le séchage thermique entraîne de nombreuses pertes par évaporation (Law et al, 1994). C'est pourquoi tous les échantillons solides ont été lyophilisés. La lyophilisation permet d'extraire l'eau par sublimation. Dans une coupelle en aluminium, nous récupérerons le culot issu de la centrifugation d'environ 100 mL de boue (on déterminera la masse de solide par une mesure parallèle des MES), l'échantillon est congelé à -80°C , et lyophilisé par raccordement à une chambre sous vide pendant 24 h jusqu'à l'obtention d'un matériel dépourvu d'eau.



Figure II.2 : SOXTEC au cours de l'étape « boiling ».

L'extraction solide-liquide est réalisée dans un système SOXTEC HT2 TECATOR (FOSS) (Figure II.2). La technique employée est une version automatisée de la technique classique du Soxhlet (Méthode EPA 3541), elle permet de réduire considérablement la durée de l'étape d'extraction (2-3 h au lieu de 24h avec la méthode Soxhlet) en permettant un contact direct entre l'échantillon et le solvant à la température d'ébullition du solvant.

- L'échantillon solide (entre 0,2 et 1 g de matière sèche) auquel on a ajouté la quantité nécessaire d'étalon d'extraction est tout d'abord placé dans une cartouche d'extraction pré-décontaminée de 80 mm de longueur et 33 mm de diamètre et recouvert de laine de verre.
- Dans une première étape (boiling), la cartouche baigne dans le solvant d'extraction en ébullition (100 mL de dichlorométhane à 140°C) (Figure II.3).
- Dans une seconde étape (rinsing), la cartouche est placée au-dessus du solvant et ce sont les vapeurs recondensées du solvant propre qui la traversent de façon à effectuer un rinçage.
- Les deux étapes suivantes sont la récupération du solvant (solvent recovery) et le pré-séchage (pre-drying): au cours desquelles on récupère le solvant et on commence l'étape de séchage de l'extrait, pour obtenir un volume final de 1 à 2 mL (afin de minimiser les pertes par évaporation, ces deux dernières étapes n'ont été effectuées que dans les cas où la concentration de l'extrait était inférieure aux limites de quantification, soit environ 1ppb).

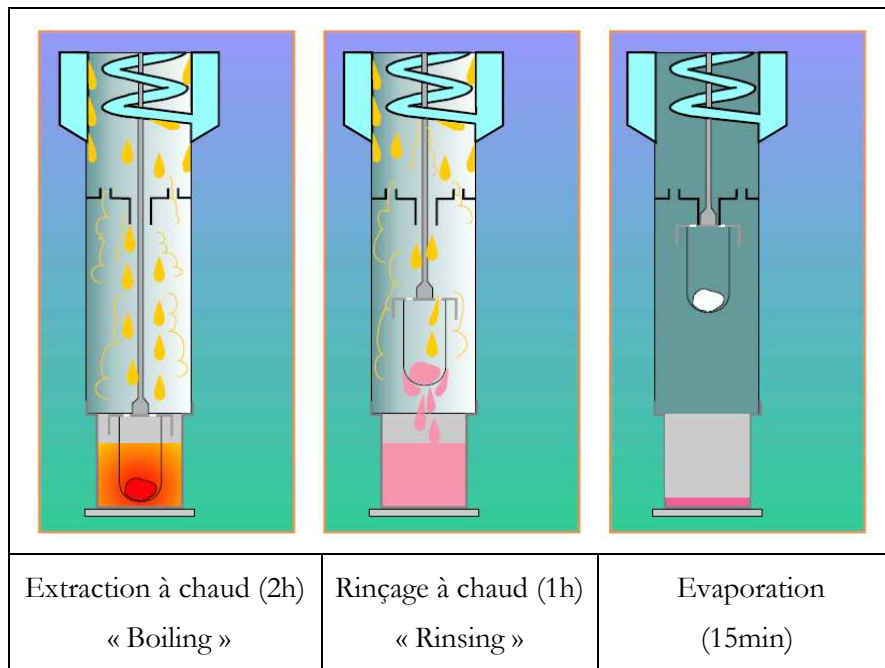


Figure II.3 : Schéma de principe des 3 étapes principales de l'extraction SOXTEC.

La séquence dure au total 3h30, soit 2h d'extraction, 1h de rinçage, 15 minutes de récupération du solvant et 15 minutes de séchage. Le dichlorométhane s'est avéré le solvant le plus adapté à l'extraction des HAPs contenus dans les eaux usées. La récupération des HAPs n'est toutefois pas totale. Le naphthalène en particulier, qui est le plus volatil, n'est récupéré qu'à 40% environ. Les HAPs plus lourds (PHE, ANT, FLUO) sont retrouvés à plus de 80%. Pour juger l'efficacité de l'extraction, une solution étalon des 6 HAPs a été introduite dans la coupelle d'aluminium sur un morceau de laine de verre et lyophilisée et extraite dans les mêmes conditions qu'un échantillon. Cette expérience a été renouvelée avec différentes quantités de HAPs dans l'extrait (1,5 et 7 mg HAPs/L DCM). Les

rendements de l'étape combinée : lyophilisation-extraction ont été obtenus pour les 6 HAPs, ils sont satisfaisants pour les 3 HAPs les plus lourds, soient environ 71%, 68% et 89% pour PHE, ANT et FLUO respectivement (Figure II.4).

Par contre, les résultats indiquent que l'étape d'extraction entraîne des pertes élevées pour les HAPs les plus volatils, à savoir : 42%, 44% et 55% pour NAP, ACY, ACE respectivement. C'est pourquoi, nous avons décidé de les analyser par la même technique que pour les BTEX, à savoir l'HS-GC-MS.

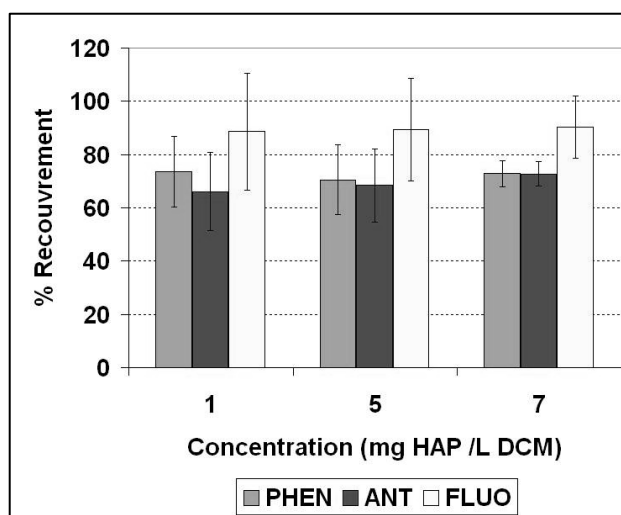


Figure II.4 : Recouvrements de 3 molécules hydrophobes (PHE, ANT, FLUO) après les étapes de lyophilisation et d'extraction SOXTEC pour 3 concentrations différentes.

II.1.5.3 Détermination des concentrations

L'identification des composés a lieu individuellement en comparant leurs temps de rétention dans l'échantillon et celui correspondant sur le chromatogramme de la solution d'étalonnage (Figure II.5). Afin d'assurer une identification précise, il convient que les temps de rétention ne diffèrent pas d'une analyse à l'autre dans une série d'analyses de $\pm 0,02$ min.

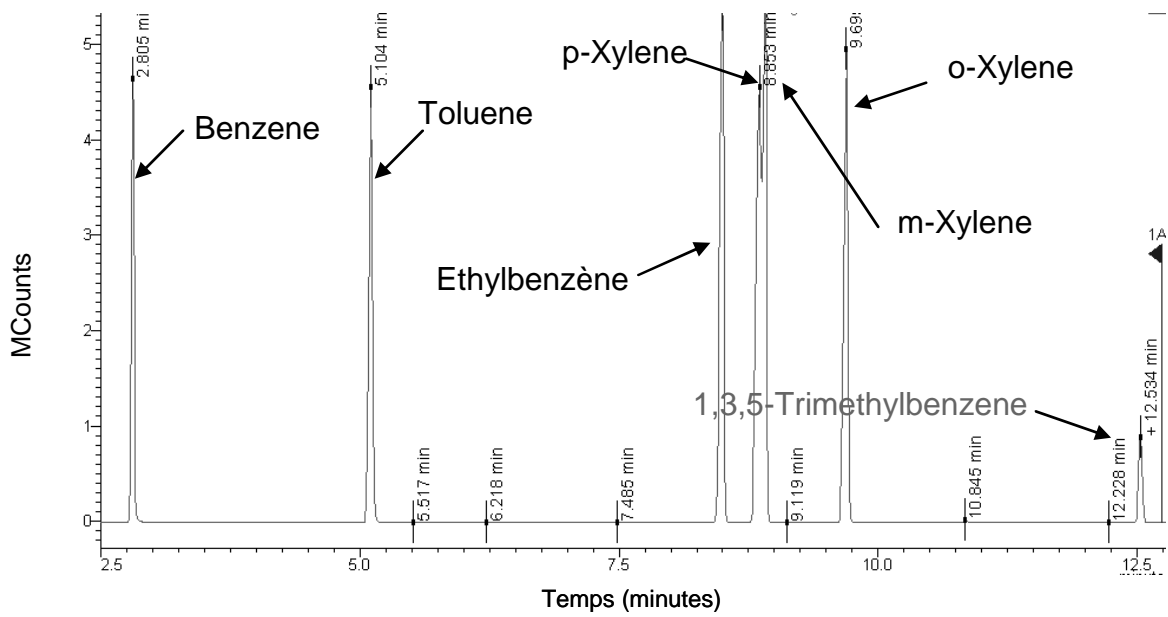


Figure II.5: Exemple de chromatogramme, obtenu après analyse d'une solution étalon de benzène, toluène, éthylbenzène, xylène (o,m,p) [10 ppm] + 1,3,5-triméthylbenzène [1 ppm] dans de l'eau ultrapure (MiliQ) qui contient du KCl (50%, w/v).

L'étalonnage a été renouvelé régulièrement et consiste à analyser des solutions étalons de BTEX contenant un étalon interne (1,3,5-triméthylbenzène) en commençant par la gamme de concentration la plus faible (Figure II.6). Le principe de ce dosage est basé sur le rapport du signal du produit sur celui de l'étalon en calculant le coefficient de réponse relatif. Les courbes de calibration obtenues sont du type rapport des concentrations en fonction du rapport des aires des pics (Figure II.6), et connaissant la concentration en étalon interne de notre échantillon, il est possible de déterminer la concentration en composé que l'on souhaite quantifier. La fonction d'étalonnage linéaire du toluène est du type :

$$\frac{[\text{Toluène}]}{[\text{TMB}]} = 2.0516 * \frac{A_{\text{Toluène}}}{A_{\text{TMB}}} \quad \text{Équation II.1}$$

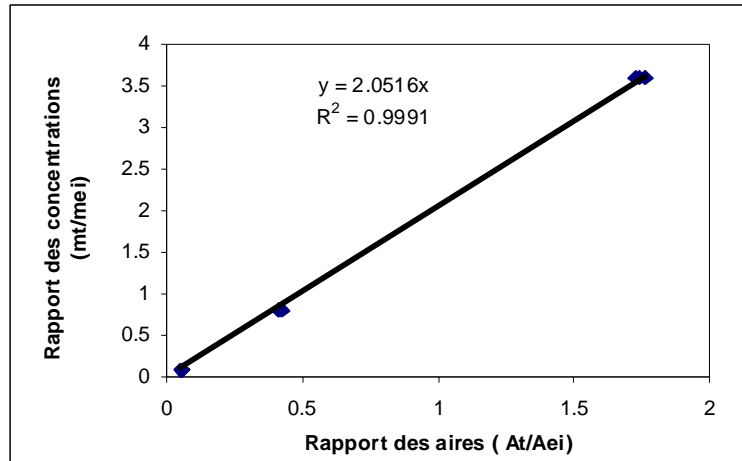


Figure II.6: Courbe d'étalonnage du Toluène dans l'eau + KCl (50%, w/v), pour la gamme de faibles concentrations (1 à 45 ppb), avec 1,3,5-Triméthylbenzène comme étalon interne, à la concentration de 12,5ppb par la technique d'HS-GC-MS.

En ce qui concerne les molécules hydrophobes, le résultat obtenu est rapporté et corrigé en fonction de la récupération de l'étalon de recouvrement associé au HAPs (efficacité d'extraction).

II.1.5.4 Erreurs et incertitudes

Avant chaque série d'analyses, un blanc (eau ultra pure, KCl et TMB) est passé afin de déterminer la concentration en analytes présents dans les différents constituants du GC-MS (injecteur, colonne, ligne de transfert). Cette quantité est, par la suite, ôtée des valeurs d'analyse obtenues pour les autres échantillons. L'étalonnage, quant à lui, est vérifié régulièrement ou dès que l'appareillage subit une modification.

II.1.5.5 Interférences

Parallèlement au prélèvement de l'échantillon, on prélève un blanc d'air constitué d'une fiole d'espace de tête remplie avec l'air présent à l'endroit de l'échantillonnage et un blanc de réactif en utilisant de l'eau ultra-pure. Les interférences peuvent être causées par des contaminants co-extraits contenus dans l'échantillon, les solvants, les réactifs et la verrerie. Les interférences causées par une contamination peuvent survenir lorsqu'un échantillon qui contient une faible concentration de HAPs est dosé immédiatement après un échantillon dont la concentration en HAPs est plus élevée.

II.1.5.6 Critères d'acceptabilité - Eléments de contrôle

- Duplicat : tous les échantillons sont dupliqués au minimum, les résultats sont éliminés si un écart est supérieur à 35% entre 2 valeurs.
- Etalon contrôle : le résultat doit être à $\pm 10\%$ de la valeur attendue.
- Blanc : lorsqu'il y a un résultat positif pour un des composés, il est soustrait du résultat des échantillons.
- Etalon d'extraction : le pourcentage de récupération doit être de $100\% \pm 30\%$. (2 composés sur 3 peuvent être acceptables).
- Solution étalon : un écart supérieur à 25% entre les valeurs de 2 solutions étalons préparées de façon identique est jugé inacceptable
- Limites :
 - Quantification (LQ) : limite définie comme la quantité de substance telle que le rapport du signal du détecteur au bruit de fond soit égal à 10.
 - Détection (LD) : limite définie comme la quantité de substance telle que le rapport du signal du détecteur au bruit de fond soit égal à 3.

Reproductibilité :

Chaque injection d'échantillon est répliquée au minimum 3 fois, afin de déterminer le critère de Déviation Standard Relative (% RSD). La reproductibilité de notre mesure a été évaluée en fonction de la concentration en composés de l'échantillon que l'on doit analyser (Figure II.7)

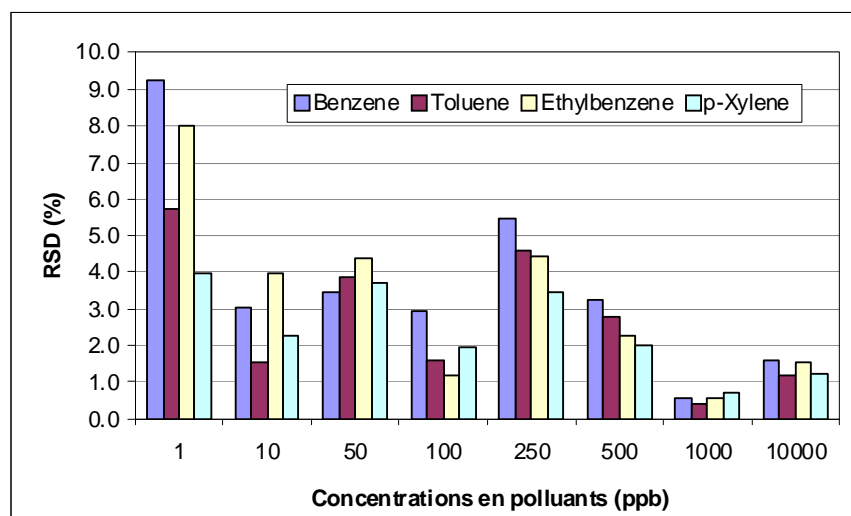


Figure II.7: Déviation standard relative de la concentration en polluant dosé – Basée sur 4 analyses identiques de chaque échantillon.

Pour des concentrations en polluants égales ou supérieures à 10 ppb, on remarque que la RSD (calculée à partir de 4 analyses) est comprise entre 0,5 et 5%, ce qui nous permet d'affirmer que le protocole d'analyse utilisé est fiable pour les quatre molécules testées (benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène). Pour des concentrations de 1 ppb, une RSD de 4 à 9% est obtenue ce qui est jugé satisfaisant pour les objectifs du projet.

Limites de détection – limites de quantification (Tableau II-2)

Les limites de détection et de quantification déterminées pour notre protocole analytique et avec l'appareillage utilisé sont les suivantes :

Tableau II-2 : Limite de détection (LD) et de quantification (LQ) pour les composés étudiés au cours de cette étude.

Phase	LD	LQ
Liquide	0,1 µg/L	1 µg/L
Solide	0,5-1 µg/kg	5-10 µg/kg

II.2 Etude de l'adsorption

II.2.1 Les substances prioritaires modèles

Deux adsorbats ont été étudiés : le toluène du groupe des BTEX et le naphthalène du groupe des HAPs (Tableau I.1). Ces composés ont été prélevés avec des micropipettes à déplacement positif pour éviter les contaminations croisées (1000 µl, 100 µl et 10 µl). Chaque volume prélevé a été pesé avec une balance de précision (précision 0.0001g).

II.2.2 Le support adsorbant

Dans cette étude, le charbon actif en grain sélectionné est le CAG S35, fourni par PICA (cf VII.2 Annexe 2). Il a été conçu pour le traitement des eaux de procédé et est adapté à l'élimination des micropolluants et hydrocarbures. Il est issu de la noix de coco et activé thermiquement. Le charbon actif a été lavé deux fois à l'eau ultrapure et séché 24 heures dans une étuve à 105°C avant utilisation. Le Tableau II-3 rassemble les caractéristiques du charbon actif retenu (données fournies par le fabricant ou (*) déterminées au laboratoire du centre RAPSODEE de l'école des Mines d'Albi) La surface spécifique (exprimée en unité de surface par gramme d'échantillon, m²/g) a été déterminée par adsorption d'argon à 77 K sur un appareil type ASAP 2010 Micrometrics, en appliquant le modèle

BET (BRUNAUER, EMMET, TELLER) dans le domaine de pression relative qui convient pour l'échantillon.

Tableau II-3 : Caractéristiques du CAG PICA S35.

Nom commercial	Pica S35
Matériau	noix de coco
Activation	thermique
Granulométrie (mm)	0,5-0,8
Densité apparente	0,42
Surface BET (m ² /g) *	1707
Volume poreux (cm ³ /g) *	0,745
Volume des micropores (cm ³ /g)*	0,635
Diamètre moyen des pores (µm)	1,746
Diamètre médian (µm)	1,015

II.2.3 Protocoles d'étude de l'adsorption

Pour caractériser les performances d'un matériau vis à vis d'un micropolluant, les premiers travaux ont été réalisés avec de l'eau ultra pure. Les expériences d'adsorption ont été menées en ajoutant une masse connue de charbon actif dans des flacons remplis avec environ 140 mL de solution aqueuse de micropolluant, sans espace de tête. Les flacons fermés ont été placés sur une table d'agitation à 160 tours par minutes, à une température contrôlée de 25°C et dans l'obscurité. La quantité de polluant adsorbé est déterminée par bilan après détermination de la concentration résiduelle en micropolluant dans la phase aqueuse. Pour chaque cinétique et isotherme, un échantillon sans CAG et un sans micropolluant rempli avec de l'eau ultrapure ont été réalisés comme témoin et blanc de contrôle.

Afin de s'affranchir des erreurs dues aux variations de volume, ou à l'ouverture répétée des flacons, il a été décidé de préparer un flacon pour chaque point de cinétique (avec différents temps de contact) et pour chaque point d'équilibre (avec des quantités de CAG différentes). Pour les cinétiques et les isothermes, trois prélèvements ont été effectués pour chaque échantillon. Ensuite l'écart-type et l'intervalle de confiance a été calculé pour les trois prélèvements. Seuls ceux ayant un écart-type en dessous de 20% ont été conservés. Pour ces expériences d'adsorption, l'incertitude repose sur l'erreur de la balance de précision et sur l'erreur due à l'analyse par GC-MS.

Les concentrations choisies sont volontairement faibles car le toluène et le naphthalène se retrouvent dans les effluents industriels à de très faibles concentrations (moins de 30 mg/L).

II.2.3.1 Les cinétiques d'adsorption

En ce qui concerne les cinétiques, environ 1% de charbon actif en masse par rapport au volume total de solution a été ajouté. 5 mL de surnageant dans les flacons ont été prélevés à des intervalles de temps prédéterminés durant 15 jours, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Ces expériences de cinétiques permettent de connaître le temps d'équilibre et de caractériser la vitesse du phénomène.

II.2.3.2 Les isothermes d'adsorption

Pour les isothermes, différentes masses de CAG ont été ajoutées : de 0,01 g/L à 10g/L (soit de 0,001% à 1% (w/v)). Les concentrations en substances prioritaires sont les mêmes dans l'ensemble des flacons d'une série d'expérience. 5mL de surnageant ont été prélevés dans les flacons agités, une fois que l'équilibre « apparent » a été atteint (temps de contact minimal de 48h).

II.2.3.3 La désorption

Afin de déterminer si l'adsorption est due à un phénomène réversible ou irréversible, il convient de déterminer les capacités de l'adsorbant à désorber les molécules adsorbées au préalable.

La première étape consiste à séparer le surnageant des grains de charbon actif par centrifugation à 4000g, pendant 20 min. Les grains de charbon sont mis en contact avec de l'eau ultrapure. Après un temps suffisant d'agitation (minimum 48h), il s'agit de déterminer la quantité désorbée à partir de la mesure de concentration résiduelle en micropolluant dans la phase liquide. On effectue l'opération de remplacement du liquide au moins 2 fois, jusqu'à ce que la concentration en micropolluant dans le surnageant descende en dessous des limites de quantification (Aktas and Cecen, 2006; Leglize et al., 2006).

II.2.3.4 Adsorption en présence de matières organiques du surnageant ou de biofilm

Afin d'obtenir des informations sur l'effet du milieu biologique et des macromolécules organiques ainsi que l'effet de la colonisation de surface du charbon par des microorganismes, sur les capacités et les cinétiques d'adsorption, il a fallu mettre en place des expériences d'adsorption en batch avec du charbon actif modifié. Les propriétés d'adsorption du CAG ont été modifiées en le mettant en contact avec la fraction soluble du surnageant de bioréacteur pendant une période courte (3 à 4 jours) ou avec des microorganismes en suspension pendant une longue période dans le bioréacteur BHSA (3 mois).

Le charbon actif nommé CAG-MO dans le reste de l'étude est du charbon actif en grain PICAS35 qui a été placé dans une bouteille de 1L remplie avec la fraction soluble de l'effluent du bioréacteur

(SBR). Le surnageant est obtenu en prélevant l'effluent de sortie du SBR, centrifugé pendant 20 minutes à 4000 g, puis filtré sur une membrane de $0,45 \mu\text{m}$. Le mélange est assuré par une table agitante et le temps de contact est de 96h, à la température régulée à 25°C .

Le charbon actif nommé CAG-biofilm ou CAG-colonisé est du CAG prélevé après 3 mois de séjour dans le réacteur hybride (BHSA). Le réacteur hybride à support adsorbant est un SBR conventionnel, comme décrit ci-après, qui est modifié en ajoutant une concentration de 10 g/L de CAG PICAS35.

II.3 Réacteur Biologique Séquencé (SBR)

Le procédé biologique séquencé étudié (SBR), est constitué d'un réacteur agité, avec alimentation séquentielle de l'effluent à traiter (Figure II.9). Le cycle de fonctionnement de 6h, illustré par la Figure II.8, est divisé en plusieurs étapes : l'alimentation (12 min), la réaction biologique en condition aérobie (306 min), la purge de liqueur mixte (ayant lieu avant la décantation pour bien maîtriser l'âge de boue), la décantation (30 min) et la vidange (12 min).

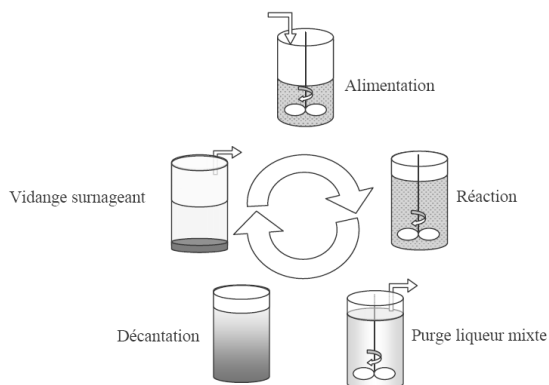


Figure II.8: Schéma de principe du SBR.

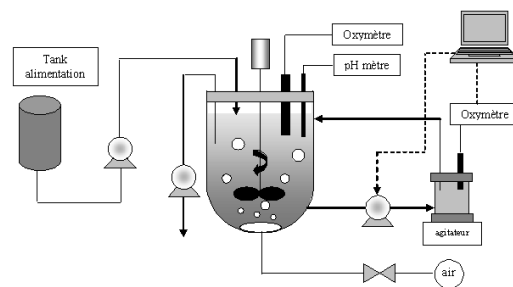


Figure II.9: Illustration du montage SBR.

Toutes les étapes épuratoires sont réalisées dans le même réacteur, d'un volume de 2,5 L, schématisé sur la Figure II.9. Le diamètre intérieur du réacteur est de 14,5cm et sa hauteur de 24,5cm. Le réacteur est en verre et le tubing en Téflon® pour éviter au maximum les phénomènes de sorption des molécules les plus hydrophobes. L'agitation est assurée au moyen d'une hélice (200 tours/min) et la température régulée à $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Le dispositif est équipé d'une cellule de mesure de l'oxygène dissous (permettant d'estimer la vitesse de consommation de l'oxygène) d'un volume de 0,3 L, dans laquelle une partie du liquide contenu dans le réacteur est pompée à l'aide d'une pompe péristaltique à intervalles réguliers pendant la phase d'aération (Figure II.10). La vitesse de consommation d'oxygène est mesurée en continue par le principe de la respirométrie fermée séquencée. La concentration en oxygène est mesurée dans une cellule étanche, totalement remplie de liquide. La vitesse de

consommation d'oxygène (Oxygen Uptake Rate - OUR) est estimée, lorsque la cellule n'est pas alimentée, par une simple mesure de pente ($d[O_2]/dt$ est la variation de la concentration en oxygène dissous, $[O_2]$ en fonction du temps, t). Dans ce réacteur, le pH et la température sont mesurés à l'aide de deux électrodes Schott (type N6280 et Pt 1000 W5790) et la concentration en oxygène dissous à l'aide d'une électrode WTW (Cellox325). Tous ces paramètres sont enregistrés en continu à l'aide d'une station informatique. Pendant la phase aérobie, l'aération est assurée au moyen d'un diffuseur fines bulles et fixée à l'aide d'un débitmètre à 0,4 NL/min ($k_{La} = 0,24\text{min}^{-1}$).

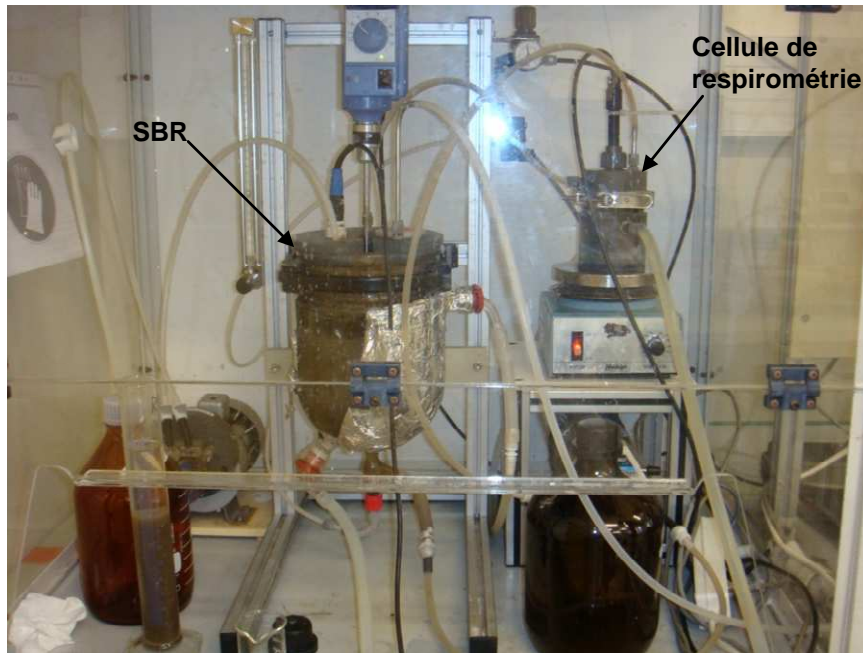


Figure II.10 : Photographie du réacteur SBR et de la cellule externe de mesure de la consommation d'oxygène.

II.3.1 Conditions opératoires

Le réacteur a étéensemencé avec un échantillon de boue issue d'une station de traitement d'effluents industriels pétrochimiques et chimiques. Le réacteur biologique est alimenté par une solution synthétique (Tableau II-5), contenant une fraction qualifiée de facilement biodégradable, avec comme source de carbone : méthanol, éthanol, acétate. La fraction difficilement biodégradable est composée des molécules organiques cibles: BTEX, HAPs et dans certains cas des dérivés phénolés. La demande théorique en oxygène (DCO) de l'effluent à traiter est d'environ 2800 mgO₂/L tout au long des 120 jours d'expérience. Il faut distinguer trois périodes distinctes pendant lesquelles des conditions d'alimentation différentes ont été appliquées (

Tableau II-4 et Tableau II-5).

Tableau II-4: Conditions opératoires des 3 phases de travail.

	Unité	Phase 1	Phase 2	Phase 3
Cycle	cycles/j		4	
Volume de solution synthétique ajoutée à chaque cycle	L		0,5	
DCO solution alimentation	mgO ₂ /L		2740	
HRT	j		1,25	
SRT	j		12	
Charge volumique	gO ₂ /L j		2,2	

Tableau II-5: Composition de l'alimentation des 3 phases de travail.

	Unité	Phase 1	Phase 2	Phase 3
Nombre de jours de fonctionnement	j	50	25	45
DCO facilement biodégradable (MetOH, EtOH, Acetate)	mg/L	1340 (49%)		
DCO polluants	mg/L	1400 (51%)		
DCO BTEX	mg/L	1317 (48%)	932 (34%)	1100 (40%)
DCO HAP	mg/L	83 (3%)	58 (2%)	68 (2,5%)
DCO DCP/DMP	mg/L	0	410 (15%)	232 (8,5%)

Du jour 0 au jour 50, appelée phase de stabilisation ou phase 1, le réacteur a été alimenté avec une solution synthétique ne contenant pas de dérivés phénolés et un âge de boue de 12 jours. Puis, du jour 51 au jour 75, appelée phase d'inhibition ou phase 2, la solution d'alimentation était constituée à 15% de 2,4DCP et 2,4DMP, et l'âge de boue a été maintenu à 12 jours. Enfin durant la phase 3 de restabilisation, qui a lieu du jour 76 au jour 120, la concentration en dérivés phénolés a été diminuée à 8,5% de la solution d'alimentation. Le ratio DCO:N:P au cours des trois phases était égal à 100:5:1.

II.3.2 Analyses effectuées pour le suivi des pilotes

La méthode utilisée pour déterminer la DCO est conforme à la norme AFNOR NFT 90-101. La caractérisation des MES et MVS est réalisée suivant les normes AFNOR 90-105 et AFNOR 90-029 respectivement. Le surnageant était collecté chaque jour, centrifugé à 4000g pendant 20 minutes et filtré à travers une membrane de 0,45 µm. Le filtrat était conservé à 4°C avant toute analyse.

L'ammonium, les nitrates et nitrites ont été mesurés par chromatographie ionique suivant la méthode normée du « Standard Methods » (1995) (Dionex, DX 100).

II.4 Etude de la biodégradabilité

La mesure de la quantité d'oxygène consommée par une population microbienne dégradant un substrat a pour but l'identification des paramètres de cinétique biologique, indispensables à la mise en place de modèles dynamiques intégrant la biodégradation. Ces essais ont été intégralement réalisés dans un respiromètre disponible au laboratoire : le Sapromat (Figure II.11).



Figure II.11 : Photographie de l'appareil Sapromat.

II.4.1 Principe du Sapromat

L'appareil Sapromat est un respiromètre qui permet le suivi et l'analyse de la biodégradation d'échantillons *via* la mesure de l'oxygène consommé lors de la réaction. Cette technique consiste à mesurer la consommation cumulée d'oxygène associée à la dégradation de la matière organique. Cette mesure est réalisée dans des fioles closes contenant 250 mL de solution de polluantensemencées avec un inoculum bactérien (ici boue acclimatée sur l'effluent). L'oxygène est fourni par un générateur électrolytique au fur et à mesure de sa disparition de l'air présent au dessus du liquide. Cet appareil permet d'étudier la biodégradabilité d'un effluent et les cinétiques de dégradation lentes.

II.4.2 Conditions opératoires

La molécule choisie pour ces essais est le toluène du groupe des BTEX, le rapport DCO/MES choisi pour ces expériences est de 10 mgDCO/mgMES. La concentration en biomasse ajoutée est de l'ordre de 10 mg/L et la quantité de substrat à dégrader est donc de 100 mgDCO/L. Pour maintenir les conditions les plus adéquates en termes d'ajouts de nutriments, de maintien du pH et d'inhibition de la nitrification, les flacons sont remplis selon les conditions rassemblées dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Conditions opératoires : quantité ajoutée dans un flacon rempli de 250mL de liquide (essais de biodégradabilité liquide dans le SAPROMAT).

NH ₄ Cl (9,5 g/L)	Buffer solution Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O / KH ₂ PO ₄ (8,5/2,8 g/L)	Allylthiourée (5 g/L)	Eau déminéralisée (inoculum + substrat +CAG)
1mL	1,25 mL	1 mL	Cf. Tableau II.7

Le détail des différentes conditions opératoires appliquées pour étudier la biodégradabilité du toluène en présence ou en absence de charbon actif est présenté dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Conditions opératoires appliquées pour les tests de biodégradabilité du toluène (CAG colonisé = CAG prélevé après 68 jours dans le BHSA).

CAG	Type de biomasse	Substrat	masse GAC (g)	Co substrat (mg/L) théorique	DCO substrat (mgO ₂ /L) théorique	X ₀ biomasse (mg/L)	Rapport DCO/X ₀
-	Inoculum acclimaté	Toluène (99,8%)	0	31,94	100	10	10
neuf	Inoculum acclimaté	Toluène (99,8%)	0,41	25,6	80	10	8
colonisé	Inoculum acclimaté	Toluène (99,8%)	0,48	31,94	100	10	10
colonisé	Inoculum acclimaté	-	0,69	0,0	0	10	-
-	Inoculum non acclimaté	Toluène (99,8%)	0	12,8	40	10	4

II.4.3 Analyse stœchiométrique

Les bactéries hétérotrophes utilisent comme source de carbone et d'énergie le carbone des molécules organiques. Ce substrat organique (S) est classiquement quantifié en terme de DCO (demande chimique en oxygène). Le schéma global de la réaction est donné sur la figure suivante :

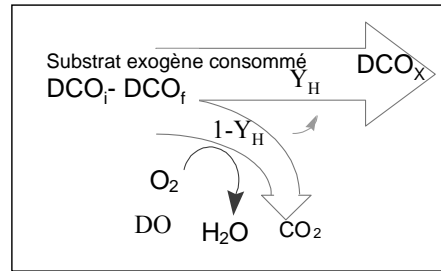


Figure II.12: Dégradation aérobie de la DCO par les bactéries hétérotrophes

Un bilan d'oxydo-réduction est alors réalisable, puisque la consommation du substrat conduit à une variation de DCO égale à la quantité d'oxygène consommée ajoutée à la production de DCO sous forme de biomasse :

$$\Delta DCO = DO + DCO_x \quad \text{Équation II.2}$$

$$\text{Or, } Y_H = DCO_x / \Delta DCO \quad \text{Équation II.3}$$

On obtient alors :

$$\frac{DO}{1 - Y_H} = \Delta DCO \quad \text{Équation II.4}$$

On peut donc soit estimer la DCO consommée à partir de la mesure de la demande en oxygène (DO) et du rendement limite de conversion (Y_H), soit déterminer le rendement de conversion Y_H si l'on connaît à la fois la quantité de substrat consommée (ΔDCO) et la demande en oxygène (DO).

II.4.4 Analyse cinétique

On distinguera :

- la respiration endogène ($r_{O_2,endo}$), c'est à dire la respiration en l'absence de substrat exogène (liée aux besoins de maintenance, aux phénomènes de lyse et croissance cryptiques...).
- la respiration exogène ($r_{O_2,exo}$), c'est à dire la respiration liée à la présence de substrat exogène.

Concernant l'aspect cinétique, le modèle de Monod est classiquement utilisé pour décrire les cinétiques de croissance des organismes hétérotrophes ainsi que la consommation du substrat organique (voir *Chapitre I*). La vitesse de consommation d'oxygène exogène est donc fonction de la concentration en substrat et de la concentration en catalyseur biologique (cellules) :

$$r_{O_2,exo} = \frac{1 - Y_H}{Y_H} \mu_{H,max} \frac{S}{K_s + S} X_H \quad \text{Équation II.5}$$

La respiration endogène est d'ordre 1 par rapport à la concentration en biomasse :

$$r_{O_2,endo} = b \cdot X_H \quad \text{Équation II.6}$$

L'activité totale est la somme des respirations exogène ($r_{O_2,exo}$) et endogène ($r_{O_2,endo}$).

II.4.5 Estimation paramétrique

L'estimation paramétrique (aussi appelée identification paramétrique) a pour objectif de définir la valeur des paramètres du modèle permettant d'obtenir, pour des conditions initiales données, des profils de mesures reconstituées par simulation se rapprochant le plus possible de profils de mesures expérimentaux. Pour ce faire, on définit un critère. Il s'agit d'une grandeur scalaire représentative de l'écart entre valeurs expérimentales et valeurs calculées. L'objectif de l'estimation paramétrique revient alors à une optimisation numérique de ce critère. La grandeur scalaire qu'il fournit est l'unique indicateur de l'écart qui existe entre les valeurs de mesures simulées d'après le modèle et les valeurs expérimentales. L'outil général d'optimisation « fmincon » de l'Optimization Toolbox de Matlab est utilisé pour résoudre le problème de minimisation du critère. Il s'appuie sur un algorithme de type SQP, une des méthodes les plus efficaces de résolution de problèmes d'optimisation non linéaires (NLP). Une description détaillée de la méthode est disponible sur la documentation de l'Optimization Toolbox de Matlab.

Chapitre III : Evaluation des performances d'un système biologique conventionnel

L'objectif est de caractériser les transferts de matière des molécules ciblées au sein d'un réacteur biologique aéré. Les bilans matière obtenus dans un bioréacteur séquencé ont été analysés afin d'évaluer la compétition entre transferts physico-chimiques et dégradation biologique des substances prioritaires (BTEX, HAPs). L'étude expérimentale en SBR a permis de valider un modèle dynamique, qui permettra de prédire l'importance des différents transferts en fonction des conditions opératoires ou des propriétés physicochimiques des molécules.

III.1 Bilans matière sur un procédé SBR et performances d'élimination des BTEX et HAPs

III.1.1 Elimination de la matière organique et de l'azote

Le système a atteint un état « pseudo-stable » après 1 mois de fonctionnement (l'âge de boues étant fixé à 12 jours). Les compositions des différentes solutions d'alimentation du SBR et les conditions opératoires appliquées au système sont présentées dans les Tableaux II-4 et II-5 du *Chapitre II*.

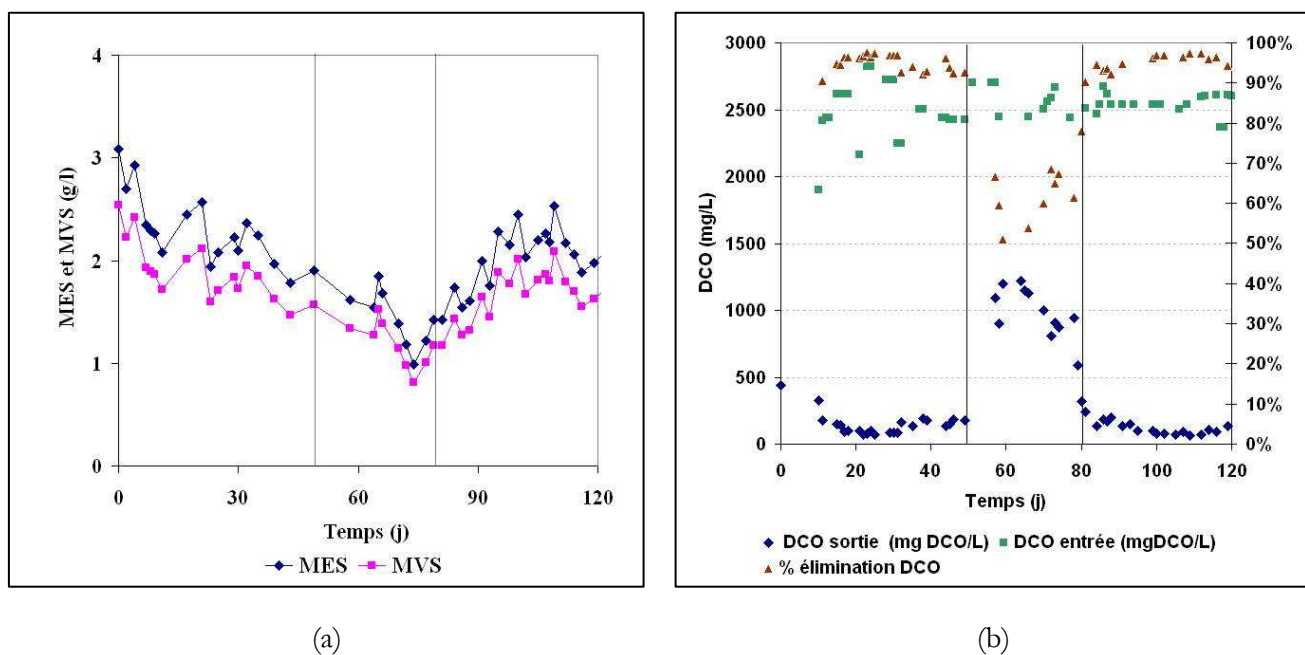


Figure III.1 : Performances du SBR pendant les 3 phases de fonctionnement: (a) Evolution des concentrations en matières en suspension et (b) Profils de DCO et rendement d'élimination.

La Figure III.1(b) illustre les variations de la concentration en DCO en entrée et en sortie (DCO du surnageant après l'étape de décantation), ainsi que le rendement d'élimination de la DCO en fonction du temps pour les 3 phases. Après 30 jours d'opération le rendement épuratoire était relativement

stable et l'ajout de micropolluants n'induit pas d'inhibition significative sur les populations hétérotrophes. A l'exception de la deuxième phase (pendant laquelle, on a constaté une forte inhibition de la biomasse), l'élimination de la DCO était satisfaisante ($95\pm 2\%$) avec une DCO en sortie inférieure à 130 mg/L.

La concentration en MES a été maintenue à $2,12\pm 0,22$ g/L pendant la première phase (Figure III.1(a)). Mais après l'ajout de DCP et de DMP (410 mg/L dans la solution d'alimentation, soit 82 mg/L dans le réacteur), les performances épuratoires du système SBR ont rapidement diminuées (élimination de la DCO de 95% à 50%) et le système est devenu instable (Figure III.1). La défloculation constatée est attribuée à l'effet inhibiteur des dérivés phénolés. La mauvaise décantabilité a entraînée une perte des boues et les MES dans le réacteur ont chuté jusqu'à une valeur d'environ 0,98 g/L. La concentration en DCO dans l'effluent a été mesurée à environ 1200 mg/L dont 772 mg/L soluble et 428 mg/L particulaire.

La diminution de la quantité de DCP et DMP en entrée du procédé (Phase 3 : 232 mg/L dans la solution d'alimentation, soit 46 mg/L dans le réacteur) a permis de récupérer rapidement de bonnes capacités d'épuration. (Confirmant les résultats de Chen et al 2006). Pendant les phases de fonctionnement normal (1 et 3), la décantabilité des boues est restée excellente. L'indice de Mohlman qui caractérise le volume occupé par la boue après une décantation de 30 minutes, a été mesuré à 65,3 et 61,3 ml/gMES, respectivement au cours des phases 1 et 3.

Les mesures des formes azotées résiduelles présentent une certaine évolution entre les différentes phases. La seule source azotée dans l'effluent est l'ammonium dont la concentration en entrée était de 361 mg N-NH₄⁺/L et 140 mg N-NH₄⁺/L respectivement pour les phases 1 et 2-3. Au cours de la phase 1, il n'a été constaté aucun phénomène de nitrification, et la concentration en N-NH₄⁺ dans la sortie du procédé restait significative (environ 220 mgN/L, une partie de l'ammonium étant assimilé dans la biomasse). Au cours de la phase 3, la concentration en ammonium en sortie a diminuée significativement pour atteindre une concentration proche de 1mg/L au 100^{ème} jour de fonctionnement. Parallèlement, à partir du jour 78, la concentration en nitrite (N-NO₂) a commencé à augmenter et s'est stabilisée à environ 70 mgN/L ; ce qui indique une nitrification partielle. La concentration en nitrate est restée très faible pendant toute la durée des opérations, ce qui indique que seules les bactéries ammonium-oxydantes (appelées également Ammonia Oxidizing Bacteria (AOB)) se sont développées et que très peu de bactéries nitrite-oxydantes (appelées également Nitrite Oxidizing Bacteria (NOB)) ont été maintenues dans le bioréacteur.

III.1.2 Elimination des substances prioritaires

Les concentrations en BTEX et HAPs mesurées en sortie du procédé stabilisé étaient relativement faibles pendant la première phase, dite de stabilisation, avec une valeur mesurée de 0,1 à 10 µg/L (données non fournies). Ce qui correspond à un rendement d'élimination supérieur à 99,9%.

Après l'ajout des composés inhibiteurs (DCP, DMP) au début de la phase 2, les concentrations en substances prioritaires dans l'effluent ont augmentées légèrement (Figure III.2), les concentrations en sortie ont été mesurées entre 1 et 200 µg/L (Figure III.3). On constate cependant nettement sur la Figure III.3 que ces concentrations diminuent progressivement entre le 50^{ème} et le 100^{ième} jour.

Ceci indique que globalement les molécules sélectionnées sont très bien éliminées dans le procédé biologique, bien que ceci n'indique en rien par quel processus d'élimination. Dans une période d'inhibition sévère de la biomasse (la mesure d'activité respiratoire a diminué de plus de 61 % durant la phase 2), les concentrations résiduelles augmentent mais le rendement d'élimination reste élevé. Ceci s'explique par le fait que les mécanismes abiotiques de volatilisation et adsorption sont impliqués dans l'élimination des substances.

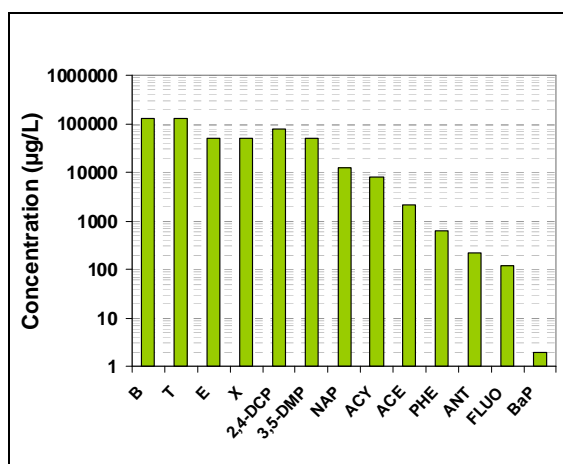


Figure III.2: Concentrations en substances prioritaires dans la solution d'alimentation de la phase 3.

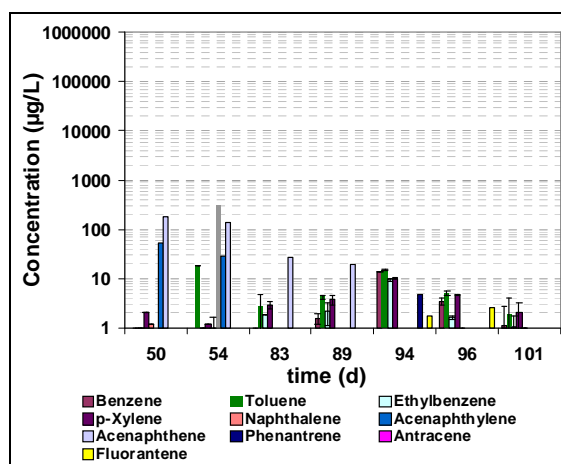


Figure III.3: Concentrations en substances prioritaires dans l'effluent du SBR pendant la phase 2 (phase d'inhibition) et 3 (phase de restabilisation).

III.1.3 Bilan matière

Un bilan matière sur la conversion de la Demande Chimique en Oxygène dans le procédé est nécessaire pour obtenir davantage d'informations sur les mécanismes d'élimination de la DCO au sein du réacteur SBR. Dans ce cas précis, le bilan matière sur la DCO peut être exprimé ainsi :

$$\sum DCO_{entrée} = \sum DCO_{sortie} + \sum DCO_{boue} + \sum DCO_{oxydée} + \sum DCO_{perdue} \quad \text{Équation III.1}$$

La DCO introduite dans le système est convertit selon quatre flux : DCO soluble en sortie, DCO boue (DCO assimilée par les bactéries pour leur croissance et fraction des polluants adsorbées), DCO oxydée (minéralisée en CO₂ et se traduisant par une consommation d'oxygène) et la DCO perdue (à priori par volatilisation).

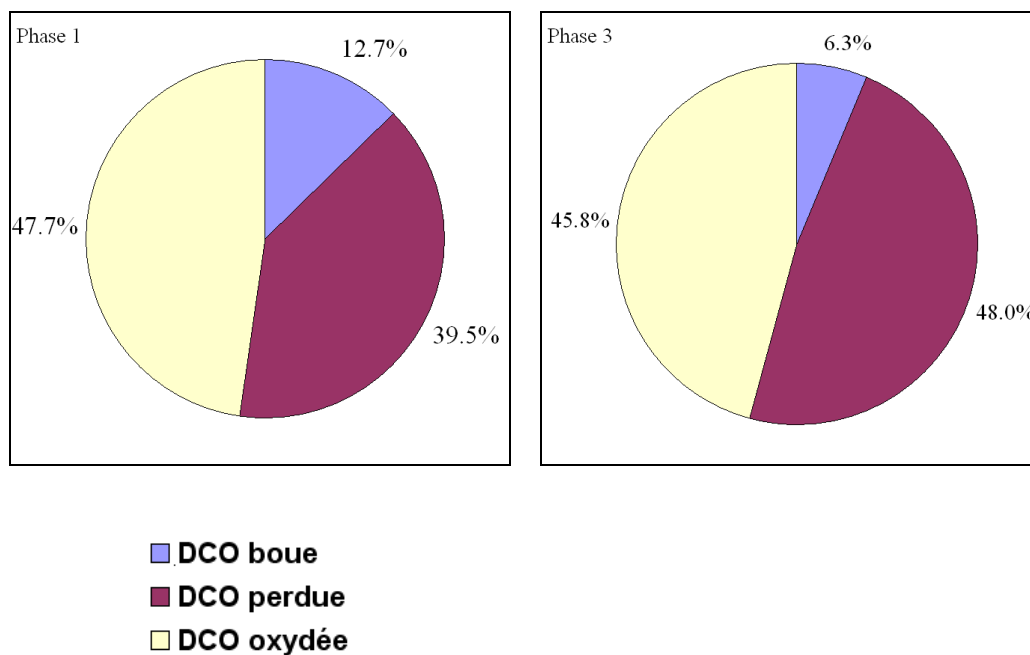


Figure III.4: Bilan matière sur la DCO pour les phases stabilisées 1 et 3.

La fraction de DCO boue est calculée à partir des mesures de production de boues et la part de DCO oxydée (dans le catabolisme) est calculée par intégration des courbes de vitesse de consommation de l'oxygène. Au cours de la phase 1, elle est légèrement supérieure (47,7%) à celle calculée pour la phase 3 (45,8%). Une fois l'état stable atteint le pourcentage de DCO convertit en biomasse était de 12,7% et 6,3%, respectivement pour les phases 1 et 3. La fraction de DCO perdue est importante dans toutes les phases, en effet 39,5% et 48% de la DCO totale introduite dans le réacteur n'est ni oxydée ni convertie en biomasse au cours des phases 1 et 3 (Figure III.4). Si l'on considère que l'adsorption des molécules hydrophobes (HAPs) sur les différents éléments du système (parois, tubing) est négligeable dans le bilan DCO global, la raison principale pour expliquer ces pertes est la volatilisation des substances les plus volatiles (BTEX).

III.2 Evaluation de la volatilisation des molécules : BTEX et NAP

III.2.1 Injection de composés volatils dans le réacteur SBR

Dans le cycle normal de fonctionnement, au regard des courbes de vitesse de consommation de l'oxygène au cours du temps, plusieurs phases de biodégradation sont visibles du fait de la diversité des molécules. Il est relativement difficile d'obtenir des informations sur la biodégradation d'un composé en particulier à partir de ces courbes. La solution d'alimentation utilisée au cours des différentes phases comporte environ 50% de composés les plus volatils ($H > 100 \text{ Pa.m}^3/\text{mol}$, à 25°C), à savoir : benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène et naphthalène.

Un test spécifique pour mieux comprendre le devenir de ces composés a été réalisé. Au temps 0, une injection d'environ 70 mg/L de benzène, toluène, éthylbenzène et p-xylène est tout d'abord effectuée. Les profils de vitesse de consommation de l'oxygène (OUR) et de concentrations en ces 4 molécules au cours du temps sont représentés sur la Figure III.5(a).

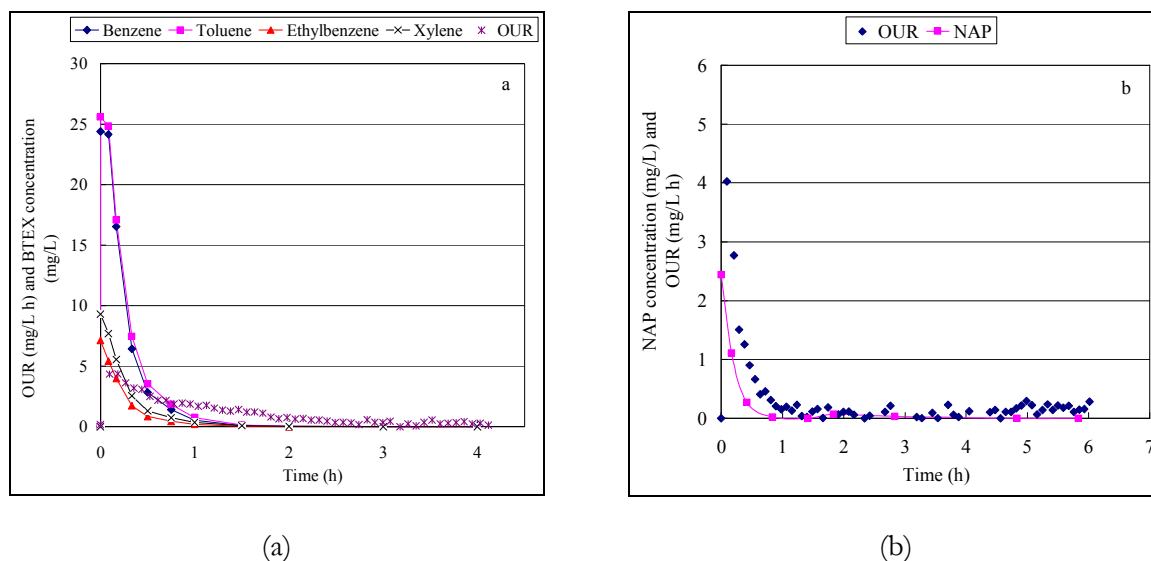


Figure III.5: Profils de concentrations en BTEX (a) et de NAP (b) et de vitesses de consommation de l'O₂ (OUR) au cours du temps dans le système SBR.

Immédiatement après l'injection des composés volatils, les concentrations en BTEX chutent rapidement, alors que la vitesse de consommation de l'oxygène augmente de façon rapide pendant les premières minutes. En 1 heure et demie, la concentration en DCO dans le réacteur chute de 266 mgDCO/L à 4 mgDCO/L avant de se stabiliser autour de cette dernière valeur. Au cours de cette même période, les concentrations en benzène, toluène, éthylbenzène et p-xylène chutent

rapidement jusqu'à 0,52 ; 0,75 ; 0,21 et 0,20 mg/L, respectivement. La demande en oxygène calculée par intégration de la mesure d'activité, en ayant soustrait la consommation en oxygène due à l'activité endogène, est proche de 4,7 mgO₂/L. Cette valeur, relativement faible, montre qu'une faible partie de la DCO liée aux quatre molécules est oxydée. Or des tests de biosorption du toluène effectués par la suite (Figure III.7) montrent que ces molécules ne sont quasiment pas adsorbées sur les boues activées. Cela amène à penser qu'une majeure partie est volatilisée (96%) et une faible partie pourrait être dégradée (4%) (Tableau III-1).

En ce qui concerne le test batch d'injection de naphthalène, la concentration à t=0 était de 2,5 mg/L (valeur mesurée), au cours des premières minutes du test, cette concentration chuta rapidement alors que la vitesse de consommation en oxygène atteignait rapidement sa valeur maximum de 4 mgO₂/L avant de diminuer rapidement jusqu'à zéro en moins d'une heure (Figure III.5 (b)). Le naphthalène est éliminé rapidement de la phase liquide et sa concentration atteint 0,023mg/L en une heure. L'intégration de l'OUR permet de déterminer la quantité de DCO consommée pour la croissance bactérienne (environ 1,7 mgO₂/L) et d'affirmer que le naphthalène est ainsi faiblement biodégradé (36%) (Tableau III-1). Son élimination de la phase liquide est principalement due à des phénomènes non biologiques, les résultats obtenus lors des tests de biosorption qui indiquent que cette molécule a tendance à être biosorbée, permettent d'affirmer que la volatilisation et la biosorption étaient les mécanismes majoritairement responsables de cette disparition.

Tableau III-1 : Bilans DCO effectués lors des tests batch d'injections de BTEX et NAP dans le SBR.

Substrats	So (mgDCO/L) (éq, DCO calculé à partir de la mesure des molécules à t=0)	Intégration de l'OUR (mgO ₂ /L)	DCO théorique Dégradée (avec pour hypothèse Y _h =0,6 gDCO/gDCO)	% DCO perdue (volatilisée et/ou biosorbée)
B, T, E, p-X	201	4,7	2,82	96%
Naphthalène	7,62	1,7	1,02	64%

Ces résultats tendent à confirmer ceux obtenus à la suite du bilan matière sur la matière organique, sachant que les BTEX et le naphthalène représentaient environ 49% de la DCO en entrée et que les pertes calculées correspondaient à environ 40% de la DCO totale, au cours de la phase 1. Ces données seront utilisées pour confronter un modèle dynamique présenté dans le paragraphe suivant.

III.2.2 Test abiotique : Cinétique de volatilisation

Des tests sans biomasse (abiotique) ont été effectués pour comparer les cinétiques de volatilisation des molécules et confirmer l'importance de la volatilisation dans le processus d'élimination global.

Au cours de ces tests, le réacteur est rempli avec de l'eau déminéralisée et l'aération est maintenue constante ($k_{L,a O_2} = 0,24 \text{ min}^{-1}$), cette valeur est largement suffisante pour maintenir une concentration d'oxygène dissous (OD) de $3,2 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ dans le milieu de réaction si toute la DCO en entrée est biodégradée. Cette valeur correspond à un flux d'air en entrée de $0,528 \text{ Nm}^3\text{-air/j}$. La Figure III.6 représente les profils de concentrations du benzène, toluène et éthylbenzène (en coordonnées semi-log) dans le réacteur après ajout d'une solution d'alimentation (ne contenant pas de substrat facilement biodégradable) dans des conditions abiotiques.

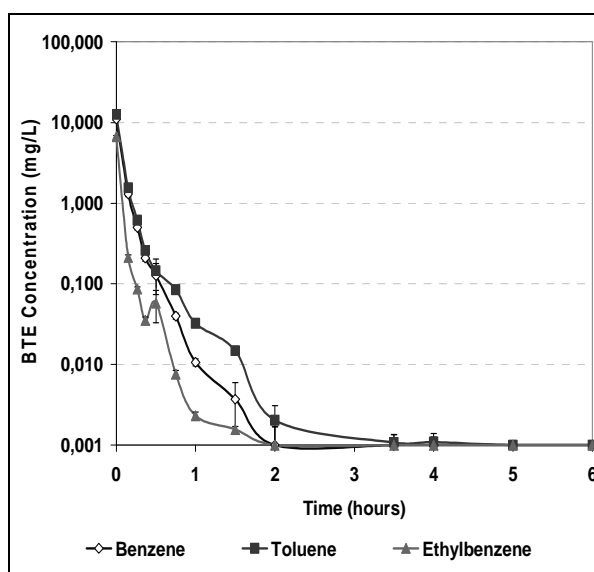


Figure III.6: Profils d'élimination de la phase liquide du benzène, toluène et éthylbenzène au cours d'un test abiotique.

La vitesse de disparition des molécules correspond relativement bien à une cinétique du premier ordre. Les constantes cinétiques du premier ordre d'élimination (k_{vol}) du benzène, toluène et éthylbenzène ont été déterminées, soit respectivement $0,033$; $0,027$ et $0,029 \text{ min}^{-1}$. Afin d'évaluer l'effet de l'ajout d'autres molécules organiques sur la vitesse de volatilisation, un autre test a été effectué avec une alimentation composée de tous les substrats présents dans la solution d'entrée du SBR. Des valeurs comparables ont été déterminées pour les 3 composés les plus volatils : $0,025$; $0,033$ et $0,031 \text{ min}^{-1}$.

A partir des cinétiques de disparition obtenues lors des tests avec biomasse (Figure III.5(a)) et en considérant un modèle du premier ordre, les valeurs trouvées pour la constante (k_{vol}) sont de $0,030$; $0,032$ et $0,020 \text{ min}^{-1}$ pour respectivement le benzène, le toluène et l'éthylbenzène. Ces valeurs sont proches de celles déterminées dans le cas d'un test abiotique ce qui confirme que la volatilisation tient un rôle important dans l'élimination de ces molécules.

D'autre part, les cinétiques de volatilisation des 3 HAPs les plus volatils ont été évaluées lors d'un autre essai sans biomasse. Les valeurs trouvées indiquent que la vitesse de transfert liquide-gaz de ces molécules est 5 fois inférieure à celle des BTE (0,0066 ; 0,006 et 0,005 min⁻¹ pour NAP, ACY et ACE, respectivement).

Ceci vient corroborer une autre observation : lors de l'ajout de composés phénolés inhibiteurs, au début de la phase 2, les concentrations qui ont augmenté le plus significativement dans l'effluent sont l'acénaphthène et l'acénaphthylène (Figure III.3). Ceci permet de valider l'hypothèse selon laquelle, la volatilisation apporte une contribution plus forte pour les BTEX que pour les HAPs légers (deux cycles aromatiques).

Ces résultats confirment que la biodégradation ne contribue que très partiellement à l'élimination des composés organiques volatils dans un procédé SBR dans les conditions opératoires testées, et ceci même après une longue période d'acclimatation de la biomasse. La présence d'autres composés facilement biodégradables (méthanol, éthanol, acétate), ainsi que de microorganismes n'affectent pas significativement les cinétiques de volatilisation. La vitesse de volatilisation semble suivre une cinétique du premier ordre. La constante de transfert (k_{vol}) est directement liée au coefficient de transfert gaz-liquide et à la constante de Henry des molécules (cf VII-3 Annexe3). Les résultats confirment que ce transfert est plus rapide pour les composés mono aromatiques (BTEX) que pour les HAPs à deux cycles.

III.3 Caractérisation de la biosorption des molécules

L'effet du phénomène de biosorption sur le devenir des polluants étudiés, dans le système biologique est ici discuté. Des essais préliminaires de biosorption en batch ont été menés pour évaluer les capacités de sorption des substances sur la biomasse floculée. Les études bibliographiques montrent que la biosorption joue un rôle significatif dans l'élimination des molécules dont le log K_{ow} est supérieur à 3,5. Pour confirmer ceci, les résultats de deux tests cinétiques de sorption du toluène sur des boues provenant de deux stations d'épuration de la région toulousaine (STEP de Muret et Labège) sont présentés dans la Figure III.7. Ces résultats confirment que cette molécule mono-aromatique est très peu biosorbée sur la biomasse (moins de 4% en 8h).

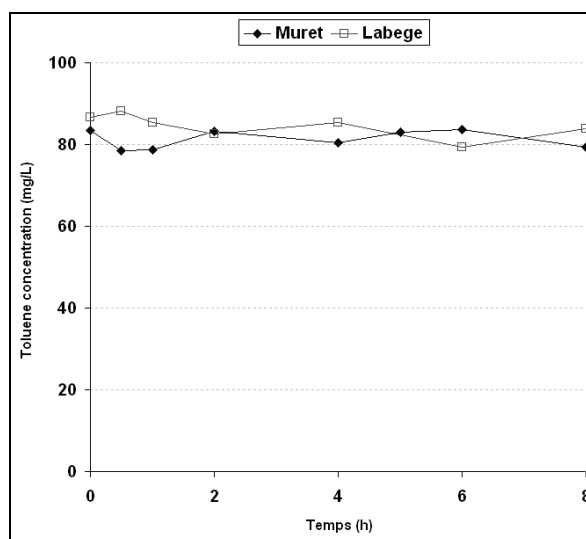


Figure III.7 : Etudes cinétiques de biosorption du toluène ($C_0=85$ mg/L) sur des boues issues de station d'épuration : Muret (MES=2,35 g/L) et Labège (MES=2,45 g/L).

D'autre part, des tests en batch avec le naphthalène ont également été effectués. L'influence de l'acclimation de la biomasse sur la biosorption a été évaluée (Figure III.8(a)). La biomasse acclimatée provenait du réacteur SBR alimenté avec un mélange de substances prioritaires, pendant 50j ; alors que la biomasse dite non acclimatée provenait d'une STEP de la région (Labège).

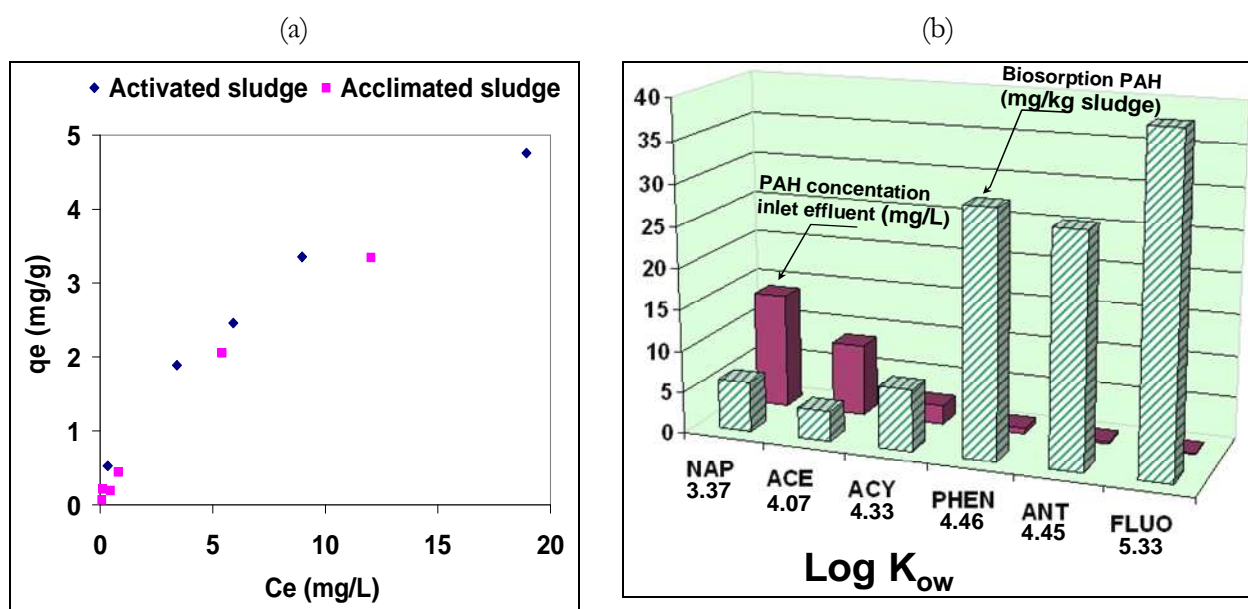


Figure III.8 : Biosorption des HAPs: (a) isotherme de biosorption du naphthalène sur des boues actives acclimatées aux composés ciblés et non acclimatées; (b) comparaison entre les concentrations moyennes de HAPs mesurées sur les boues (mg/kg) et dans l'effluent d'entrée (mg/L).

Différentes quantités de biomasse acclimatée ou non (désactivées par l'ajout de 1 g/L de sodium azide) ont été mises en contact avec une solution de naphthalène à 25 mg/L. Les équilibres de sorption ainsi obtenus sont comparés sur la Figure III.8(a). Les deux types de boues montrent une capacité similaire à biosorber le naphthalène de manière significative et de façon relativement rapide (équilibre considéré atteint en une dizaine d'heures). Dans le cas étudié, l'acclimatation ne semble pas avoir d'effet majeur sur l'équilibre de biosorption.

On peut comparer l'équilibre de sorption du naphthalène avec le coefficient de partage du naphthalène obtenu par un modèle linéaire et avec la corrélation utilisé dans le modèle FATE (USA EPA) évalué récemment par Manoli et Samara (2008) :

$$K_p = 3,6 \cdot 10^6 (K_{ow})^{0,67} \quad \text{Équation III.2}$$

Avec $K_p = 0,652 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{g}$ pour le naphthalène.

Le tracé de la droite de partage linéaire théorique indique que ce modèle simplifié peut être utilisé dans le cas du naphthalène pour des concentrations suffisamment faible ($<1 \text{ ppm}$), mais que l'on observe une saturation à plus forte concentration.

Les concentrations en HAPs dans les boues purgées du réacteur SBR ont été déterminées et comparées aux concentrations mesurées dans la solution d'alimentation. Les données présentées dans la Figure III.8.b, montrent que plus un composé présente des propriétés hydrophobes prononcées (fort Log Kow), plus ce composé se retrouve en concentration résiduelle élevée dans la boue, et ce malgré une concentration en entrée plus faible. En effet, même pour des composés présents en très faibles quantités dans la solution d'alimentation (PHE et ANT dont les concentrations en entrée sont inférieures à 1 mg/L), les quantités retrouvées dans les boues sont très importantes, entre 25 et 35 mg/kg de boues. Ceci illustre clairement que les HAPs les plus hydrophobes ont une tendance à être bioaccumulés sur les matières en suspension présentes dans le réacteur. Les concentrations plus faibles de NAP, ACE et ACY retrouvées dans les boues, peuvent en partie s'expliquer par le fait que ces molécules sont également probablement en partie volatilisées, alors que les HAPs à trois cycles sont plus faiblement volatilisés (Byrns, 2001). Par ailleurs, un bilan matière à partir des analyses de boues conduit ici à la conclusion que le flux de HAPs éliminé par la purge de boue représente respectivement moins de 0,1% de la charge entrant pour les HAPs à deux cycles et de 1 à 30% pour les autres molécules (Log Kow $> 4,35$) (Figure III.9). Mais ceci reste qualitatif étant donné que 3 échantillons seulement de boues ont été analysés sur la période 3.

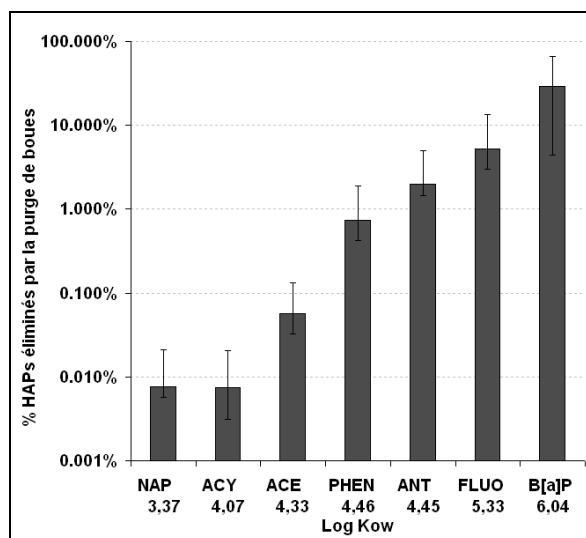


Figure III.9 : Fractions de HAPs biosorbés et éliminés par la purge des boues.

III.4 Conclusions

L'objectif de cette partie était d'évaluer les performances épuratoires d'un procédé biologique séquencé (SBR) pour l'élimination de substances prioritaires (BTEX, HAPs) d'un effluent synthétique. Des variations des conditions opératoires ont été appliquées au cours du temps et une période d'inhibition de l'activité biologique a été évaluée afin d'étudier l'impact de ces scénarios sur les performances. Hors période d'inhibition, l'efficacité d'élimination de la matière organique a atteint 93%, tout en maintenant une concentration en DCO soluble en sortie inférieure à 5% de la charge totale, quelques soient les conditions opératoires appliquées. Les molécules sélectionnées (BTEX et HAPs) sont alors parfaitement éliminées de la phase aqueuse. Les résultats du bilan matière sur la matière organique au sein du SBR (phase de stabilisation : phase 1) indiquent que la fraction de DCO convertie en boue, la fraction de DCO nécessaire à l'oxydation du substrat et la fraction de DCO perdue étaient respectivement de 13%, 39%, et 48% de la DCO totale.

L'étude a permis de caractériser la contribution de la volatilisation dans ces traitements pour les molécules BTEX et les HAPs à deux cycles. Des tests ont permis d'estimer les coefficients de transfert par volatilisation, ils montrent que la majorité des composés volatils sont transférés de la phase liquide vers l'atmosphère, en moins d'une heure. Ces résultats confirment également que la fraction de la DCO perdue (48%), calculée lors du bilan matière serait due essentiellement à la volatilisation des composés volatils (les BTEX représentent 48% de la DCO totale lors de la phase 1). Les composés solubles et volatils (BTEX et les HAPs les plus légers : NAP, ACE, ACY) semblent être éliminés préférentiellement par entrainement gazeux ou volatilisation pendant la phase d'aération,

alors que la biodégradation joue un rôle mineur. Les cinétiques de volatilisation suivent une vitesse d'ordre un et ne semblent pas affectées par la présence de biomasse ou d'autres substrats.

La biosorption joue un rôle dans l'élimination des HAPs uniquement pour les HAPs testés les plus lourds (PHE, ANT, FLUO dont $\text{Log } K_{ow} > 4,35$). Des tests de sorption en batch et des analyses des boues purgées en sortie du procédé confirment que seul ces composés sont accumulés de manière significative. La biosorption ne semble pas influencée par l'acclimatation de la biomasse dans le cas du naphthalène.

A partir de ces éléments, il nous est apparu important de développer un outil de modélisation dynamique capable de prédire correctement ces processus. Il sera ensuite possible de tester différents scénarii en vue d'améliorer la biodégradation des molécules et de minimiser les pertes abiotiques. Nous avons choisi dans un premier temps d'intégrer en particulier la compétition entre les phénomènes de volatilisation et la biodégradation des composés organiques volatils au sein d'un réacteur biologique aéré (*Chapitre IV*). Dans un premier temps, la modélisation de la biosorption ne sera pas abordée, bien que celle-ci soit importante à prendre en compte dans le cas des HAPs les plus hydrophobes. Nous pouvons justifier ce choix par le fait que l'ajout d'une phase adsorbante a surtout pour objectif de fixer les molécules dont les pertes par volatilisation sont importantes (BTEX et HAPs à deux cycles), pour lesquelles la biosorption joue un rôle plus mineur.

Chapitre IV : Modélisation de la
compétition entre biodégradation et
volatilisation dans un système biologique
aérobie

IV.1 Objectif et approche du Chapitre IV :

Comme cela a pu être vu dans le *Chapitre III*, les composés les plus légers et volatils, tels que les BTEX et HAPs à deux cycles (NAP, ACE, ACY), ont une forte tendance à être volatilisés dans le procédé biologique aérobie. Pour décrire et concevoir un système hybride couplant de manière optimale biodégradation et adsorption au sein d'un système aérobie, il est nécessaire de pouvoir prédire le phénomène conjoint de volatilisation. Or les modèles utilisés jusqu'à présent sont des modèles établis en régime permanent pour des systèmes opérés de manière continue.

Ici, il s'agit de développer un modèle dynamique et de faire une analyse de sensibilité. L'objectif est d'étudier l'influence des conditions opératoires, des paramètres cinétiques et des propriétés physicochimiques des molécules sur les deux voies d'éliminations majeures que sont : la volatilisation et la biodégradation. Le chapitre présenté sous la forme d'un article soumis à « Process Biochemistry » se termine par une première approche pour évaluer l'effet d'un ajout de phase adsorbante dans le réacteur biologique.

**TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER CONTAINING
HAZARDOUS AROMATIC COMPOUNDS IN SEQUENCING BATCH
REACTOR: MODELLING COMPETITION BETWEEN
BIODEGRADATION AND VOLATILIZATION**

Geoffroy Lesage, Irene Mozo, Jun Yin, Ligia Tiruta-Barna, Yolaine Bessiere, Mathieu Sperandio

Université de Toulouse; INSA, UPS, INP; LISBP, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France; INRA, UMR792, Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400 Toulouse, France; CNRS, UMR5504, F-31400 Toulouse, France.

ABSTRACT

Aerobic biological process is one of the best available technologies to remove hazardous organic substances but in the case of mono-aromatic compounds, volatilization can significantly contribute to their removal from the liquid phase. Addition of sorbent phase in activated sludge process is considered as a possible solution for upgrading existing plants. One major issue is to predict the competition between volatilization and biodegradation in activated sludge process depending on the target molecule. The aim of this study was to develop an integrated model in order to evaluate the influence of operational conditions, kinetic parameters and physical properties of aromatics molecules on the VOC's main removal pathways (biodegradation and volatilization). After a comparison with experimental data, sensitivity studies have been carried out in order to optimize aerated biological process. Results show that acclimatized biomass growth is limited by volatilisation which reduces the availability of substrate and the amount of biodegraded substrate is directly proportional to the amount of biomass. Model outputs predict that biodegradation is enhanced at high SRT, high substrate initial concentration, for molecules with low Henry's coefficient and with high growth rate population, whereas feeding mode (continuous/discontinuous) has a poor influence. Addition of sorbent can significantly improve biodegradation and reduce the gas emissions but only if sorption is fully reversible.

Key Words: *BTEX, biodegradation, volatilization, modelling, industrial wastewater*

IV.2 Introduction

Hazardous xenobiotic organic compounds are introduced in the environment via wastewaters generated by human activities and industry. As a result of new legislation (WFD2000), increased attention has been given to the fate and mass balance of a number of dangerous pollutants during the activated sludge treatment process. This study is focused on industrial wastewater containing significant amount of Volatile Organic Contaminants such as Benzene, Toluene, Ethylbenzene and p-Xylene (BTEX), phenol compounds, or volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) such as Naphthalene. These toxic compounds are commonly emitted in the environment due to their ubiquitous presence in fuel and petroleum products (Melcer, 1994). These molecules are part of the priority substances list established by European Water Framework Directive (WFD2000) because of their hazardous properties for the environment and their CMR (Cancer, Mutation and Reproduction) properties.

Aerobic biological process is one of the best available technologies. However, these pollutants are not systematically completely mineralized within treatment system. A recent review of Farhadian et al. (2008a) shows that many studies report that aerobic suspended biomass (or biofilm processes) are very efficient systems for monoaromatics hydrocarbons but generally, works do not discuss possible pollutant loss through gas stripping. In the specific case of a petrochemical wastewater treatment plant operating at high temperatures (30-45°C), Maqueda et al. (2006) found that about 50% of the COD removal was obtained via volatilisation in activated sludge process. Basically biodegradation, sorption and volatilisation are the main processes which control the fate of a soluble pollutant in activated sludge process (Byrns, 2001). Therefore, it is possible for some fraction of the pollutant to be released in the environment as part of the final effluent discharge, as a component of the wasted sludge or in the off-gas to the atmosphere. In the case of mono-aromatic compounds and low mass PAHs previous works indicated that volatilisation can significantly contribute to their removal from the liquid phase in activated sludge process (Byrns, 2001; Lee et al., 2004).

A main focus is to find strategies to enhance biodegradation and minimize the non-biotic transfer to atmosphere (volatilization). Biodegradation of mono and poly-aromatic compounds needs the acclimatization of microbial consortium, *i.e.* the development of a significant fraction of the community which would be able to degrade the specific molecule. This is only possible if this new substrate is not removed rapidly via a non biotic process like volatilisation. Among the operating parameters, hydraulic and sludge retention time, commonly determine the bioprocess capabilities. Slow growing bacteria capable of degrading specific molecule are considered to develop above a given SRT value (Clara et al., 2005). Byrns (2001) also showed that a change in SRT modified the ratio

between biodegraded and sorbed fraction for hydrophobic substances. In the case of volatile substrates, the bioavailability of molecules will be reduced by the transfer rate from liquid to gas or solid phases. Thus, for optimising the treatment of VOC in aerobic biological processes models have to take into account biotic and non-biotic mechanisms. Because industrial wastewaters can be treated with continuous system or discontinuous process (ex: sequencing batch reactor), a dynamic model has to be used for predicting the impact of feeding mode, dilution rate, aeration strategy, alternating mixing and aeration periods.

A recent proposed strategy consists in the addition of a solid sorbent in a bioreactor which could fix the volatile compounds and then increase their retention time in the process. If sorption is reversible, biodegradation could be improved and volatilization minimized (Lesage et al., 2008). A recent technique in aerobic VOC treatment is based on a two-phase partitioning bioreactor (TPPB). It is characterized by the coexistence of an aqueous phase containing the biomass and an immiscible and biocompatible organic phase, liquid (Collins and Daugulis, 1999a; Yeom and Daugulis, 2001a; Tomei et al., 2008) or solid (Prpich et al., 2006) that partitions toxic/insoluble substrates. BTEX could be dissolved or absorbed in the hydrophobic organic phase and can then be partitioned due to solid-liquid equilibrium at a concentration depending on the partition coefficient. As biodegradation kinetic controls the transfer rate, the amount of delivered substrate is considered to be optimal, minimizing the risk of biomass inhibition. The interest of solid sorbent phase for minimizing mono aromatic volatilization should be also investigated.

The fate of specific substances in secondary treatment has been modelled using steady-state mass balance (Byrns, 2001; Katsoyiannis et al., 2006; Soltanali and Hagani, 2008). These models were developed for continuous system as typically conventional activated sludge process. Yaghnaei and Rashidkhani (2005) developed a steady-state mathematical model of VOC emission rates from the fundamentals of VOC convection, volatilization and biodegradation, which has been used to study the effect of aeration recirculation in enhancing the biodegradation of VOCs in the system, using dichloromethane as a typical VOC. A mathematical model incorporating the significant factors affecting VOC emissions from a secondary treatment facility has been developed and verified with the operational data from wastewater treatment plant in south Florida by Tansel and Eyma (1999). This model includes mass transfer considerations for volatilization from clarifier surfaces and weirs, in addition to volatilization from aeration basins. But the effect of biodegradation on the fate of VOCs was assumed to be negligible.

In activated sludge process it was shown for example (Byrns, 2001) that volatilisation can contribute from 20 to 60% of removal of substances whose Henry's coefficient are between 100 and 1000 Pa.m³.mol⁻¹ (Byrns, 2001). On the other hand, results indicated that sorption on biomass do not

contribute significantly for the molecule whose the octanol water partitioning coefficient was below a given value ($\log K_{ow} < 4$) (Byrns, 2001). Hence in this work, the selected molecules are clearly substances for which sorption is not significant but volatilisation and biodegradation are competing processes.

Whereas steady-state models were regularly discussed, dynamic modelling of simultaneous volatilisation and biodegradation has been poorly evaluated. Maqueda et al. (2006) proposed a set of dynamic equations for describing the biodegradation and volatilisation of organic pollution in petrochemical wastewater treatment in activated sludge process. This work mainly underlined the effect of temperature on volatilisation transfer rate. However kinetics expressions were only based on global parameters according to COD removal and were not transposable for single substance. Therefore until now, there is no study on the modelling of the fate of VOC in a system dynamically operated as sequencing batch reactor. In such a system volatilisation from surface and through bubbles need to be dissociated as aeration phase (bubble diffuser) and agitation phase (mechanical impeller) are successively used. Previous studies were able to derive an empirical relationship between the oxygen transfer coefficients based on the relative aqueous diffusivity of oxygen and VOC (Matter-Müller et al., 1981; Roberts et al., 1984; Bielefeldt and Stensel, 1999b). Alternatively molecule transfer rate was related to Henry's Law constant which is known for each substance (Dunovant et al., 1986; Byrns, 2001; Katsoyiannis et al., 2006). It could be noted that models commonly did not dissociate the volatilisation from surface aeration and from diffused air which make impossible the simulation of alternated mixing and aeration phase.

Another major challenge in these models is to choose properly biodegradation rate for each substance. Generally, a first-order expression (simplified version of Monod equation) is used and is believed to apply at low chemical concentrations as typically exist in municipal wastewater. But this is not systematically verified for industrial wastewater especially if the system is operated with sequencing batch feeding mode.

Therefore in this work, it is proposed to investigate the competition between volatilization and biodegradation in a SBR process treating a multi-constituents high strength wastewater. A first purpose is to quantify and model separately VOC volatilisation from fine bubble aeration and surface aeration. Secondly a model including multi-substrate degradation and biomass growth is combined and simulations are compared with experimental data obtained in a lab scale bioreactor. Influence of different parameters is then evaluated: physical molecules properties (Henry's law constant), operational conditions (SRT, influent concentration, feeding study), kinetic parameters (maximal growth rate). Finally, effect of adsorbent/absorbent solid support addition to a conventional aerobic biological reactor will be evaluated.

IV.3 Materials and methods

IV.3.1 Modelling

IV.3.1.1 Gas/liquid transfer

The rate of volatilization from a water-air interface depends on the concentration of volatile organics in the water, volatility of the individual compounds, surface area of the water exposed to gas phase, degree of agitation of the water surface, and the residence time of the water in the tank. Here contribution of both surface and bubble aeration are considered independently.

Surface aeration model

The conventional two-film theory relies into the assumption that overall resistance to mass transfer results from resistance through two thin films (gas and liquid) adjacent to the gas-liquid interface. If compounds are sufficiently volatile (Mackay and Leinonen, 1975), as for BTEX, assumption that the liquid-phase resistance controls the rate of interface mass transfer may be accepted (the resistance of the gas phase is considered negligible). Consequently, it comes that a solute transfer rate through the water surface is:

$$r_{S, stir} = -(K_L a)(S_k - S_{i,k}) \quad \text{Equation IV.1}$$

where K_L is the overall mass transfer coefficient, S_k the concentration of compound k in the liquid phase, $S_{i,k}$ is the chemical concentration at the water-air interface, and a is the specific interfacial contact area between air and water (Peng et al., 1995). As the transfer resistance in the gas phase is considered negligible the chemical concentration, S_i , at the interface can be approximated to be the concentration in equilibrium with bulk-air phase concentration for VOCs with high H . Moreover, at open surfaces or surface-aerated processes, the concentration of most VOCs in the bulk-air phase is generally assumed to be negligible due to ventilation (Melcer, 1994) which means that S_i close to zero. Therefore in the following study, surface volatilisation (mainly influenced by stirring) is modelled by a first-order kinetic with a constant noted $k_{stir,k}$. This global mass transfer coefficient will depend on mixing intensity, geometrical characteristics and diffusion of the solute in water.

Bubble aeration model

This model is based in the application of a mass balance to the gas phase in a rising air bubble flow, assuming that the air flow rate is constant and that the liquid phase is well mixed. Gas-liquid transfer in the bubbles could be also controlled by liquid transfer resistance. However using standard reactor geometry with fine bubble aeration, experimental data (measurement) showed that equilibrium with liquid was nearly completed in the bubble rising to the surface. Under this assumption, the transfer rate is directly linked to gas flow rate. It means that concentration in liquid, $S_{i,k}$, and gas, $P_{i,k}$ in the bubble rising the surface are related by:

$$P_{i,k} = H_k \frac{S_{i,k}}{M_w} \quad \text{Équation IV.2}$$

where Henry's law constant of the component k, H_k , is expressed in Pa.m³/mol and M_w is the molar mass.

Under these conditions, the transfer rate is related to the quantity of gas transferred to the atmosphere:

$$r_{S,bub} = -\frac{Q_G}{V_m} y_k \frac{M_w}{V_L} \quad \text{Équation IV.3}$$

where the fraction of gas transferred has been expressed as a relation of the partial pressure, P_k , of the compound and the total pressure, P_{atm} : $y_k = P_k / P_{atm}$

Considering the Henry's Law, Eq IV.2 and IV.3 leads to:

$$r_{S,bub} = -\frac{Q_G}{V_L V_m} \frac{H_k}{P_{atm}} S_k \quad \text{Équation IV.4}$$

At the end, global volatilization process is considered as a sum of both surface volatilization and bubbles transfer which both follows a first-order kinetic:

$$r_{S,vol} = r_{S,bub} + r_{S,stir} = k_{vol,k} \cdot S_k = (k_{bub,k} + k_{stir,k}) \cdot S_k \quad \text{Équation IV.5}$$

where:

$$k_{bub,k} = \frac{Q_G}{V_L V_m} \frac{H_k}{P_{atm}} \quad \text{Équation IV.6}$$

If only volatilization occurs in the reactor, evolution of solute concentration (S_k) follows:

$$S_k = S_{0,k} \exp(-k_{vol,k} t) \quad \text{Équation IV.7}$$

where $S_{0,k}$ is the initial concentration in the bulk-water phase. This behaviour will be confirmed by experimental data. This model presents the advantage of taking into account both effect of air flow rate and mechanical stirring if necessary.

IV.3.1.2 Sorption/Desorption on a solid phase

In order to evaluate the effect of an adsorbent phase addition in the activated sludge, on the competition between volatilisation and biodegradation, a sorption model was introduced only for the last simulation (paragraph 3.3.5). Based on the Langmuir theory, *i.e.* a reversible transfer between adsorbent and adsorbate (Langmuir, 1918) adsorption and desorption kinetics are expressed as:

$$r_{A,k} = k_{A,k} \cdot S_k \cdot (1 - \theta_k) \quad \text{Équation IV.8}$$

$$r_{D,k} = k_{D,k} \cdot \theta_k \quad \text{Équation IV.9}$$

where $k_{A,k}$ and $k_{D,k}$ are the adsorption and desorption rate constants. The proportion of the surface occupied by the solute k (θ_k) is defined as:

$$\theta_k = \frac{X_{A,k}}{X_{A,k,\max}} = \frac{S_{0,k} - S_k}{X_{A,k,\max} \cdot m} \quad \text{Équation IV.10}$$

where $X_{A,k}$ and $X_{A,k,\max}$ are the adsorption capacity of adsorbent at any time and its maximum value, $S_{0,k}$ is the concentration of adsorbate in solution at time zero, while m represent the quantity of adsorbent. When a solute is equilibrated with a surface, the adsorption rate ($r_{A,k}$) must be equal to the desorption rate ($r_{D,k}$).

And the overall rate equation for adsorption can be further expressed as:

$$\frac{d\theta_k}{dt} = r_{A,k} - r_{D,k} = k_{A,k} \cdot S_k \cdot (1 - \theta_k) - k_{D,k} \cdot \theta_k \quad \text{Équation IV.11}$$

Eq. (IV.11) has been widely referred to as the Langmuir kinetics (Kuan et al., 2000; Liu and Shen, 2008b) and could be written as follow:

$$r_{S,ad} = -k_{A,k} \cdot S_k \cdot (X_{A,k,\max} - X_{A,k}) + k_{D,k} \cdot X_{A,k} \quad \text{Équation IV.12}$$

The coverage fraction linear isotherms are often observed for hydrocarbon sorption at narrow concentration ranges and low concentration levels. This behaviour implies that sorption is not dependent on the initial hydrocarbon concentration on the aqueous solutions. The linear sorption behaviour may be described by the equation:

$$X_{A,k,\max} = K_{A,k} \cdot S_k \quad \text{Équation IV.13}$$

where $K_{A,k}$ is the distribution coefficient.

Substitution of Eq. (IV.13) into Eq. (IV.12) leads to the equation which could be used in the global transfer model to determine the sorption rate of a compound k:

$$r_{S,ad} = -k_{A,k} \cdot S_k \cdot (K_{A,k} \cdot S_k - X_{A,k}) + k_{D,k} \cdot X_{A,k} \quad \text{Équation IV.14}$$

IV.3.1.3 Biodegradation kinetic and global model

Depending on the selected substance, biodegradation is modelled either by a Monod expression, or by a first order kinetic. As shown on Table IV-1, for molecule with a relatively high concentration (more than 10 mg/L), Monod expression is proposed (most of the parameters were found for a Monod equation in literature):

$$r_{S,bio} = -\frac{\mu_{m,k} X_{b,k} S_k}{Y_k (K_{s,k} + S_k)} \times \frac{S_0}{S_0 + K_{O,H}} \quad \text{Équation IV.15}$$

On the other hand for molecule with lower concentration (ex: PAHs) a simplified first order expression is proposed (for these molecules most of the parameters were found for a first order equation in literature) which is a simplified version of Monod equation when $S_k \ll K_{s,k}$:

$$r_{S,bio} = -\frac{\mu_{m,k} X_{b,k} S_k}{Y_k \cdot K_{s,k}} = -Kb \cdot X_{b,k} S_k \quad \text{Équation IV.16}$$

Biomass growth was related to substrate utilisation rate:

$$r_{X,bio} = -Y_k \cdot r_{S,bio} \quad \text{Équation IV.17}$$

where S_k = concentration of organic compound in aeration tank, $r_{S,bio}$ = biodegradation rate, $\mu_{m,k}$ = maximum specific substrate utilization rate, $X_{b,k}$ = biomass concentration, $K_{s,k}$ = half-velocity constant, Y_k = true yield coefficient and Kb = first-order kinetic biodegradation constant.

In present work, bacterial consortium growth on multiple substrates is described based on the sum of specific biomasses growth (Yoon et al., 1997). Noted that, application of this principle involves that biomass formation consider the biomass concentration able to degrade each particular substrate (Okpokwasili et al., 2006). Previous success in using sum kinetics to predict biomass growth has already been verified (Shuler et al., 2002; Littlejohns et Daugulis 2008).

As shown on Table IV-1, process kinetics and stoichiometric coefficients to describe the interactions and transformations among model components are expressed in a matrix format (Henze et al., 1987b). The model proposed has five model components taking part in biological reactions and

transfer phenomena, i.e., specific substrate concentration in liquid phase (S_k), heterotrophic biomass developed on each substrate named k ($X_{b,k}$), residual inert biomass (X_I), dissolved oxygen (S_O) and finally, aromatic ab/adsorbed compound ($X_{A,k}$). As mentioned, a specific biomass is supposed to degrade each particular aromatic substrate. Biological conversion are given in process (1) and (2) whereas non biotic processes are represented by kinetic rate expressions (3), (4) and (5) that correspond respectively to gas/liquid transfer of aromatic substrate k, gas/liquid transfer of oxygen and adsorption/desorption of aromatic substrate k, on an ab/adsorbent phase. In this model, there will be as much kinetic expressions referring to aromatic substrate as the total number of different substrates, k.

The mathematical model consisting in a number of differential equations was implemented in the AQUASIM® simulation software. Specific mass balances corresponding to the successive operating cycle of the bioreactor (feeding, reaction, sludge wastage, settling, withdraw) were solved. As an example, for each specific substance (soluble) the instantaneous mass balance in the sequencing batch reactor can be expressed as followed:

$$\frac{dV_L \cdot S_k}{dt} = V_L \cdot (r_{S,vol} + r_{S,bio} + r_{S,ad}) + Q_{in} \cdot S_{k,in} - Q_{out} \cdot S_k \quad \text{Équation IV.18}$$

For a specific biomass

$$\frac{dV_L \cdot X_{b,k}}{dt} = V_L \cdot r_{X,bio} - Q_{was} \cdot X_{b,k} \quad \text{Équation IV.19}$$

The pseudo-steady state was considered to be reached when two successive batch profiles were rigorously identical and when the biomass concentration was stable from one cycle to another. This was obtained when the simulation time was higher than three times SRT value.

Table IV-1: Model matrix: stoichiometric and kinetic rates expressions for biological reaction processes and transfer mechanisms

Component i	1	2	3	4	5	
Process j	X_I	S_O	$X_{b,k}$	S_k	$X_{A,k}$	Kinetic expression (Q_i)
1 Aerobic Growth of specific microorganisms $X_{b,k}$ on S_k		$-\frac{(1-Y_k)}{Y_k}$	1	$-\frac{1}{Y_k}$		$\mu_{m,k} \frac{S_k}{S_k + K_{S,k}} \frac{S_O}{S_O + K_{O,H}} X_{b,k}$
2 Decay of specific microorganisms $X_{b,k}$	f_{X_i}	$-(1-f_{X_i})$	-1			$b_k X_{b,k}$
3 Gas/Liquid Transfer of S_k				-1		$k_{vol,k} S_k$
4 Gas/Liquid Transfer of Oxygen		1				$(K_L a)_{O_2} \cdot (S_{Omax} - S_O)$
5 Sorption/Desorption of S_k				-1	1	$k_{A,k} S_k \cdot (K_{A,k} \cdot S_k - X_{A,k}) - k_{D,k} \cdot X_{A,k}$

IV.3.2 Experiments

IV.3.2.1 Experimental set-up

The experimental set-up is a sequencing batch reactor (SBR). Reactor was made of glass and all the tubing was Teflon®. It was equipped with an impeller (four pale marine helice, 5 cm diameter) consisting of a 145 mm × 245 mm (inner diameter × height) cylinder providing a reaction volume of 2.5 L. The mechanical stirring system employed allowed a rotational speed up to 1350 rpm. The inlet air was blown into the reactor through a fine bubble stainless steel diffuser (0.4 mm) able to provide up to 2.16 Nm³ air /d. The aeration rate (and thus the oxygen transfer coefficient $(K_L a)_{O_2}$) was fixed in order to avoid oxygen limitation for aerobic conditions during biodegradation. It was found that a $(K_L a)_{O_2}$ value of 350 d⁻¹ (0.24 min⁻¹) was larger enough to maintain an oxygen concentration of 3.2 gO₂/m³ in the reaction media if all feed was entirely biodegraded. It corresponds to an air flow rate of 0.528 Nm³ air/d. The oxygen uptake rate (OUR) was determined online by measuring the decrease

in the dissolved oxygen (DO) concentration in an air-tight vessel in order to characterize microbial activity.

The bioreactor was initially seeded with activated sludge taken from a petrochemical and chemical wastewater treatment plant. It was then operated during 150 days before kinetics were followed. The reactor was fed with a synthetic organic substrate that included readily biodegradable carbon source (49% of the inlet COD: methanol, ethanol and acetate) amended with targeted compounds, BTEX and PAHs (51% of the inlet COD). The volumetric loading rate was ranged from 2.2 to 2.8 kgCOD.m⁻³.d⁻¹ depending on the operating phases (three different periods). A 100:5:1 C:N:P ratio was applied. The reactor was operated by cycles of 6 h including influent filling (10 min), reaction (305 min), settling (30 min) and effluent withdrawal (15 min) with a hydraulic retention time of 1.25 days and an imposed sludge retention time of 12 days. The temperature of the reactor was kept at 20°C whilst pH-value around 7 was maintained (NaOH, HCl).

IV.3.2.2 Analytical Techniques

The reactor was monitored daily for effluent COD, soluble COD, and both mixed liquor suspended solids (MLSS) and mixed liquor volatile suspended solids (MLVSS). COD measures were conforming to AFNOR NFT 90-101 norm. MLSS and MLVSS were characterized following respectively, AFNOR 90-105 and AFNOR 90-029 norms.

The aromatic compounds were analyzed by HS-GC-MS. Naphthalene was purchased from Aldrich. Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p-Xylene, and Methanol were all purchased from Sigma (more than 99% purity). The method was as follow: Helium was used as a carrier gas at a column flow rate of 1.2 mL/min. The injection port temperature was 250 °C and the volume of 1 mL gas is injected in split mode (with a ratio of 1: 20) for samples whose concentration is greater than 0.1 ppm. For samples with low concentrations (less than 0.1 ppm), the injection will take place in splitless mode. The initial oven temperature was 40 °C for 5 minutes, then the temperature was ramped at 5 °C /min to temperature of 120 °C, finally rise the temperature up to 260 °C at 30 °C /min and maintain 5 min. The effluent is transferred from the column to the mass spectrometer, via a transfer line heated to 280 °C, and passes through a source of electron impact ionization (70 eV, temperature of electrodes: 160 °C). BTEX analytical internal standard was 1.3.5 trimethylbenzene (TMB).

IV.3.2.3 Kinetic experiments

Kinetic tests were performed initially in the reactor in abiotic condition and after 150 days of operation in biotic condition. Volatilisation was first characterised in the reactor under two different abiotic conditions in demineralised water media: with only stirring (430 rpm) for the test 1 and with both aeration (0,528 Nm³air/d) and stirring (430 rpm) during the test 2. Target pollutants concentrations were monitored over time after an instantaneous injection. Gas chromatography was used to measure BTEX, naphthalene concentration as described below. Similarly during the operation of the biological reactor, a specific target pollutants injection was performed into the bioreactor. Not only aromatic compounds concentrations were followed in the liquid but also oxygen uptake rate (OUR) as an indicator of the bio-oxidation of the aromatic compounds.

IV.4 Results and discussion

IV.4.1 Assessment of Gas/Liquid model from abiotic tests (*cf* Annexe 3)

Volatilization rate of organic compounds follows a first order kinetic (process (3) of the model matrix). First order constant is calculated and involves a contribution of both bubble reactor aeration, k_{bub} and transfer due to surface gas renovation, k_{stir} . Bubble transfer constant, k_{bub} was theoretically calculated as a function of solute properties and environmental conditions whilst k_{stir} was determined experimentally based on data obtained from abiotic test 1 in the SBR (only stirring here imposed at 430 rpm). Experimental datas (concentration as function of time) were plotted in a log scale whose the slope is then the k_{stir} value for each component.

Both parameter estimation (k_{stir} value) and adequacy of the volatilisation model prediction was then validated by a second abiotic test where agitation and bubble aeration were present in the SBR. The global k_{vol} parameter for each molecule was modelled from the sum of k_{stir} and k_{bub} calculated from molecule properties. In addition the k_{vol} -value was also experimentally determined by logarithmic linearization. Adequacy of the first order kinetic was verified by the mean square regression ratio tests, R²-value (0.9281-0.9330).

Model verification is based on the comparison between the experimental value of k_{vol} and modelled k_{vol} . As shown on Table IV-2, k_{vol} values predicted by the volatilisation model were compared to measured values. Similar values are obtained for Toluene, Xylene, and Ethylbenzene but the deviation is higher for Benzene and Naphthalene (maybe due to assumption of ideal transfer in bubbles).

Table IV-2: Experimental and predicted values of volatilisation rate constants.

Compound	k_{vol} (1/min) (model) (= k_{bub} + k_{stir})	k_{vol} (1/min) (data*)	k_{vol} (model) / k_{vol} (data*)	k_{bub} (1/min)	k_{stir} (1/min)
B	0,0594	0,0748	0,79	0,0365	0,0229
T	0,0648	0,0616	1,05	0,0416	0,0232
E	0,0706	0,0658	1,07	0,0526	0,0180
X	0,0627	0,0648	0,97	0,0397	0,0230
NAP	0,0208	0,0153	1,36	0,0081	0,0127

*1st order kinetic adjusted to experimental data

In addition, evolution of concentration during one SBR cycle carried out for volatilization test is shown in Figure IV.1. The model fits correctly to the experimental data for the different molecules. These results confirm the quality of the global model for taking into account the effect of Henry's law constant (different for each molecule) on the Gas-liquid transfer kinetic (Henry's Law constant vary from 123 to 811 Pa.m³/mol from naphthalene to ethylbenzene).

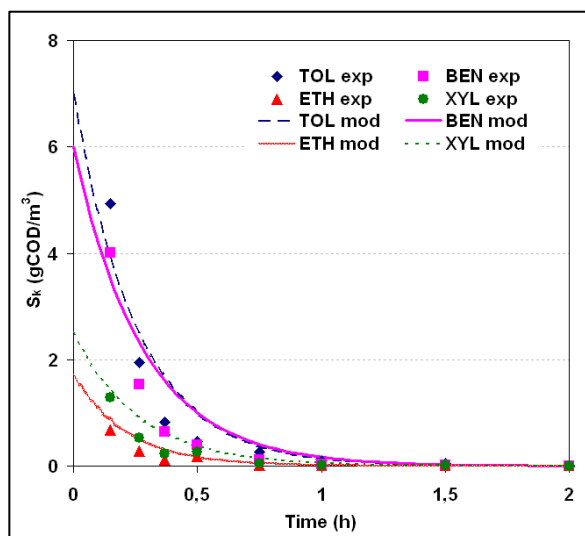


Figure IV.1: Comparison of experimental and simulated data: volatilization kinetics of BTEX.

Comparing contributions of bubble transfer and surface transfer to volatilization, it is seen that k_{bub} is greater than k_{stir} for BTEX, meaning that aeration effect is more important in VOCs volatilization in this case than surface aeration. It is the inverse for naphthalene showing k_{stir} higher than k_{bub} . The constant k_{stir} is directly linked to the gas-liquid transfer coefficient which is correlated to the molecular diffusivity in water, whereas the k_{bub} is correlated to the Henry's Law equilibrium constant.

Data confirmed, also, that this transfer rate is faster for monocyclic aromatic (hydrophilic and most volatile) than for a polycyclic aromatic (hydrophobic and less volatile).

Summarizing, the kinetic parameters that were determined and calculated were validated by including them into the volatilization model for all BTEX and NAP. The good agreement between the predicted and measured k_{vol} -values in the test of volatilization indicates the validity of the gas/liquid model developed in current work. It is then possible to integrate this model with biodegradation in order to study the competition between both mechanisms.

IV.4.2 Comparison of SBR simulation with experimental data

Biodegradation and volatilisation model (process 1 to 4) were combined and the results were compared to the experimental data from SBR process. Parameters values are obtained on the basis of both experimentally measured and reported values in literature, *i.e.* biokinetic parameters of BTEX (Littlejohns et Daugulis, 2008). Table IV-3 lists the kinetic and stoichiometric coefficient used to implement dynamic model. One typical batch experiments of the SBR process has been selected to verify if the developed model adequately describes the observed trends. Experimental and simulated results are plotted in Figure IV.2. It shows oxygen uptake rate (OUR) measurements and removal kinetics of the four most volatile targeted compounds: Benzene, Toluene, Ethylbenzene and p-Xylene. COD concentration dropped from 207 to 1 mgCOD/L in 1.5 hour and then decrease below of 0.01mgCOD/L at the end of the cycle. As a matter of fact, Benzene, Toluene, Ethylbenzene and p-Xylene were quickly removed from liquid, and their concentrations declined to 0.084 mgCOD/L, 0.128 mgCOD/L, 0.036 mgCOD/L and 0.088 mgCOD/L, respectively, within one hour and a half. Simulated results are also shown on the Figure IV.2.

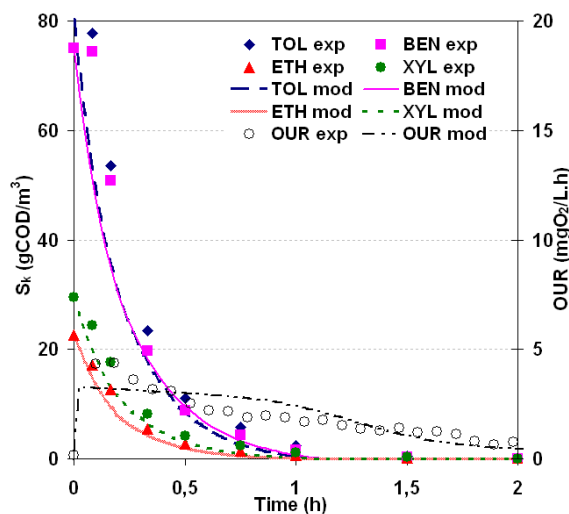


Figure IV.2: Benzene, Toluene, Ethylbenzene and p-Xylene concentration profiles and Oxygen Uptake Rate in the SBR during a spike test (experimental and simulated data).

Here it should be pointed out that modelling of the substrate biodegradation rate and the respirometric activity are very sensitive to the biomass concentration ($X_{b,k}$) and the maximal growth rate ($\mu_{m,k}$) as it will be demonstrated latter. Thus it means that this simulation gives only an idea of the best fit which could be obtained if the stabilized biomass was correctly predicted by a long term simulation (here results are obtained with $X_{b,1}=X_{b,2}=X_{b,3}=X_{b,4}= 2 \text{ mgCOD/L}$). Resulting model outputs are in accordance with the experimental data. Elimination kinetic for each BTEX and Oxygen Uptake Rate were able to be represented by the model.

OUR curve (after subtracting endogenous activity) indicates a relatively small oxygen consumption of about $4.7 \text{ mgO}_2/\text{L.h}$, showing that BTEX were, here, poorly biodegraded. Moreover, a mass balance at steady state of the SBR (data not shown) stand out that the percentage of COD converted to biomass was 6.2% and according to oxygen uptake rate (OUR), the oxidized fraction of the substrate was 45.8%. Hence, the fractions of the COD removed due to non-biotic phenomena were as high as 48% of the inlet COD for a 49% of the COD in the feeding constituted by BTEX and Naphthalene. Hence, all results (model and experimental mass balance) indicate that volatilization remains the main mechanism for the COD removal in the SBR under these operational conditions.

Table IV-3: Kinetic and stoichiometric coefficients for the optimum calibration of the experimental results.

Parameter	Symbol	Unit	Nominal Values	Range		Sources
				Min	Max	
<i>Stoichiometry and Kinetics</i>						
Inert fraction of biomass $X_{b,k}$	f_{xi}	--	0,08			Henze et al. (1987)
Half saturation constant for oxygen	$K_{O,H}$	gO_2/m^3	0,2			Henze et al. (1987)
Respiration rate coefficient of $X_{b,k}$	b_k	1/d	0,24			Henze et al. (1987)
Overall mass transfer coefficient of oxygen	$(K_L a)_{O_2}$	1/d	350			This study (measured)
Maximum liquid concentration of oxygen (20°C)	$S_{O,max}$	gO_2/m^3	9,2			
Yield coefficient for $X_{b,k}$ growth on S_k (toluene case)	Y_k	$gCOD_{X_{b,k}}/gCOD$	0,571			Littlejohns et al. (2008)
Maximum growth rate of $X_{b,k}$ on S_k (toluene case)	$\mu_{m,k}$	1/d	10	0,5	20	Littlejohns et al. (2008)
Half saturation constant for S_k (toluene case)	$K_{S,k}$	$gCOD/m^3$	10			Littlejohns et al. (2008)
Volatilization kinetic constant of S_k (toluene case)	$k_{VOL,k}$	1/d	90	30	100	This study (measured)
Sorption kinetic constant for S_k (toluene case)	$K_{A,k}$	1/d	100			This study (assumed)
Desorption kinetic constant for S_k (toluene case)	$K_{D,k}$	1/d	100			This study (assumed)
Partition coefficient for S_k (toluene case)	$K_{A,k}$	$(gCOD/m^3)/(gCOD/m^3)$	50	0,05	50	This study (assumed)
Inhibition constant for S_k^*	$K_{i,k}$	$gCOD/m^3$				
Henry's law constant for S_k (toluene case)	H_k	$Pa.m^3/mol$	636	123	811	Yaws et al. (1991)
<i>Operational Conditions</i>						
Hydraulic Retention Time	HRT	d	1,25			
Solid Retention Time	SRT	d	16	4	32	
Feeding step duration	ΔT_{feed}	d	0,007	9,3E-05	0,125	
Organic Loading Rate	OLR	$kgCOD/m^3.d$	0,08			
Pollutant inlet concentration	$S_{k,in}$	$gCOD/m^3$	100	1	100	
Active biomass initial concentration	$X_{b,ko}$	$gCOD/m^3$	25	1	1000	
Gas flow rate	Q_G	Nm^3/d	0,528			
Temperature	T	°C	20			
Pressure	P	Pa	101325			

*inhibition is not considered in this study

IV.4.3 Sensitivity Analysis

A sensitivity analysis was then performed in order to understand the key parameters which control the competition between biodegradation and volatilization in the SBR system. Based on these simulations, qualitative information is expected to be obtained in order to improve biodegradation and minimizing volatilisation. Simulations are performed with the parameters and operational conditions values listed in Table IV-3 and influence of only one parameter is elucidated for each simulation. Also, this analysis is focused on only one specific substrate which is chosen as a volatile molecule type for the study (toluene). It means that only the biomass developed for degrading this specific molecule is considered, even if more biomass is obviously developed on the other substrates. Both, short and long-term simulations (three times SRT value) are executed to compare SBR behaviour at the beginning, in function of input conditions, and at the steady state of the reactor. At the end of simulation, the fraction of biodegraded substrate has been obtained by integrating the volatilization rate correspondent to a cycle representative to the steady state and dividing between the mass of substrate introduced by the feeding for one cycle. The ratio between %biodegraded and %volatilized, α , will give information about the relation between the substrate biodegraded and volatilized under given conditions.

IV.4.3.1 Influence of volatilization on biomass development

As shown in Figure IV.3, it has been verified that the biomass concentration value at the steady state is independent of the initial concentration of biomass considered to initialize the simulation.

Limitation of biodegradation due to volatilization phenomena could be, also, appreciated in Figure IV.3 by comparing a simulation with volatilization and another in which volatilization process is switched off.

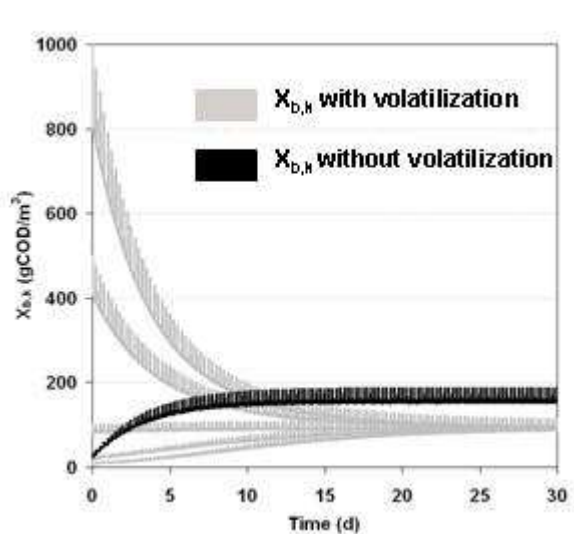


Figure IV.3: Biomass development in the SBR for different initial active biomass concentrations with volatilization process activated ($X_{b,k0} = 1; 25; 100; 500$ and 1000 gCOD/m^3) and without ($X_{b,k0} = 25 \text{ gCOD/m}^3$)

If no volatilization occurs, stabilized biomass developed in a continuous activated sludge process at steady state could be traditionally determined as follows (Metcalf and Eddy, 4th edition) :

$$X_{b,stab} = \frac{Y_k(S_{0,k} - S_k)}{\left(\frac{1}{SRT} + b_k\right)HRT} \quad \text{Équation IV.20}$$

In a sequencing batch reactor reaching a pseudo-steady state condition, a similar value is obtained in the reactor. In our reference conditions, the theoretical quantity of biomass (from Eq. IV.20) at the steady state is 177 gCOD/m^3 . A very similar value is obtained in the dynamic simulation without volatilization, around 190 gCOD/m^3 (black line in Figure IV.3). However, when volatilization is present, only a fraction of the theoretical quantity of biomass is developed at the stable state in spite of the biomass concentration used to initialize the simulation (grey lines). So, whatever the initial amount of adapted biomass, a fraction of substrate being lost by volatilization, biomass concentration, $X_{b,stab}$, progressively stabilized to a fraction of the theoretical value obtained without

volatilization. Here, the biomass concentration value at the steady state reaches a value of 92gCOD/m³, which corresponds to 52% of the biomass developed if volatilization was not present. Hence the effect of volatilization in biodegradation could be translated by a competition on substrate, both processes consuming aromatic substrate leading to a limitation of biomass development in the aerated tank.

IV.4.3.2 Influence of physical property: Henry's constant (H)

Sensitivity of simulation to Henry's law constant is first evaluated. The range of H_k selected to vary in the simulation correspond to the same order of BTEX and Naphthalene that, obviously, verifies the assumptions of this model. In the Figure IV.4(a), it can be seen that the amount of biomass developed falls from 160 to 60 gCOD/m³ as the H-value increase from 123 (for naphthalene) to 811 (for ethylbenzene) Pa.m³/mol. Moreover, the fraction of substrate biodegraded decreases considerably (α falls from 11 to 0.8) as a consequence of increasing H-value (Figure IV.4(b)).

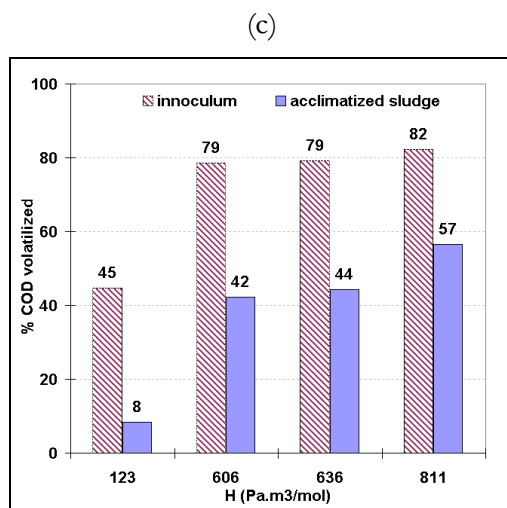
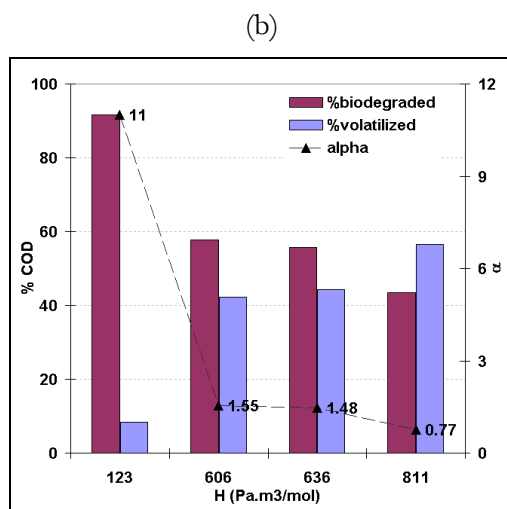
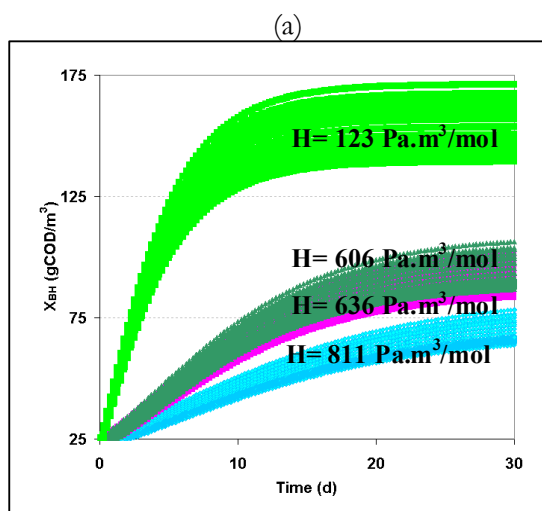


Figure IV.4: Influence of Henry's constant on (a) biomass acclimatization; (b) biodegraded and volatilized fraction of substrate at steady-state; (c). volatilized fraction of substrate during the first SBR (inoculum) cycle and during a cycle after steady state establishment (acclimatized sludge).

It is clear that more volatile is the molecule, i.e. H correspondent to Ethylbenzene ($811 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$), more tedious it is for acclimatized biomass to develop. Explanation of this fact is that volatilization decrease the fraction of the introduced substrate available to be biodegraded. Hence, the biomass developed is limited and the biodegraded substrate percentage is lower than for other molecules with lower propensity to transfer to the gas phase. Here, results underline the relevance of Henry's law constant in controlling the capacity of volatilization to limit biodegradation.

Nonetheless, acclimatization of biomass must be considered because for the same toxic substrate, H-value fixed, the percentage removed by volatilization will not be the same before and after acclimatization of the biomass to this toxic. Effectively, Figure IV.4(c) shows that in the case of H correspondent to naphthalene, assuming an initial biomass concentration of $25\text{gCOD}/\text{m}^3$, acclimatization reduces the percentage of substrate volatilized from 45 to 8 %. Indeed, for molecules more volatiles, H correspondent to Ethylbenzene, the effect is also observed when reducing the percentage volatilized from 82 to 57%.

Furthermore, the oxygen uptake rate, OUR and the aromatic compound rate elimination for one SBR cycle are plotted in Figure IV.5. Figure IV.5(a) and 5(c) refer to the initial state whilst 5(b) and 5(d) are related to the stable state. These graphs give up information about the effect of biomass acclimatization in the substrate elimination rate when comparing performances at the initial and stable state.

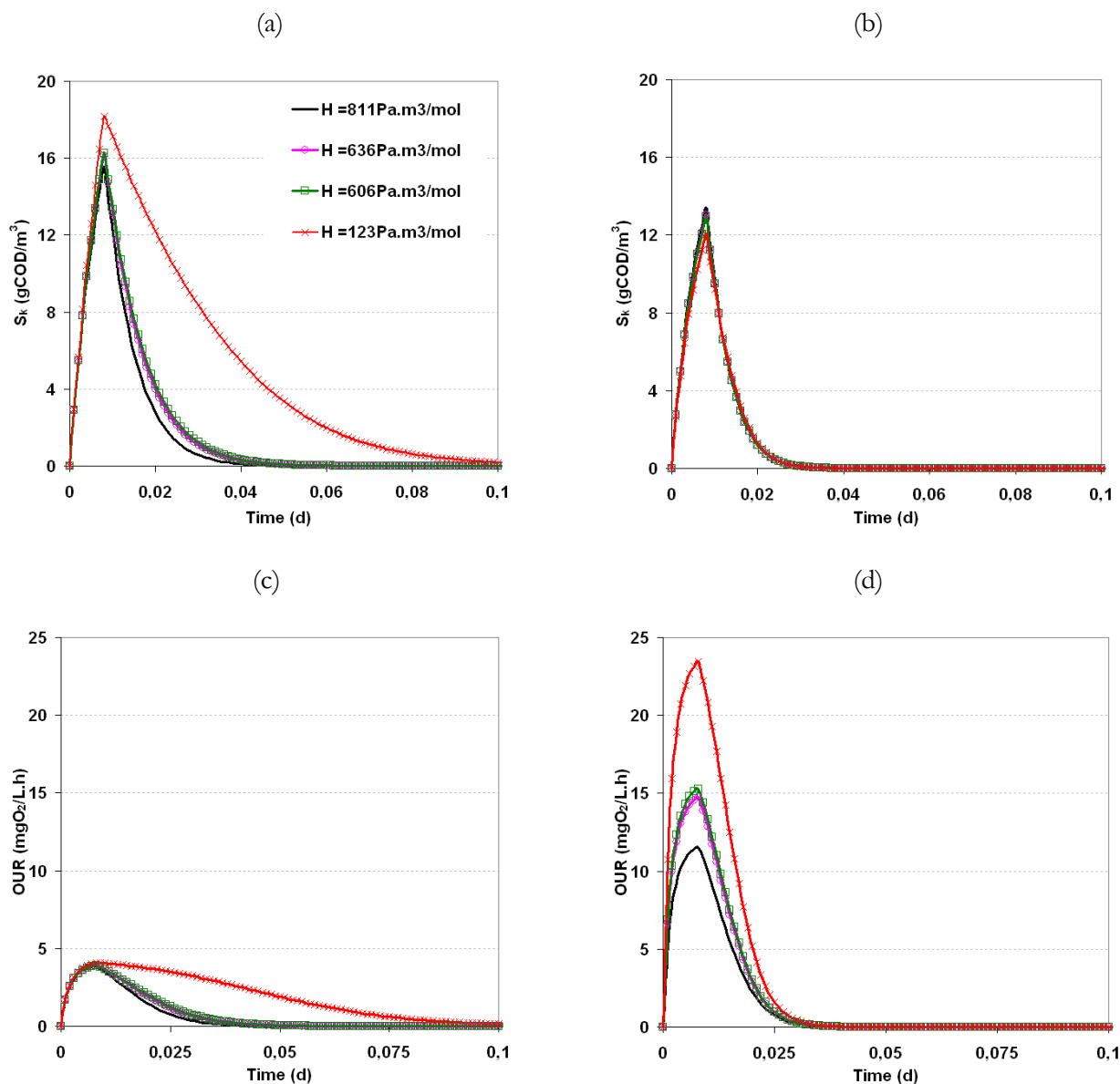


Figure IV.5: Influence of Henry's constant on target substrate elimination profiles and OUR profiles during the first 2 hours of a cycle (a) toxic substrate elimination profile at the initial state (b) toxic substrate elimination profile at the steady state (c) OUR at the initial state (d) OUR at the steady state (after 3 times the SRT).

Initially, as a similar low amount of acclimatized biomass is supposed to be present ($25\text{gCOD}/\text{m}^3$) biodegradation rate is low and controlled by volatilization rate. The molecules are mainly removed by stripping and molecule the most volatile (H of ethylbenzene, $811\text{Pa m}^3/\text{mol}$) is then the most quickly removed (Figure IV.5(a)). Progressively the less volatile molecule (H of naphthalene, $123\text{Pa m}^3/\text{mol}$) produces the higher amount of biomass because less substrate is lost by volatilisation. It leads to an increase of biological removal rate which compensate the lower volatilization rate. At the end, it

should be pointed out that all molecules are removed from the liquid with similar time profiles (Figure IV.5(b)) but different amount of each molecule are biodegraded or volatilized as seen in the amount of oxygen consumption (Figure IV.5(d)).

As already mentioned, Henry's law constant is a physical property inherent to a compound which is indicative of its volatility propensity. In a biological system in which air is insufflated with a sufficiently high rate, liquid gas equilibrium will be reached in the bubble rising to the surface. This parameter is one of the main parameters influencing volatilization rate. Influence of this property on low molecular weight compounds removal by volatilization has been largely verified in literature (Roberts P. V. et al, 1984). However the effect of variation of H constant on the amount of biodegraded substrate has been poorly investigated. Notably, Roberts P. V. et al. (1984) modelled volatile organic solute removal by surface and bubble aeration under typical conditions of wastewater treatment. They suggested that main parameters influencing fractional removal by volatilization in an aerated and agitated SBR should be specific oxygen transfer requirement for both surface and bubble aeration and Henry's law constant of the compound H_k , particularly for bubble aeration. We confirmed here these conclusions. But in addition, our data clearly indicate that even for a given oxygen transfer requirement (Gas flow rate is here supposed constant) the amount of degraded and volatilized compounds (α) will depend on the biodegradation rate, hence on the acclimatized amount of biomass. Moreover, the latter being dependent on the amount of degraded substrate, volatilization and biodegradation are clearly two interacting processes.

IV.4.3.3 Influence of a biological parameter: the maximum growth rate (μ_{max})

One of the most critical parameters on which will depend biodegradation removal is the maximal growth rate on the aromatic substrate. The $\mu_{m,k}$ value for these compounds largely varies in literature (Chang et al., 1993; Bielfeldt et al., 1999; Reardon et al., 2000; Littljohn et Daugulis, 2008) since it strongly depends on the microbial population present in the media indeed. Inhibitory constant could be also another interesting biokinetic parameter to study. However, as this work is focused on molecule with a relatively low concentration, at which inhibition is not observed (Littljohn et Daugulis, 2008), this parameter has not been chosen to explore now.

Ordinary, at the steady state and if volatilization transfer is not present, the stabilized biomass in a biological process does not depend on the maximal growth rate (Eq. IV.20). However, due to competition between two parallel processes (volatilization and biodegradation), as shown in Figure IV.6(a), biomass at the steady state depends on $\mu_{m,k}$, as well as the amount of substrate biodegraded and volatilized (Figure IV.6(b)). Moreover, the two substrate fluxes (biodegraded and volatilized) are

directly related to the amount of biomass which is able to grow in the system. To explain this dependence, it seems reasonable that if biomass development depends on substrate availability to degradation and substrate present in the reactor at the steady state is inversely proportional to μ_{\max} , it will be found that an increase in maximum growth rate will be resulted in an increase in the amount of acclimatized biomass. In other words, an increase of biodegradation rate (which is directly controlled by the product $\mu_{m,k} * X_{b,k}$) for a given volatilization rate leads to increase of α as well as biomass growth.

The range of μ_{\max} values explored corresponds to reference for BTEX in the literature (Littlejohns and Daugulis, 2008). It could be seen that for molecules with low growth rate ($\mu_{m,k}$ of 0.5 d⁻¹) biomass is not able to develop and α becomes nil. It means that biodegradation is then a mechanism too slow to compete with volatilization for substrate. But, if biodegradation kinetic is fast enough as for μ_{\max} of 10 or 20 d⁻¹, biomass is able to develop and the percentage of substrate eliminated by biodegradation could be greater than the percentage eliminated by volatilization. It means that a minimal μ_{\max} value exist for each type of molecule with a given H value, allowing biomass to grow. For molecule with low H value, development of low growing bacteria is then possible whereas for molecule with high H value, only fast growing bacteria are able to grow. It is here pointed out the impact of volatilization on the biomass diversity in a mixed culture system.

These results, again, illustrates the interaction between biodegradation and volatilization. On one hand it appears crucial to have an accurate estimation of micro-organisms growth rate (since an elevate sensibility of this parameter has been observed) to be able to predict accurately the processes competition. On the other hand, it is seen that volatilization rate imposed a selection pressure on mixed culture controlling the range of maximal growth rate of bacteria. It means that growth parameters need to be adequately determined with representative culture conditions.

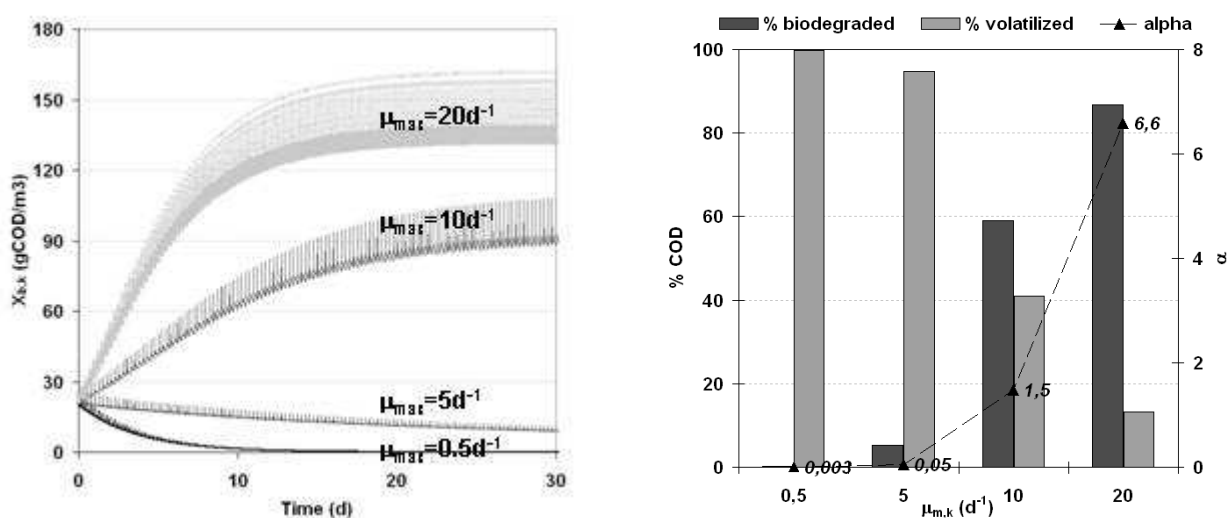


Figure IV.6: Influence of biomass maximum growth rate ($\mu_{m,k}$) on (a) biomass acclimatization and (b) biodegraded fraction of substrate at steady state.

IV.4.3.4 Influence of operational conditions: Influence of SRT, $S_{k,in}$, and feeding mode

Microbial activity depends not only on medium composition but also on reactor operating conditions which here are explored by mathematical simulation. SRT (range from 4 to 32 days), influent substrate concentration (1–100 gCOD/m³) and feeding time (8 seconds to 3 hours) on biomass development and on competitive biodegradation in the system are investigated.

SRT is considered as main design and operating parameter as it controls composition, activity and growing dynamic of biomass populations (Okabe et al., 1996; Moussa et al., 2005). SRT was evaluated in a range from 4 to 32 days. Outputs of modelling results stand out that microorganism population is significantly enriched with an increase in SRT (Figure IV.7(a)). These results are, logically, in agreement with previous studies on SBR (Moussa et al., 2005) and conventional mass balance (Eq. IV.20). For the reason exposed before, increase the biomass concentration by reducing the sludge wastage rate (increasing the SRT) can improve the biodegradation rate and reduce the amount of substrate which is volatilized.

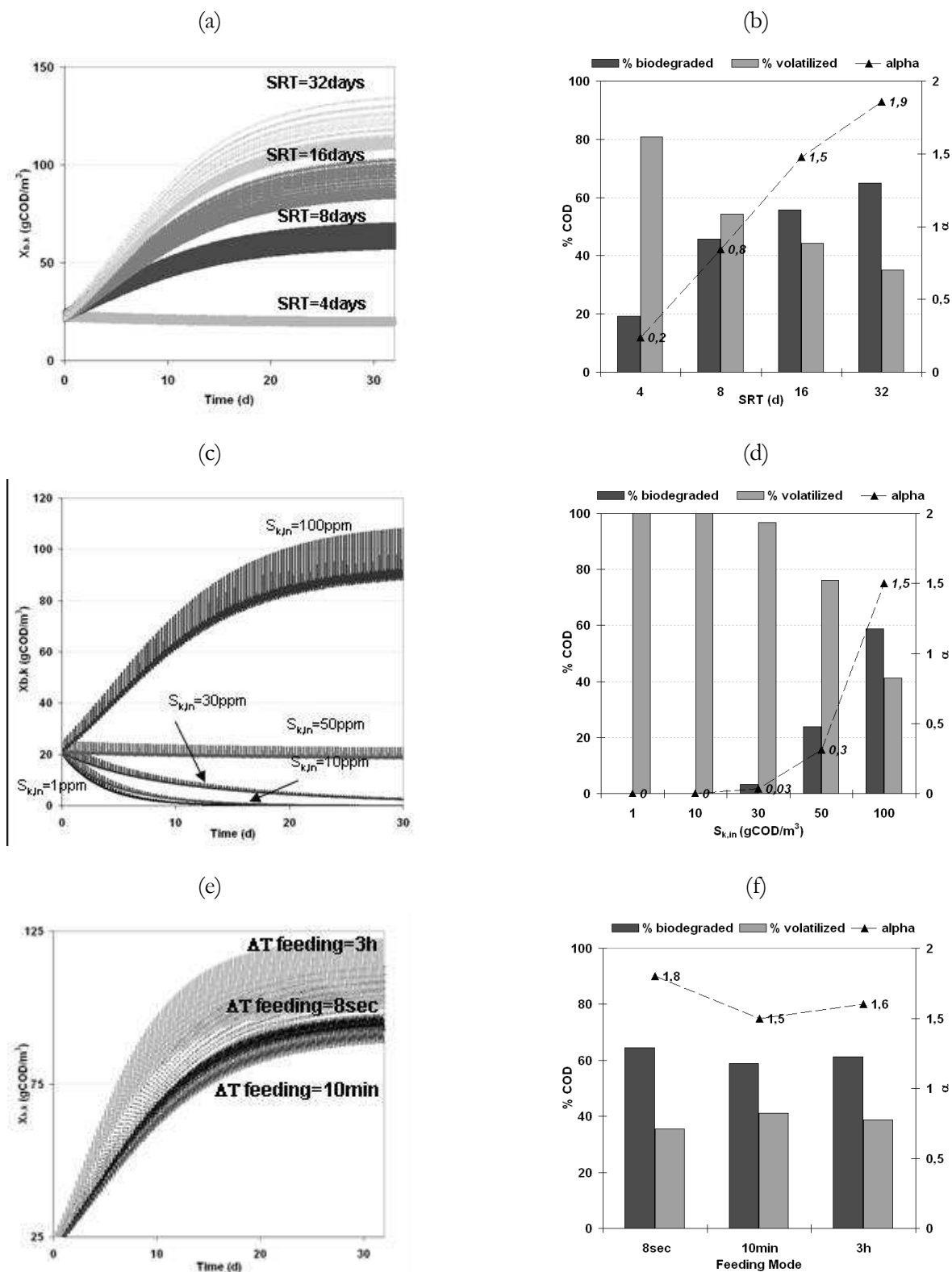


Figure IV.7: Influence of maximum SRT on (a) biomass acclimatization and (b) biodegraded fraction of substrate at steady state; influence of substrate input concentration on (c) biomass acclimatization and (d) biodegraded fraction of substrate at steady state and influence of feeding mode on (e) biomass acclimatization and (f) biodegraded fraction of substrate at steady state.

In Figure IV.7(b) it is shown that an increase of four times the SRT value results in an increase on α next to ten times. It could be suggested here that a bioreactor which is operated at high MLSS concentration can be advantageous for limiting the volatilization of hazardous biodegradable substances. For this reason it is supposed that Membrane bioreactors (MBR) could be better than conventional activated sludge process (Dionisi et al., 2006) for example. However, simulation is here obtained with a given aeration rate. This should be adapted in the case of an increase of oxygen demand, needing an increase of gas flow rate.

On the other hand, for a reduction of substrate concentration in the feed, the amount of produced biomass decreases (Figure IV.7(c)) and the ratio fraction biodegraded/fraction volatilized decreases (Figure IV.7(d)). As the substrate removal rate depends on biomass concentration following a first order kinetic (cf. process 1 in the matrix), biodegradation rate decreases with the decreasing $X_{b,k}$ and this is favourable for volatilization (α remains unchanged and close to zero for $S_{k,in}$ from 1 to 30 gCOD/m³). This explains why the fraction of volatile substrate increases at low substrate concentration.

Again, it is also observed that it exist a minimal limit value of the parameter, (SRT of 4 days, $S_{k,in}$ of 50 gCOD/m³) to operate for developing on aromatic substrate (if $\mu_{m,k} = 10 \text{ d}^{-1}$).

Finally, the feeding mode (continuous or discontinuous) appears to have a poor influence on the stabilized biomass (Figure IV.7(e)) as well as the two substrate fluxes (volatilized/biodegraded) (Figure IV.7(f)). For a given inlet concentration, when increasing feeding time, substrate concentration in the reactor (S_k) decrease. Moreover, as biodegradation rate is proportional to S_k (first order when $S_k \ll K_s$ in process 1), biodegradation rate decrease for increasing feeding time. Similarly, volatilization rate is controlled by a first order kinetic with S_k (process 3). Hence, diminution of S_k by increasing feeding time reduces similarly both biodegradation and volatilization rate.

Summarizing, these results demonstrate the key role of the input concentration and SRT in governing targets compound fate (mineralized or transferred to the gas phase). On the other hand, $X_{b,k}$ development and α are seen poorly sensitive to changes in feed mode since they remind nearly constant when large variation in this parameter is evaluated (8 seconds to 3 hours).

IV.4.3.5 Influence of sorbent addition

The addition of another phase (liquid or solid) could fix a large amount of the target compounds, which then partition into the aqueous phase at a concentration depending on the partition coefficient $K_{A,k}$. Different simulation were thus performed with $K_{A,k}$ values ranging from 0.05 to 50. It is shown

on Figure IV.8(a) and (b) that the addition of a sorbent phase increase the amount of active biomass which is able to grow as well as the biodegraded fraction of the pollutant whereas volatilization progressively decrease.

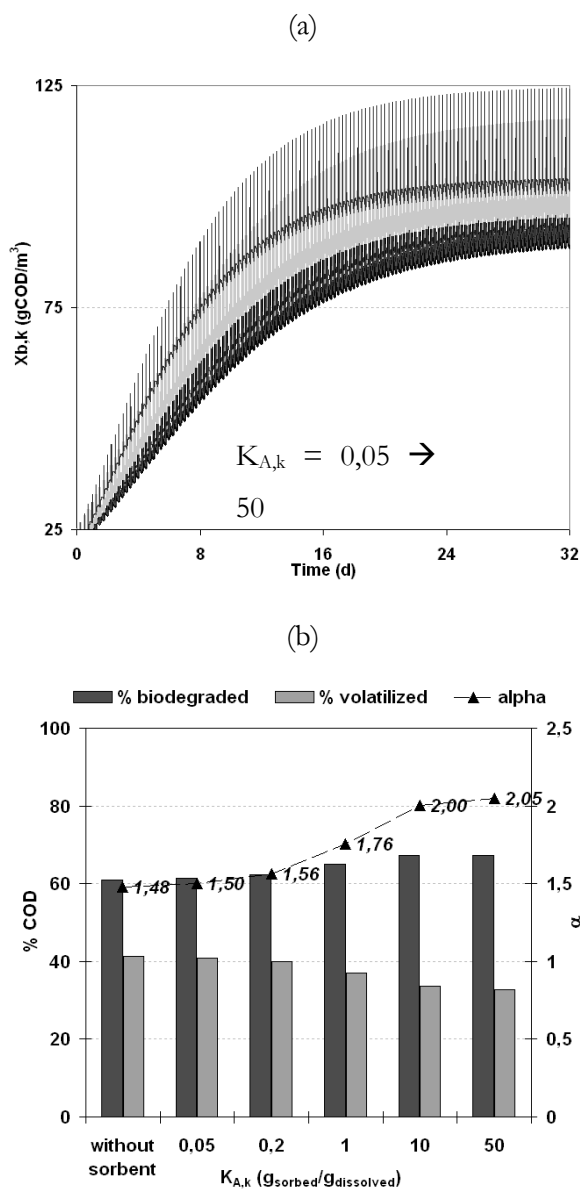


Figure IV.8: Influence of partition coefficient $K_{A,k}$ on (a) acclimatization of active biomass and (b) biodegraded fraction of substrate at steady state.

As shown on Figure IV.8(b), the partition coefficient has an important effect on the fate of the pollutant during the process. Here, the thermodynamic equilibrium governs the quantity of pollutant which is able to be biodegraded by the biomass. A partition coefficient of 50 increases the biodegraded fraction to about 6% and decrease the volatilized fraction by the same amount, which

lead to a α value of 2.05 (to compare with $\alpha=1.48$ without sorption process). Sorption being more rapid than volatilization, aromatic molecules are rapidly partitioned between liquid and sorbent phase and then biodegradation (and volatilization) will progressively control the desorption process. The substrate concentration in the aqueous phase is the result of a delivery process completely driven by the biodegradation kinetics (Prpich et al., 2006). At steady state, the amount of substrate which is transferred to the sorbent phase is completely desorbed before the end of the cycle. It should be pointed out that, on one hand, a $K_{A,k}$ value of at least 1 is needed to observe a significant effect; on the other hand, $K_{A,k}$ value higher than 10 are not beneficial as the α factor becomes constant. In addition effect of inhibition is not taken into account. Considering higher substrate concentration (inhibiting), the beneficial effect of such a process will probably increase. The effect of substrate inhibition can be mitigated with a system that is able to optimise toxic substrate delivery to the biomass. Thus, the active biomass is neither limited by substrate concentration nor by inhibitory or toxic effect due to high substrate concentration.

IV.5 Conclusions

Results indicate that the model established in this work is applicable to simulating both biodegradation and transfer phenomena, hence, elucidating competition between biodegradation and volatilization in a biological reactor. Outputs of modelling results overcome the lack of information on different parameters influencing this competition. It is seen that α (substrate biodegraded/volatilized ratio) depends on the quantity of biomass able to develop in such an aerobic bioreactor. The effect of physical properties (volatilization increase with increasing Henry's law constant value) is clearly quantified.

On one hand, biomass content at the steady state, and therefore, substrate fraction removed by biodegradation increases as the specific growth rate ($\mu_{m,k}$) increases. Modelling outputs has showed that SRT and inlet substrate concentration also constituted factors that strongly influence active biomass development and α factor. An increase in their values results in enhancing biodegradation potential and minimizing volatilization. On the other hand, not a remarkable influence as been observed for the modification of feeding mode. Finally, simulation of sorbent addition in a bioreactor predicts an increase in biodegradation performance (α from 1.48 to 2.05). An optimal result will be obtained for $K_{A,k}$ (partitioning coefficient) equal or higher than 10. For compounds with higher inhibitory properties or for higher aromatic compounds concentration, this value is expected to increase.

In this work, it has been developed a well adapted model able to predict the competition between volatilisation and biodegradation of volatile compounds in aerated biological systems. Future work will be focused in overcome knowledge about factors influencing this competition in order to optimize existing aerobic bioreactors or, indeed, propose new hybrid systems that incorporate sorbent addition.

IV.6 Acknowledgments

This research project is supported by the National French Research Agency (DeanRoss and Cerniglia) in partnership with TOTAL Petrochemicals, VEOLIA Environment, and AMPERE laboratory of Lyon. Authors also thank Gerard Cancel and Evrard Mengelle for their contribution to this work.

IV.7 Nomenclature

$(K_{LA})_k$: Overall mass transfer coefficient for compound k (1/d)

$(K_{LA})_{O_2}$: Overall mass transfer coefficient for oxygen (1/d)

a: Air/water interfacial contact specific area (1/m)

ASM: Activated Sludge Model

B: Benzene

b_k : Respiration rate coefficient of $X_{b,k}$ (1/d)

BTEX: Benzene, Toluene, Ethylbenzene and p-Xylene

C: Carbon

COD: Chemical Oxygen Demand

E: Ethylbenzene

f_X : Inert fraction of biomass $X_{b,k}$

GAC: Granular Activated Carbon

H_k : Henry's law constant for S_k (Pa.m³/mol)

HRT: Hydraulic Retention Time (d)

HS-GC-MS: Head Space-Gas Chromatography-Mass Spectrometer

$K_{A,k}$: Partition coefficient for S_k ((gCOD_{sorbed}/m³)/(gCOD_{dissolved}/m³))

$k_{A,k}$: Sorption kinetic constant for S_k (1/d)

k_b : 1st order biodegradation constant (1/d)

$k_{bub,k}$: Volatilization rate constant due to equilibrium (1/d)

$k_{D,k}$: Desorption kinetic constant for S_k (gCOD/m³.d)

$K_{i,k}$: Inhibition constant for S_k (gCOD/m³)
 $K_{O,H}$: Half saturation constant for oxygen (gO₂/m³)
 K_{ow} : octanol water partition coefficient
 $K_{S,k}$: Half saturation constant for S_k (gCOD/m³)
 $k_{stir,k}$: volatilization rate constant due to surface aeration (1/d)
 $k_{vol,k}$: Volatilization kinetic constant of S_k (1/d)
 m : Quantity of GAC in the solution (g/m³)
 MLSS: Mixed Liquor Suspended Solid
 MLVSS: Mixed Liquor Volatile Suspended Solid
 M_w : Molar mass (gCOD/mol)
 OLR: Organic Loading Rate (gCOD/m³.d)
 OUR: Oxygen Uptake Rate (gO₂/m³.d)
 P: Phosphorous
 PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
 P_{atm} : atmospheric pressure (=101325Pa)
 $P_{i,k}$: partial pressure at the water-air interface (Pa)
 P_k : partial pressure of compound k (Pa)
 Q_G : Gas flow rate (m³/d)
 Q_{in} , Q_{out} , Q_{was} : Flow rate at the inlet , at the outlet and of wastage (m³/d)
 $r_{A,k}$: adsorption rate for compound k (gCOD/m³.d)
 $r_{D,k}$: desorption rate for compound k (gCOD/m³.d)
 $r_{S,ad}$: sorption (adsorption and desorption) rate for compound k (gCOD/m³.d)
 $r_{S,bio}$: biodegradation rate for compound k (gCOD/m³.d)
 $r_{S,bub}$: volatilisation rate for compound k by bubble transfer(gCOD/m³.d)
 $r_{S,stir}$: volatilisation rate for compound k by surface transfer(gCOD/m³.d)
 $r_{S,vol}$: volatilisation rate for compound k (gCOD/m³.d)
 $r_{X,bio}$: growth rate for compound k (gCOD/m³.d)
 $S_{0,k}$: toxic liquid initial concentration (gCOD/m³)
 SBR: Sequencing Batch Reactor
 $S_{i,k}$: Water-air interface liquid concentration (gCOD/m³)
 $S_{k,in}$: Pollutant inlet concentration (gCOD/m³)
 S_k :Pollutant liquid concentration (gCOD/m³)
 S_O : dissolved oxygen concentration (gCOD/m³)
 S_{Omax} : Maximum liquid concentration of oxygen (gCOD/m³)

SRT: Sludge Retention Time (d)

t: time (d)

T: Toluene

TMB: 1,3,5-Trimethylbenzene

V_L : volume of water (m^3)

V_m : molecular volume (mol/m^3)

VOC: Volatile Organic Contaminant

WFD: Water Framework Directive

X: p-Xylene

$X_{A,k}$: Pollutant concentration on the solid phase ($gCOD/gGAC$)

$X_{A,kmax}$: Pollutant maximum concentration on the solid phase ($gCOD/gGAC$)

$X_{A,ko}$: Pollutant initial concentration on the solid phase ($gCOD/gGAC$)

$X_{b,k}$: Active biomass concentration ($gCOD/m^3$)

$X_{b,ko}$: Initial active biomass concentration ($gCOD/m^3$)

$X_{b,stab}$: Stabilized active biomass concentration ($gCOD/m^3$)

X_I : Inert particular matter concentration ($gCOD/m^3$)

y_k : Aromatic compound gas partial fraction

Y_k : Yield coefficient for $X_{b,k}$ growth on S_k ($gCODX_{b,k}/gCOD$)

ΔT_{feed} : Feed duration (d)

$\mu_{m,k}$ (μ_{max}): Maximum growth rate of $X_{b,k}$ on S_k (1/d)

θ_k : coverage fraction

α : ratio between biodegraded fraction and volatilized fraction

IV.8 Conclusions majeures du Chapitre IV :

Les phénomènes conjoints d'aération de surface et de transferts à l'interface des bulles (aération fines bulles) contribuent tous deux à la volatilisation des molécules présentes dans le réacteur, et peuvent être modélisés indépendamment. Utilisant un système d'aération de type fines bulles avec un agitateur mécanique, il nous semble important de dissocier la volatilisation en présence d'agitation (aération de surface) et celle due aux bulles de gaz qui traversent le liquide, ce qui n'est habituellement pas pris en compte dans les modèles de volatilisation trouvés dans la littérature. Cela permet d'estimer l'impact de ces deux phénomènes sur le processus global et d'élaborer des stratégies alternatives (d'aération ou d'agitation) pour limiter en particulier l'une ou l'autre de ces contributions. Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la croissance de biomasse acclimatée est limitée par la volatilisation, qui provoque une élimination rapide du substrat de la phase liquide. La part de substrat biodégradé est directement liée à la quantité de biomasse capable de le dégrader. Les simulations conduites indiquent que la biodégradation des composés volatils peut être améliorée en appliquant un temps de séjour de la biomasse important ou une concentration initiale en substrat importante. Les molécules les moins volatiles (avec une constante de Henry plus faible) sont biodégradées plus facilement, mais notre modèle ne tient pas compte de leur éventuel biosorption. Enfin les populations bactériennes au fort taux de croissance permettent d'améliorer la biodégradation des composés étudiés. Par contre le mode d'alimentation (continu/discontinu) ne semble pas avoir d'influence majeure sur la compétition biodégradation/volatilisation.

Les premières conclusions mettent tout de même en évidence que l'ajout d'adsorbant directement dans un réacteur biologique aéré sans changement des conditions opératoires (aération) et du design (monobassin), génère un gain limité. Il faudra donc effectuer des simulations complémentaires permettant de trouver des conditions plus optimales de mise en œuvre de l'adsorbant (exemple : système bi-étagé, réduction de l'aération, alternance adsorption-biorégénération). Il est à noter que ce modèle doit être approfondi avec des constantes biologiques plus représentatives (spécifiques aux molécules étudiées et aux populations bactériennes présentes dans ce type de procédé) et un modèle d'adsorption plus réaliste, avec la prise en compte des phénomènes de diffusion dans les pores de l'adsorbant, de biorégénération, et d'adsorption irréversible. Ce modèle dynamique permet de prédire correctement la compétition volatilisation - biodégradation. Si l'on ne considère pas le développement d'une biomasse spécifique, l'apport d'un adsorbant continuellement immergé apporte un gain significatif mais partiel en terme d'amélioration de la biodégradabilité. La condition à l'utilisation d'une phase adsorbante est une biorégénération suffisamment facile (adsorption ou absorption suffisante mais réversible). A terme, Il faudrait évaluer des modes de gestion discontinus du procédé (ex: période de contact du charbon puis séparation et période d'isolement / régénération).

Chapitre V : Caractérisation en batch de l'adsorption de Toluène et Naphthalène sur CAG

Objectif et approche du Chapitre V :

Les *Chapitres III et IV* avaient pour objectif d'évaluer le comportement des substances prioritaires étudiées au cours d'un procédé de traitement biologique aéré en fonction des conditions opératoires, des cinétiques de transferts et de biodégradation. Le modèle mis en place, intègre les différents phénomènes physicochimiques et biologiques qui ont lieu dans ce type de procédé, et semble prédire correctement le devenir des micropolluants organiques ciblés. Or, l'effet positif de l'ajout d'adsorbant sur l'efficacité de l'épuration biologique n'a pas été démontré complètement avec le modèle développé. Il s'agit donc, d'améliorer la performance de nos simulations à travers une étude plus poussée de l'adsorption sur charbon actif en grain, présentée ici sous la forme d'un article accepté pour publication dans le « Chemical Engineering Journal ».

L'adsorption est un phénomène qui est lié à des mécanismes complexes influencés par les propriétés de diffusion et de cohésion de l'adsorbat et du support. Les modèles cinétiques du type premier ordre ou second ordre ou les modèles d'équilibre du type Freundlich ou Langmuir ne permettent pas de décrire précisément les mécanismes d'adsorption dans la particule poreuse, et ne sont pas très modulables et adaptables à des gammes larges de concentrations ou à différentes molécules aux propriétés physicochimiques très différentes. De plus, ils ne donnent que très peu d'informations sur les moyens de mettre en œuvre de façon optimale l'étape d'adsorption.

L'étude expérimentale de l'adsorption en batch de molécules témoins (toluène, naphthalène) sur du charbon actif en grain microporeux a ici servi de base au développement d'un modèle qui prend en compte les principaux phénomènes de transport et d'équilibre, ainsi que trois compartiments d'adsorption : la surface externe, les méso-macropores et les micropores. La diffusion dans les pores et à la surface du solide a été couplée à une loi d'équilibre linéaire afin de se doter d'un outil adaptable à différentes conditions opératoires : temps d'équilibre, quantité d'adsorbant ou d'adsorbat.

**ANALYSIS AND MODELLING OF NON-EQUILIBRIUM SORPTION OF
AROMATIC MICRO-POLLUTANTS ON GAC WITH A MULTI-
COMPARTMENT DYNAMIC MODEL**

Geoffroy Lesage, Mathieu Sperandio and Ligia Tiruta-Barna*

Université de Toulouse; INSA, UPS, INP; LISBP, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France
INRA, UMR792, Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400 Toulouse, France
CNRS, UMR5504, F-31400 Toulouse, France;*

ABSTRACT

The optimisation of granular activated carbon (GAC) processes for industrial wastewater treatment requires the development of dynamic model that considers adsorption in multi-compartment porous media. In this work, the adsorption of toluene and naphthalene on GAC is investigated. Sorption equilibrium and kinetic experiments were performed at laboratory scale using low contaminant concentrations. The experimental conditions were chosen so as to simultaneously explore the different ranges of concentrations typically encountered in industrial wastewaters. The sorption behaviour was then explained through modelling taking into account the main equilibrium and transport phenomena and three adsorption compartments: the GAC particle surface, the macro- and meso-pores, and the micropores. The pore diffusion and solid diffusion were both considered to be coupled with a linear adsorption isotherm. With one set of four parameters adjusted for an adsorbent/contaminant pair, the model satisfactorily describes the non-equilibrium adsorption/desorption processes in different operating conditions and initial conditions.

Keywords: *Kinetics, Mass transfer, Diffusion, PAH, Toluene.*

*Corresponding author. Tel: +33(0)5 61 55 97 88; Fax: +33 (0)5 61 55 97 60
E-mail address: ligia.barna@insa-toulouse.fr

V.1 Introduction

Because of industrial and urban development, many hazardous organic substances and micropollutants are discharged into the environment via wastewaters (Williams, 1990; Douben, 2003). Removing chemical contaminants from wastewaters continues to be a central problem in environmental remediation and severe discharge constraints are now imposed by legislation for a number of chemicals (Water Framework Directive 2000) like monoaromatic and polyaromatic hydrocarbons. Adsorption is a well established technique for the removal of low concentrations of organic pollutants from industrial wastewater. Among the many adsorbents available, activated carbon is effective in removing a large variety of organic components (Seidel et al., 1985). Treatment options may range from activated carbons that differ in pore structure and surface chemistry to the control of one or more chemical compounds and mixtures. Granular Activated Carbon (GAC) has been shown to be efficient for the removal of organic micropollutants including aromatic hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, pesticides, polychlorobiphenyl and surfactants (Zimmerman et al., 2004). The optimisation of GAC processes for industrial wastewater treatment demands a good knowledge of the adsorption and desorption dynamics. When GAC is operated in a completely mixed reactor fed with wastewater, it can be subjected to micropollutant concentrations that vary with time, leading to non-equilibrium in the system. Few studies have reported the analysis of this dynamics, which depends on mechanisms of internal diffusion into GAC in different compartments of the granular medium: surface, macro-porosity and micro-porosity.

The present work focuses on two substances typically found in industrial wastewaters: toluene and naphthalene. Toluene and naphthalene have been characterized as potential human carcinogens and their maximum permissible concentrations in drinking water range from 4.6 to 0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ among different countries (World Health Organisation, 2006). Toluene is a very popular solvent, used in the electronics, chemical and printing industries. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are produced by human activity, chiefly in the pyrolysis and combustion processes employed in industry, transport and heating (Bouchez et al., 1996). These substances cause severe environmental pollution because of their persistence in the environment and their genotoxicity to living organisms. The chemical properties of toluene and naphthalene differ by their volatility and hydrophobicity: toluene is a highly volatile organic compound (VOC) while naphthalene is characterized by lower water solubility and high octanol-water partitioning coefficients (Log Kow). Naphthalene is one of the most soluble of the PAH and therefore represents the worst case for PAH mobility. In many studies, naphthalene is used

as a model chemical for hydrophobic organics. Since GAC is a heterogeneous granular medium with particle sizes ranging from 0.5 to 10 mm, a bimodal pore distribution (macro and microporous) and a high specific surface area ($500\text{-}2000\text{m}^2\text{ g}^{-1}$) (Cheremisinoff and Cheremisinoff, 1993), it is particularly suitable for the efficient sorption of high molecular weight organic molecules with lipophilic properties, as is the case with PAH (Jonker and Koelmans, 2002). Ania et al. (2007) found that the adsorption of naphthalene depended strongly on the pore size distribution of the adsorbent, particularly narrow microporosity. Although the microporous surface constitutes a major fraction of the specific surface area, adsorption of organic micropollutants also occurs on the external surface of particles and macro-pore walls. Whereas the experimental characterisation of adsorption of GAC is frequent in the literature (Seredych et al., 2005; Ania et al., 2007; Valderrama et al., 2007; 2008a; 2008b; Cabal et al., 2009b), dynamic models that consider adsorption in multi-compartment porous media are rare. The sorption of organic micropollutants onto natural and synthetic sorbents has been described as a complex process in which the properties of the sorbate and the solvent play a critical role. The sorption process occurs within the boundary layer around the sorbent and proceeds in the liquid-filled pores or along the walls of the pores of the sorbent. As the classical modelling approaches point out, the adsorption process is composed of several steps:

- Diffusion of the pollutant from bulk liquid through the thin film of liquid surrounding the GAC particle (external transfer).
- Pollutant adsorption on the particle's external surface.
- Diffusion inside the pores (internal transfer) by two main mechanisms: pore diffusion (in large pores) and/or surface diffusion (in all pores, particularly in narrow, molecular-size-like pores).
- Adsorption on the pore walls.

Within a perfectly stirred reactor at constant temperature, adsorption rate is controlled by extra- or intra-particle diffusion steps. The relative importance of these steps depends on the adsorbent structure (particle diameter, pore length and diameter), solute properties (solute diffusivities) and hydrodynamic conditions. The design of a full-scale process requires knowledge not only of the equilibrium state but also of the dynamics of the solute adsorption/desorption processes, which depend strongly on the different steps described above.

In most studies, the adsorption rate of organic compounds from aqueous solutions is modelled by using several simplistic mathematical expressions that include the pseudo-first order (Lagergren, 1898), pseudo-second order (Vinod and Anirudhan, 2003; Wu et al., 2009), the intraparticle diffusion

model (Weber, 1963; Cabal et al., 2009a) and the Elovich model (Chien and Clayton, 1980). Although these kinetic equations have been frequently employed to interpret adsorption data obtained under non-equilibrium conditions, their theoretical origins still remain unknown (Liu and Shen, 2008). The specific parameters contained in these equations can be determined only by fitting on experimental data and are dependent on the operating conditions, e.g. the initial sorbate concentrations. Wu et al (2009) observed that, for the same sorbate/sorbent pair, the performance of a given kinetic model depended on the particle sizes. Another common aspect of most studies on PAH adsorption is that the solutions used were relatively concentrated (with respect to the PAH solubility) and prepared using a co-solvent (alcohol), in a narrow range of concentration values.

To describe the equilibrium adsorption, the most commonly used models are the Langmuir and Freundlich models (Cornelissen et al., 2005; Pikaar et al., 2006). Pikaar et al. (2006) have performed a statistical analysis on isotherm models to fit sorption data for the sorption of organic compounds to activated carbon and found that the dual Langmuir equation is, in general, preferable to the single and triple Langmuir equations, the Freundlich equation, a Polanyi-Dubinin-Manes equation, or the Toth equation. Naphthalene adsorption equilibrium in aqueous solution has been studied through the Langmuir-Freundlich single solute isotherm (Derylo-Marczewska, 1984; Ania et al., 2007)

However, few works have developed physical deterministic models for the explanation of the adsorption kinetics of toluene and naphthalene on activated carbon. Some studies have been conducted on simulation and prediction of pilot plant and full-scale adsorber data, e.g. Crittenden et al. (1987), who used a homogeneous solid diffusion model (HDSM) of GAC adsorption of dichloroethylene in a contaminated groundwater matrix. Valderrama et al. (2008a), have studied PAH removal through GAC adsorption and found that the rate-determining step of PAH extraction is the sorbent-phase diffusion. They used two non-equilibrium adsorption models: the Homogeneous Particle Diffusion Model (HPDM) and the Shell Progressive Model (SPM) and have determined PAH effective particle diffusion coefficients (D_{eff}) in the range 1.1×10^{-13} – $6.0 \times 10^{-14} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Though many papers dealing with adsorption of organic substances from aqueous solutions have been published (Seredych et al., 2005; Ania et al., 2007; Valderrama et al., 2007; 2008a; 2008b; Cabal et al., 2009b); the rate and the mechanisms of the adsorption process itself remain unclear. Therefore, it would be appropriate to evaluate a model capable of predicting the equilibrium and kinetic sorption performance of GAC for aqueous trace organic molecules based on fundamental sorbent and sorbate properties.

Therefore, in this paper, aromatics with one and two rings (toluene and naphthalene) are evaluated in a set of sorption and desorption tests on GAC in completely stirred cells, with the following objectives:

- to determine the adsorption behaviour, i.e. kinetic and equilibrium parameters, on an extended time scale (short term to long term), in extreme concentration conditions (low to high) expected to be found in ground and industrial wastewater, i.e. typically in the range of $0.2\text{--}200\text{ g m}^{-3}$,
- to quantify the main phenomena through a mechanistic modelling approach,
- and to build a model containing a reduced number of adjusted parameters (parameters with a physical meaning) which simulates the adsorption/desorption behaviour in different operating conditions. This model should be easy to handle and resolve and should also allow for its integration in larger models of more complex systems (for example adsorber modelling, or coupling with other bio-physicochemical phenomena).

V.2 Materials and experimental methods

V.2.1 Adsorbates and adsorbents

Toluene and naphthalene were supplied by Sigma Aldrich. Toluene from the BTEX group solvents was chosen as a typical mono-aromatic hydrocarbon, naphthalene was chosen as a model compound for a light molecule of the group of polyaromatic hydrocarbons. All the above chemicals were more than 99% pure. Organic stock solutions were prepared in ultrapure water in a concentration range of approximately 0.2 to 200 g m^{-3} .

The Granular Activated Carbon (GAC) employed as the adsorbent was supplied by Pica and had the characteristics presented in Table 2. The GAC was obtained from coconut which was thermally activated and had a mean granulometry of $0.5\text{--}0.8\text{ mm}$. The BET (Brunauer–Emmett–Teller) surface area ($1707\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) was obtained from N_2 adsorption isotherms at 77 K on an ASAP2010 micrometrics apparatus. The isotherms were used to calculate the total pore volume, specific surface area and pore size distributions with t-plot and HK (Horwath-Kawazoe) modelling. Prior to addition to the vials, the GAC was rinsed three times with ultra-pure water to remove dissolved contaminants and fine particles, which could have affected the adsorption capacity of the activated carbon (Summers and Roberts, 1988; Srivastava and Tyagi, 1995). The GAC was then dried at 105°C for 24 h prior to storage in a dessicator until use (Cooney and Xi, 1994). It is generally accepted that activated carbon has a bimodal pore size distribution and contains pores ranging from several microns to a few angstroms. According to the classification by the International Union of Pure and Analytical Chemistry (IUPAC), there are three types of pores: micropores having dimensions less than 2 nm , macropores larger than 500 nm , and mesopores lying between these two limits.

V.2.2 Adsorption of pollutants on GAC

Adsorption measurements of toluene and naphthalene from aqueous solutions on carbon adsorbents were performed at 25°C in a stirred batch system, which consisted of 120mL amber glass vials filled without headspace and closed with Teflon-coated septa. Experiments were conducted in laboratory ultrapure water (tap water treated by ion exchange and UV). All points were obtained in duplicate or triplicate. A control sample without GAC was identically prepared for each experiment. The different aqueous solutions of pollutants without solid were first stirred on a rotary stirrer for 72h. Measurement by GC-MS determined the real initial concentration of the solution before the adsorption experiment, taking into account the artefacts associated with the adsorption of pollutants on the different components of the reactor (Huang et al., 1988). The GAC was then weighed with an accuracy of +/- 0.001g and added into the vials. Tightly closed, the vials were shaken for 2-168h for the kinetic study. This revealed that the concentration values stabilised (suggesting that equilibrium was reached) in 15h for NAP and 24h for Toluene (see below). After stirring, the tubes were centrifuged for 20min at 2500rpm. The residual pollutant concentration of the supernatant was then determined by GC-MS analysis and the adsorbed amount was calculated from the difference between initial and residual concentrations. The adsorbed quantity Q_{exp} is given by the following equation:

$$Q_{\text{exp}} = (C_{0,\text{exp}} - C_{\text{exp}}) \cdot \frac{V}{S}, \quad (1)$$

Where $C_{0,\text{exp}}$ and C_{exp} are the initial and equilibrium concentrations respectively (g m^{-3}), V the volume of solution (m^3) and S the mass of solid (g).

V.2.3 Analytical procedures

Pollutant concentrations were determined using a gas chromatograph (Varian 3900), equipped with a mass spectrometer detector (Saturn 2100T) using helium (99.999% purity) as carrier gas coupled with an automatic headspace sampler (Quima HSS40). Separation was accomplished using a 30m*0.25mm*0.25 μm column (fused silica VARIAN, type VF-5MS (5% phenyl 95% dimethylpolysiloxane)). The water samples (10mL) were transferred to 20mL glass vials with Teflon-coated septa and aluminium seals. The samples were equilibrated for 30min at 80°C and an aliquot of 1mL of the headspace gas was injected into the gas chromatograph. The detection limit was $1\mu\text{g L}^{-1}$. The accuracy for measurements of split samples containing a concentration of $1.5\mu\text{g L}^{-1}$ was +/- $0.1\mu\text{g L}^{-1}$. All vials were first washed and dried in a 500°C oven to remove all traces of organics.

V.2.4 SEM analysis

A JEOL 5410LV Scanning Electron Microscope was used to observe the surface morphology of GAC (Figure 1(a)). Prior to analysis, samples were dried in a vacuum oven at room temperature and then gold coated.

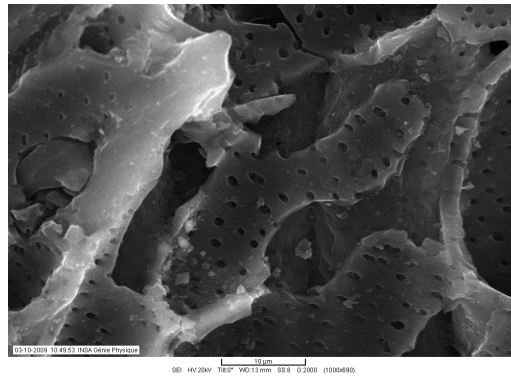
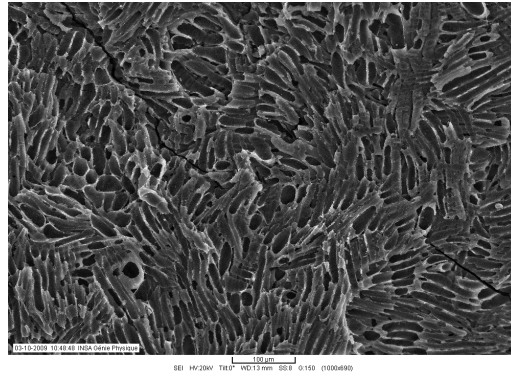
V.3 Modelling

The model applied was based on the four-step conceptual model:

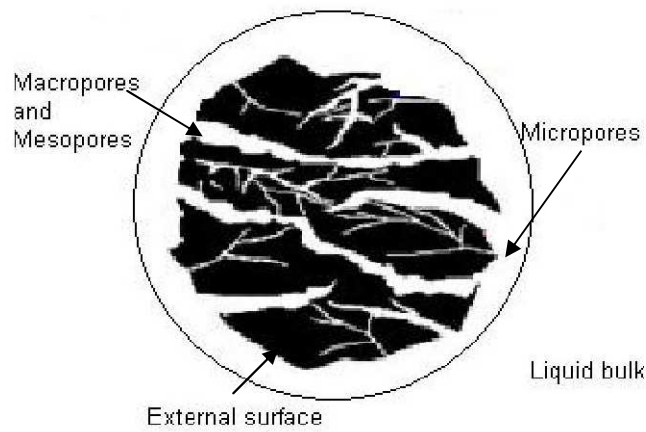
- External diffusion of the pollutant through the thin liquid film surrounding the GAC particle.
- Pollutant adsorption on the particle's external surface.
- Internal diffusion by two main mechanisms: pore diffusion (in large pores) and surface diffusion.
- Adsorption on the pore walls.

And on the following supplementary assumptions:

- The adsorbent particles are spherical (particle diameter is given by the arithmetic mean value of the mesh size) (Figure V1(b)).
- Pores of different sizes are parallel, i.e. transfer between different types of pore is not considered.
- Two main diffusion mechanisms should be taken into account. For large pores (macro- and meso-pores) only the pore diffusion is considered because it is several orders of magnitude faster than the solid diffusion. As the two mechanisms occur in parallel, the slower one can be ignored. For the narrow (micro) pores, only solid diffusion is considered.
- Two pore categories are considered: 1) macropores (the ratio of volume to surface area is very small for the macropores of the adsorbent studied); 2) micropores (pore size < 2nm).



(a)



(b)

Figure V.1(a): Scanning electron micrographs of the activated carbon PICAS35; (b) scheme of a GAC particle.

Consequently, the model contains three adsorption compartments: the external surface, the macro/meso pores and the micropore surfaces.

The external transfer is characterised by:

- the specific surface area as ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$) corresponding to the geometric surface area of the particles of radius R (m),
- the external mass transfer coefficient k_{ext} (m s^{-1}) associated with this surface.

According to the principles stated above, the dynamic adsorption model was composed of the following equations.

-Macro- and meso-pore diffusion and adsorption (in spherical coordinates):

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \sigma_p \rho \frac{\partial Q_p}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_e \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (2)$$

with the boundary conditions:

$$r=0, \quad \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (3)$$

$$r=R, \quad D_e \frac{\partial C_p}{\partial r} = k_{\text{ext}} (C - C_p|_R) \equiv \text{flux}_p \quad (4)$$

C is the bulk concentration (g m^{-3}). For the meso- and macro-pore compartment: C_p and Q_p are the pore concentration (g m^{-3}) and adsorbed quantity (g m^{-2}) at local coordinates of time t (s) and space r (m), D_e is the effective diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), ε_p is the porosity, ρ (g m^{-3}) is the particle density, σ_p is the specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), flux_p ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) is the flux exchanged between the pore compartment and the bulk liquid phase.

-Micropores (pore width comparable with the molecular size) solid diffusion

$$\frac{\partial Q_{\text{mp}}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial Q_{\text{mp}}}{\partial r} \right) \quad (5)$$

with the boundary conditions:

$$r=0, \quad \frac{\partial Q_{\text{mp}}}{\partial r} = 0 \quad (6)$$

$$r=R, \quad D_s \frac{\partial Q_{\text{mp}}}{\partial r} = \frac{k_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{mp}} \rho} (C - C_{\text{mp}}^e |_R) \quad (7)$$

The flux exchanged between the micropores and the bulk liquid is:

$$k_{\text{ext}}(C - C_{\text{mp}}^e |_{\text{R}}) \equiv \text{flux}_{\text{mp}} \quad (8)$$

For the micropore compartment (subscript mp): Q_{mp} is the locally adsorbed quantity (g m^{-2}), $C_{\text{mp}}^e |_{\text{R}}$ is the concentration at R in equilibrium with Q_{mp} at R, D_s is the surface diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), σ_{mp} is the specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), flux_{mp} ($\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$) is the flux exchanged between the micropore compartment and the bulk liquid.

-External transfer and surface adsorption:

$$\frac{dQ_{\text{ext}}}{dt} = k_{\text{ext}}(C - C_{\text{ext}}^e) \frac{a_s}{\sigma_{\text{ext}} \rho} \quad (9)$$

$$k_{\text{ext}}(C - C_{\text{ext}}^e) \equiv \text{flux}_{\text{ext}} \quad (10)$$

Q_{ext} is the quantity adsorbed (g m^{-2}) on the external surface of particles (variable only in time), C_{ext}^e is the liquid film concentration near the particle side in equilibrium with Q_{ext} , σ_{ext} is the external specific area available for adsorption ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), flux_{ext} ($\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$) is the flux exchanged between the particle external surface and the bulk liquid.

-Bulk liquid mass balance:

The variation of pollutant concentration in the bulk liquid is due to the pollutant fluxes transferred towards the particle's external surface and to the pores.

$$\varepsilon \frac{dC}{dt} = -(a_s \text{flux}_{\text{ext}} + a_s \text{flux}_p + a_s \text{flux}_{\text{mp}}) \quad (11)$$

The adsorption isotherm is taken to be linear for the concentration range limited by the weak solubility. Saturation was not observed in any set of experiments. The adsorption constant K_e is expressed in $\text{m}^3 \text{m}^{-2}$ and represents a partition coefficient between the liquid and the surface. Adsorption is also considered to be rapid and reversible while a physical interaction mechanism is involved; the local equilibrium assumption is adopted in the model. The same linear adsorption equation was applied for all compartments, for example in the macro and mesopores:

$$Q_p = K_e C_p \quad (12)$$

$$\frac{dQ_p}{dt} = K_e \frac{dC_p}{dt} \quad (13)$$

The disadvantage of the present model with respect to its resolution and practical applications is the presence of two-dimensional variables C_p , Q_p and Q_{mp} (time and radius). Previous modelling studies of adsorption systems (Do and Rice, 1986; Goto et al., 1990) revealed the possibility of transforming the models based on partial differential equations (time and space) into simple differential equations (time) in the case of linear absorption, for both pore diffusion and solid diffusion mechanisms.

In this simplified approach, mean concentrations are used instead of the radially varying concentrations. One of the consequences is the possibility of using the “linear driving force” model (Gleuckauf, 1947) associated with a global mass transfer coefficient k_0 between the bulk liquid and the pores:

$$\frac{1}{k_{0,p}} = \frac{1}{k_{\text{ext}}} + \frac{R}{5D_e} \quad (14)$$

$$\frac{1}{k_{0,mp}} = \frac{1}{k_{\text{ext}}} + \frac{R}{5D_s} \quad (15)$$

Where $k_{0,p}$ and $k_{0,mp}$ are the overall transfer coefficient for macro- and meso-pores and for micropores respectively (m s^{-1}).

With these assumptions, the final form of the model becomes:

$$\varepsilon_p \frac{d\bar{C}_p}{dt} + \sigma_p \rho \frac{d\bar{Q}_p}{dt} = a_s k_{0,p} (C - \bar{C}_p) \quad (16)$$

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dt} = K_e \frac{d\bar{C}_p}{dt} \quad (17)$$

$$\frac{d\bar{Q}_{mp}}{dt} = \frac{a_s k_{0,mp}}{\sigma_{mp} \rho} (C - \bar{C}_{mp}^e) \quad (18)$$

$$\bar{C}_{mp}^e = \frac{\bar{Q}_{mp}}{K_e} \quad (19)$$

$$\frac{dQ_{\text{ext}}}{dt} = \frac{a_s k_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{ext}} \rho} (C - C_{\text{ext}}^e) \quad (20)$$

$$C_{\text{ext}}^e = \frac{Q_{\text{ext}}}{K_e} \quad (21)$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} [a_s k_{o,p} (C - \bar{C}_p) + a_s k_{o,mp} (C - \bar{C}_{mp}^e) + a_s k_{ext} (C - C_{ext}^e)] \quad (22)$$

The overscored concentrations \bar{C} and \bar{Q} represent concentrations averaged over the particle with respect to the radial coordinate and hence depend only on the time coordinate. The total adsorbed quantity Q (g g⁻¹) results from a mass balance calculation over the different particle compartments:

$$Q = \sigma_p \bar{Q}_p + \sigma_{mp} \bar{Q}_{mp} + \sigma_{ext} Q_{ext} + \varepsilon_p \frac{S}{\rho} \bar{C}_p \quad (23)$$

The model contains a set of parameters available from experimental data and measurements, listed with their values in Table V.2.

Table V.1: Model variables.

Variable	Description	Unit
C	Concentration in the bulk liquid	g m ⁻³
C_{ext}^e	Equilibrium concentration close to the external surface	g m ⁻³
C_p	Concentration in the mesopores and macropores	g m ⁻³
\bar{C}_p	Mean concentration in the mesopores and macropores	g m ⁻³
C_{mp}^e	Equilibrium concentration in the liquid phase at the micropore inlet	g m ⁻³
\bar{C}_{mp}^e	Equilibrium mean concentration in the liquid phase at the micropore inlet	g m ⁻³
Q	Total quantity adsorbed	g g ⁻¹
Q_{ext}	Quantity adsorbed on the particle external surface	g m ⁻²
Q_p	Quantity adsorbed in the mesopores and macropores	g m ⁻²
\bar{Q}_p	Mean quantity adsorbed in the mesopores and macropores	g m ⁻²
Q_{mp}	Quantity adsorbed in the micropores	g m ⁻²
\bar{Q}_{mp}	Mean content in the micropores	g m ⁻²

r	Radial direction	m
t	Time	s

The system of equations (Eq.16-22) was numerically resolved in MATLAB®. A multi-parameter optimisation procedure was used for fitting the four specific parameters, i.e. K_e , $k_{o,p}$, $k_{o,mp}$ and k_{ext} , based on the objective function OF to be minimized:

$$OF = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|C_{sim} - C_{exp}|}{C_{exp}} \right)^2 \quad (24)$$

where n is the number of experimental data, and C_{sim} and C_{exp} are the simulated and measured bulk concentrations respectively.

The model should represent the adsorption process for any initial conditions (adsorption and desorption processes) and contact durations. The complete sets of adsorption experimental data (*i.e.* kinetics and pseudo-isotherm results) were used for the fitting procedure: about 100 and 70 points for toluene and naphthalene respectively. Desorption experimental data were then used for model validation.

Table V.2: Parameters available from experimental data and measurements.

Parameter	Description	Unit	Experimental value or estimation
a_s	Specific surface area of GAC particles	$m^2 m^{-3}$	$a_s = f_a (3/R)$; $a_s = 39340$
f_a	Shape factor	-	4.3; estimated by microscope imaging (Figure 1.a)
$C_{0,exp}$	Concentration of the pollutant solution used for adsorption (desorption) experiments	$g m^{-3}$	Different experimental values
C_{exp}	Final concentration in an experimental sample	$g m^{-3}$	Different experimental values
V	Volume of liquid in the experimental sample	m^3	Different experimental values
R	Particle mean radius	m	$3.25 \cdot 10^{-4}$ (manufacturer data)
S	GAC mass in the experiments	g	Different experimental values

V_p	Volume of mesopores and macropores	$\text{m}^3 \text{g}^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$ (BET evaluation)
ρ	GAC particle density	g m^{-3}	420000 (manufacturer's data)
ε	Bulk liquid volume fraction		$\varepsilon = \frac{V}{(V + S/\rho)}$
ε_p	Mesopore- and macropore porosity		$\varepsilon_p = \rho V_p$
σ_p	Mesopore and macropore specific surface area	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	394 (BET evaluation)
σ_{mp}	Micropore specific surface area	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	1576.6 (BET evaluation)
σ_{ext}	External surface specific area available for adsorption	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\sigma_{\text{ext}} = 0.5(a_s / \rho)$

The model presents the advantages of considering different kinds of pores with their transport specificities and using mean concentrations of a given compartment, thus simplifying the numerical resolution. The principal weakness is that the porous system is considered to be built up only of parallel pores while, in reality, connections also exist between pores. Ding et al. (2002) used a model based on two types of interconnected porosity. This model is more realistic but its numerical resolution is not trivial (partial differential equations of second order with complex boundary conditions). Its use for common applications and extensions for adsorber design could be very difficult.

V.4 Results and discussion

As explained previously, two kinds of experiments were performed: (1) a kinetic study in which the evolution of the eluate concentration was measured versus time; (2) a pseudo-isotherm study in which the evolution of the eluate concentration was measured when the ratio GAC/liquid (*i.e.* S/L) varied, for a given initial concentration $C_{0,\text{exp}}$ and a given constant contact time. Examples of experimental results are given in Figure V.2 for toluene and naphthalene: kinetics obtained for different initial concentration values ($C_{0,\text{exp}}$) and isotherms obtained for different $C_{0,\text{exp}}$ and contact times.

The experimental results show the dependence of the adsorption kinetics and isotherms on the initial concentration. The explanation of the experimental results is not obvious especially for the atypical behaviour of the isotherms. A tentative application of commonly used isotherm models like those of Langmuir or Freundlich was unsuccessful because the fitted constants were found to be dependent

on the concentration domain. The commonly used kinetic models (first or second order) are unable to correctly describe the shape of the kinetic curves on the whole time scale and exhibit a dependence on the concentration domain.

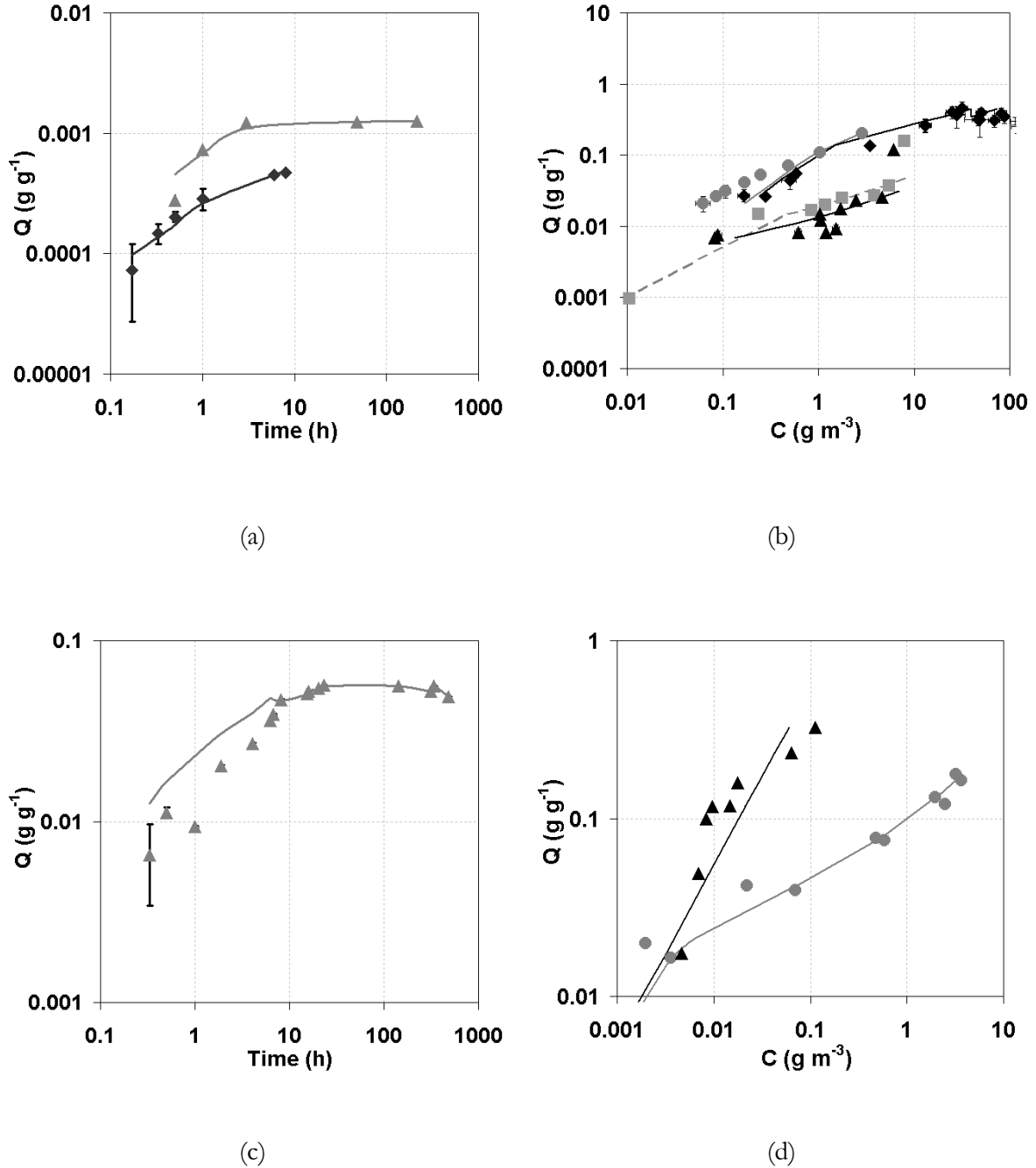


Figure V.2(a): Adsorption kinetics of toluene at 25°C , (\diamond) $C_{0,\text{exp}} = 5 \text{ g m}^{-3}$ (\blacktriangle) $C_{0,\text{exp}} = 13 \text{ g m}^{-3}$; (b): Adsorption pseudo-isotherms of toluene at 25°C (\bullet) $C_{0,\text{exp}} = 21 \text{ g m}^{-3} / \text{contact time} = 600 \text{ h}$, (\blacklozenge) $200 \text{ g m}^{-3} / 94 \text{ h}$, (\blacksquare) $10 \text{ g m}^{-3} / 48 \text{ h}$, (\blacktriangle) $7 \text{ g m}^{-3} / 48 \text{ h}$; (c): Adsorption kinetics of naphthalene at 25°C , (\blacktriangle) $C_{0,\text{exp}} = 20 \text{ g m}^{-3}$; (d): Adsorption pseudo-isotherms of naphthalene at 25°C (\bullet) $C_{0,\text{exp}} = 6 \text{ g m}^{-3} / \text{contact time} = 48 \text{ h}$, (\blacktriangle) $30 \text{ g m}^{-3} / 144 \text{ h}$.

The fact that the isotherms apparently depend on the initial concentration and on the contact time demonstrates that the experimental system was not at equilibrium and this was decisive for the development and application of the conceptual model presented. So, the term “pseudo-isotherm” is more suitable than “isotherm” and will be used hereafter.

The modelling results and the experimental data are represented in Figure V2 for the kinetic study (Figures V2(a) and 2(c)) and for the pseudo-isotherms (Figures V2(b) and 2(d)). The model represents the experimental data in a satisfactory manner. Table V3 shows the values of the adjusted parameters by molecule. It is important to note that only one set of parameters for each molecule allows the model to correctly predict the overall data obtained in different conditions.

Table V.3: Parameters estimated by model fitting procedure and estimated diffusion coefficients.

Parameter	Description	Unit	Toluene	Naphthalene
K_e	Adsorption equilibrium constant	m	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$
$k_{o,p}$	Mesopore/macropore overall mass transfer coefficient	$m \cdot s^{-1}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$
$k_{o,mp}$	Micropore overall mass transfer coefficient	$m \cdot s^{-1}$	$1.9 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^{-8}$
k_{ext}	External mass transfer coefficient	$m \cdot s^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$
D_e	Effective mesopore/macropore pore diffusion coefficient (calculated)	$m^2 \cdot s^{-1}$	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$2.1 \cdot 10^{-10}$
D_s	Effective surface diffusion coefficient (calculated)	$m^2 \cdot s^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$

The relevance of the adjusted values of the parameters was assessed through their physical significance.

The constant K_e , having the units of $m^3 \cdot m^{-2}$, is not comparable with other adsorption constant values (in $L \cdot kg^{-1}$) presented in the literature because of the different adsorption models applied and the hypotheses concerning the equilibrium state.

The effective diffusion coefficients (shown in Table V3) for the two types of pores considered in the model were calculated using the formula of Eq.14 and Eq.15. The values are reasonable for the type of porosity and diffusion mechanism considered. For reference, the molecular diffusion coefficients

in water are $9.5 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ and $6.6 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ for toluene and naphthalene respectively. Finally, the next value corresponds to typical values for liquid transfer around solid particles in stirred liquids, which are commonly between 10^{-6} and $10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

The adsorption in a non-homogenous porous matrix is a sequential process in terms of mass transfer and sorbate distribution among the different compartments. If, during the first moments, it is essentially the external surface that is occupied by the sorbate, the prolonged contact time favours a redistribution of the molecules over the different compartments driven by the concentration gradient. This phenomenon depends on the diffusion coefficients and slows down the attainment of an equilibrium state.

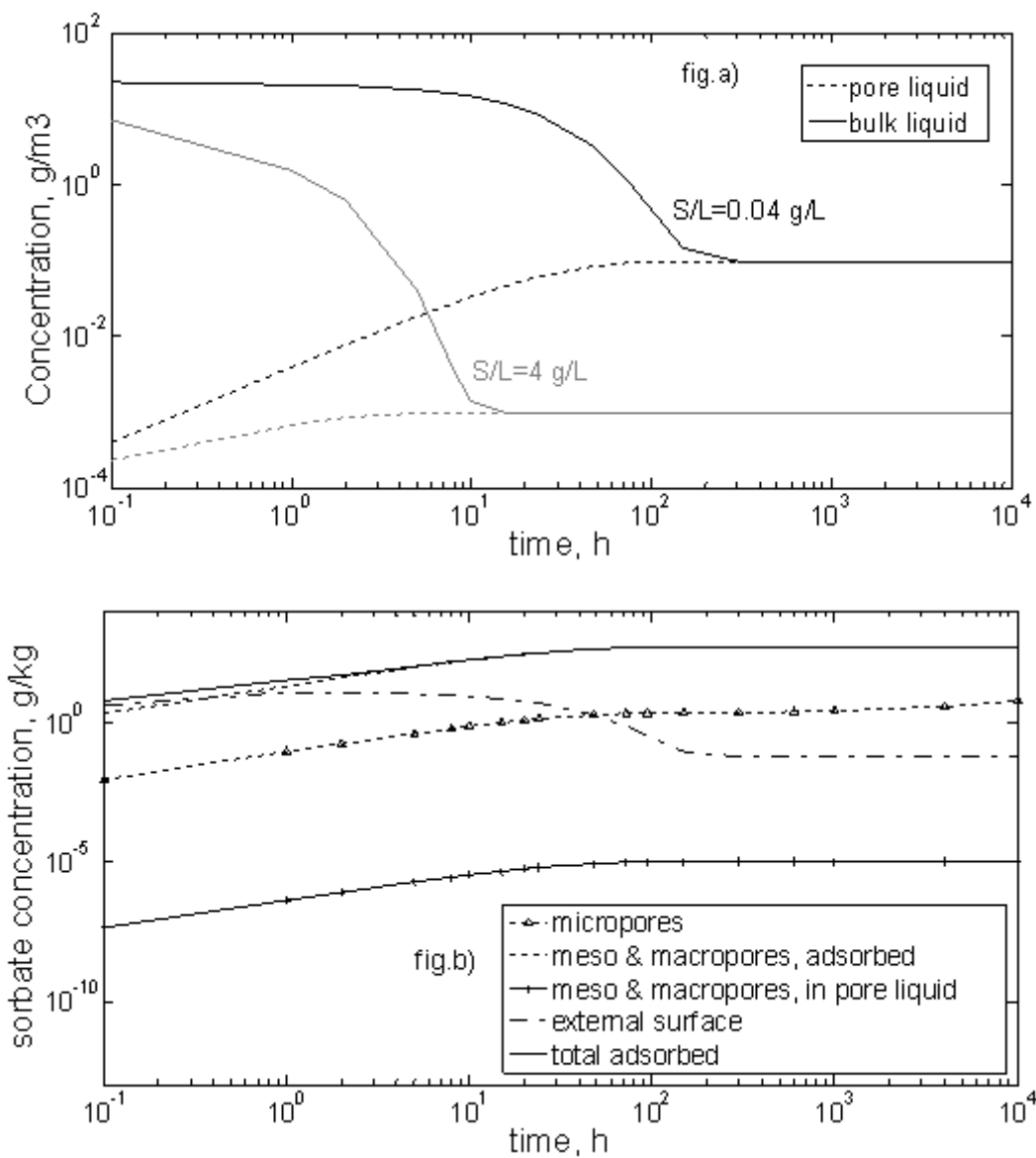
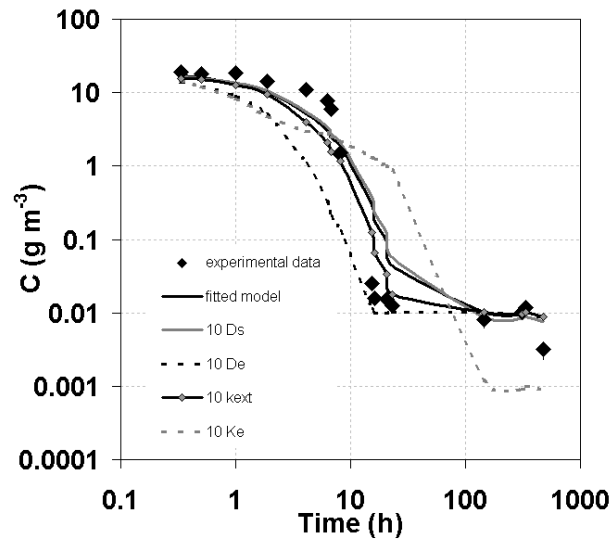


Figure V.3: Simulation of adsorption behaviour: (a) Naphthalene concentration (g m^{-3}) in liquid compartments with two different Solid/Liquid ratios: $S/L=0.04 \text{g L}^{-1}$ (black lines) and $S/L=4 \text{g L}^{-1}$ (grey lines) with $C_0 = 22 \text{g m}^{-3}$. (b) Naphthalene distribution between the particle compartments with $C_0 = 22 \text{g m}^{-3}$ and $S/L=0.04 \text{g L}^{-1}$.

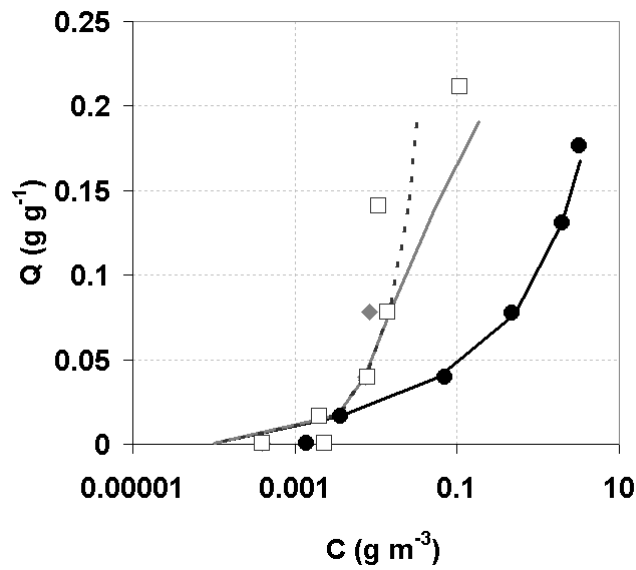
The curves in Figures V3(a) and V3(b) were obtained by simulation using the experimental conditions of the kinetic study in the case of naphthalene ($C_0 = 22\text{g m}^{-3}$, $S/L=0.04\text{g L}^{-1}$) and using the fitted values of the model parameters (as listed in Table V3). For comparison, a simulation was also made with $S/L=4\text{g L}^{-1}$ and is represented by the grey lines in Figure V3(a).

Figure V3(b) shows the total quantity adsorbed Q (Eq.23) and the distribution of the sorbent among the different compartments of the GAC particles as calculated by the model: on the external surface ($\sigma_{\text{ext}}Q_{\text{ext}}$), adsorbed on macro- and meso-pore surfaces ($\sigma_p\bar{Q}_p$), retained in macro- and meso-pore liquid ($V_p\bar{C}_p$), adsorbed in micropores ($\sigma_{\text{mp}}\bar{Q}_{\text{mp}}$).

Two kinetic domains can be distinguished at different time scales: firstly a short period of several hours corresponding to a massive adsorption on the external surface, followed by a steep decrease in the bulk concentration due to macropore adsorption. A pseudo-equilibrium state is observed after about 100h (for $S/L=0.04\text{g L}^{-1}$) when the bulk concentration seems to be stabilised but, in fact, a slow increase in the micropore adsorption still occurs. A significant evolution of the macroscopic parameters (bulk concentration) would be observed only at very long time periods due to the very slow diffusion in the micropores. The influence of solid to liquid ratio on the macroscopic behaviour of the adsorption process is significant, the pseudo-equilibrium state being more rapidly attained for high S/L (grey curves in Fig V3(a)). The model used here considers that the different types of pores are independent (parallel), i.e. the micropores and macropores do not communicate inside the porous system but communicate directly with the bulk liquid. This is an “optimistic” model because the concentration gradient for microporous diffusion is at its maximum (in non-equilibrium adsorption, the bulk liquid is always more concentrated than that in the macropores). The simulations show that, even with this optimistic hypothesis, molecules like PAH in aqueous solutions are mostly adsorbed in the macro- and meso-porosity (for short time periods) and thus the use of microporous GAC is not necessary.



(a)



(b)

Figure V.4(a): Sensitivity analysis on adsorption kinetics of naphthalene ($C_{0,exp}=20\text{ g m}^{-3}$). Experimental data (\blacklozenge) and simulated data (black line), effect of K_e , D_e , D_s and k_{ext} . (b): Pseudo-isotherms of adsorption and desorption of naphthalene at 25°C (\bullet) adsorption experimental data $C_{0,exp}=6\text{ g m}^{-3}$ /contact time =48h; (\blacklozenge)first desorption; (\square)second desorption; simulated data are represented in line.

Among the adjusted parameters, the adsorption constant, K_e , and the mass transfer coefficient for macro- and meso-pores $k_{o,p}$ (or the effective diffusion coefficient D_e) are the most sensitive. Figure 4(a) shows a sensitivity study carried out for the kinetic curve of naphthalene. Each curve was

calculated by multiplying the parameters K_e , D_e , D_s and k_{ext} by 10, one by one. The sensitivity of a given parameter is not the same over the whole time scale and this result was expected.

The effective diffusion coefficient affects the first period when meso- and macro-pore adsorption takes place. An increase in the adsorption coefficient results in a slowing down of the adsorption kinetics (Valderrama et al., 2008b) and, obviously, in another equilibrium (pseudo-equilibrium) state. The least sensitive parameter is the solid diffusion coefficient and this is explained by a low adsorption in the micropores, at least for the time scale studied. The external mass transfer parameter is not sensitive either; k_{ext} for liquid films in stirred systems takes values between 10^{-4} and 10^{-6} m s^{-1} (Roustan, 2003) and, in this range, the simulations are within the experimental data domain. The GAC used in industrial applications has narrow size dispersion so the particle radius should not be a sensitive parameter for a given GAC type. Calculations made with $2R$ and $R/2$ gave the same sensitivity results as k_{ext} (in formula 14 and 15 it is obvious that the diffusion coefficient makes the major contribution to the overall transport).

The model was then confronted with desorption experiments (naphthalene) in order to validate it and to evaluate its predictive performance. The complex experimental protocol composed of an adsorption step followed by two successive desorption steps was simulated using the previously adjusted parameters. As Figure V.4(b) shows, the simulation results are in agreement with the experimental values.

V.5 Conclusions

The experimental study of the adsorption/desorption process in various operating conditions and the modelling and simulation work lead to the conclusions drawn below.

- 1) The adsorption/desorption of aromatic compounds in aqueous solutions on GAC is a complex process which cannot be represented by simple and usual kinetic models (pseudo-first-order, second order, intraparticle diffusion or Elovich) over a wide range of initial concentrations and time periods. These models are not predictive because the equations and parameters contained in them lack physical meaning.
- 2) Pseudo-equilibrium states were observed on kinetic curves after about twenty hours of contact. Experimental isotherms determined with different initial concentrations and for different contact times clearly show that reaching the equilibrium state requires hundreds of hours.
- 3) A multi-compartment dynamic model allowed the deconvolution of the experimentally observed curves and explains the occurrence of many kinetic domains. These kinetic domains are related to the GAC structure and correspond to the different dynamic processes: on the particle surface, in the

macro-meso pores and in the micropores. It was expected a priori and then demonstrated by modelling that, at short times, the external surface adsorbs the major part of the solute, then a redistribution of the adsorbed quantity takes place by migration inside the macro-meso pores and then in the micropores, tending towards an equilibrium state in the long term.

4) Concerning the structure of the model, a set of four parameters characterising the solute-sorbent interaction (linear adsorption constant and transport parameters) are necessary and cannot be obtained by direct measurements. These parameters are evaluated by fitting the model on a set of experimental data. Once the set of four parameters has been determined, the model becomes predictive for the molecule-GAC pair, being able to simulate the sorption (adsorption-desorption) process in different conditions of concentrations (large range of $C_{0,exp}$), liquid/solid ratios, contact times, initial conditions, etc. This is what was demonstrated by the successful simulation of successive adsorption-desorption experiments in the case of naphthalene.

5) The modelling and simulation results confirm the experimental observations and show that, for short time periods, the major adsorbed quantity is located on the external surface and in the macro-meso pores. This conclusion is important for further process design, for the choice of the GAC according to its porous structure and in relation with the process contact time.

6) The model takes into account the dominant phenomena occurring in the system studied and the specific properties of the adsorbent related to the porous system, being sufficiently complete to describe this kind of system. The principal weakness lies in the parallel pore assumption, the main consequence of which could be a slight overestimate of the microporous adsorption (supposition not verified). However, in the case of the system studied (PAH in aqueous solution adsorbed on GAC), the microporous adsorption is still very low and hardly useful for a real application. Consequently, the model presented is considered well suited to modelling adsorption/desorption processes for aqueous PAH solutions on GAC.

7) Besides its predictive character, the model is mathematically simple and easy to solve, and hence it can be easily used in more complex models describing treatment processes and coupled bio-physico-chemical phenomena or it can be used with different adsorption equilibrium laws (non-linear in this case).

V.6 Acknowledgements

The authors thank Evrard Mengelle and Gérard Cancel for their technical support. This work was partly supported by the research agency of the French government (ANR). Activated carbon characterization was performed in Ecole des Mines Albi, centre RAPSODEE, campus Jarlard, F-81013 Albi, France.

V.7 Conclusions du Chapitre V :

L'étude expérimentale de l'adsorption du naphthalène et du toluène sur du CAG dans des conditions opératoires représentatives de l'effluent industriel à traiter, a permis de concevoir et de calibrer un modèle permettant de décrire en profondeur le phénomène d'adsorption. Les interactions entre le soluté et l'adsorbant peuvent être simulées avec un jeu de quatre paramètres (coefficient de partage (K_c) et paramètres de transferts ($k_{o,p}$; $k_{o,mp}$; k_{ext})) accessibles expérimentalement. Ce modèle validé à partir des données expérimentales prend en compte les propriétés structurelles de l'adsorbant (surface spécifique, volume poreux). Il permet de prédire la répartition de la molécule organique entre les différents compartiments du grain. Cet outil a permis d'identifier différents domaines cinétiques dans les trois compartiments considérés : surface externe de la particule, au sein des macro/mésopores et dans les micropores. Pendant les premières minutes de contact la surface externe se charge de la majorité des molécules, puis une migration progressive a lieu vers les macro/mesopores et les micropores. L'équilibre thermodynamique est très long à atteindre (environ 300h avec $S/L=0,04$), par conséquent c'est un pseudo-équilibre qui est souvent observé expérimentalement. Dans les conditions étudiées de faibles concentrations, les micropores n'étaient que très peu chargés par rapport aux macro/mésopores. Ces résultats vont permettre de mieux définir les temps de contact à appliquer et de choisir un adsorbant avec une structure poreuse adaptée, ainsi que les meilleurs ratios liquide/solide ou concentrations initiales.

Ce modèle est simple d'utilisation et peut être appliqué à des systèmes plus complexes. La prédiction de la répartition de la molécule organique entre les différents compartiments du grain sera un outil pour modéliser l'adsorption en milieu biologique et définir les conditions optimales de biorégénération.

Chapitre VI : Etude expérimentale et modélisation du couplage adsorption- biodégradation

VI.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de caractériser l'adsorption et la biodégradation de substances aromatiques dans un système contenant simultanément la biomasse et la phase adsorbante (CAG).

Dans le cas de deux molécules témoins (toluène et naphthalène), l'objectif est de caractériser et modéliser:

- La modification de l'adsorption liée à la présence de matière organique et de biomasse.
- Les cinétiques de biodégradation.
- Les dynamiques de régénération du CAG après adsorption d'une molécule.

Pour le premier point, les propriétés adsorbantes du support « modifié » ont été déterminées par des expériences d'adsorption en batch sur du CAG mis en présence quelques jours avec la fraction soluble de l'effluent de sortie ou utilisé pendant une longue période (plusieurs mois) dans un réacteur biologique. Le modèle d'adsorption appliqué dans ces nouvelles conditions permettra d'évaluer les nouvelles valeurs des paramètres d'équilibre et de transport (constante d'équilibre et coefficients de diffusion).

Les cinétiques de biodégradation ont été obtenues par des mesures respirométriques dans un système fermé permettant de suivre la demande biologique en oxygène au cours du temps (Sapromat). A partir de ces données expérimentales, les paramètres des cinétiques biologiques seront identifiés (taux de croissance et de décès, constante de demi-saturation).

Enfin pour le troisième point, le modèle de biorégénération développé sera évalué par des essais respirométriques en présence de CAG.

VI.2 Mis en œuvre du charbon actif en grain dans le réacteur hybride

Le Bioréacteur Hybride à Support Adsorbant (BHSA) a été mis en place à partir du bioréacteur à fonctionnement séquencé (SBR-conventionnel) décrit dans le *Chapitre II* et évalué dans les *Chapitres III* et *IV*. La seule modification notable consistait en l'ajout initial de CAG S35 à 10 g/L, et en l'arrêt de l'utilisation de la cellule externe de mesure de l'oxygène qui aurait entraîné un broyage du charbon au niveau des pompes de recirculation. Le CAG a été maintenu dans le système par décantation (et n'a pas été purgé avec les boues).

VI.2.1 Caractérisation des conditions opératoires

La description des conditions opératoires appliquées à ce système tiens son importance du fait que le CAG présent dans le réacteur, servira pour les tests d'adsorption et de biodégradation (Tableau VI-1). Les échantillons prélevés permettront d'étudier l'effet du milieu à court et long terme (de quelques jours à quelques mois) sur les capacités du CAG.

Tableau VI-1 : Conditions opératoires appliquées au Bioréacteur hybride à support adsorbant (BHSA).

	Valeur	Unité
Temps de fonctionnement	110	j
Cycle	4	cycles/jour
Etapes du cycle	Alim (0,2) ; Réact (5,11) ; Décant (0,5) ; Purge (0,19)	h
DCO de l'alimentation	2742	mg/L
HRT	1,25	j
SRT	16,6	j
Charge volumique	2,24	gO ₂ /L.j
DCO facilement biodégradable (MetOH, EtOH, Acétate)	1342 (49%)	mg/L
DCO BTEX	1319 (48%)	mg/L
DCO HAP	81 (3%)	mg/L
DCO polluants	1400 (51%)	mg/L
Sels (NH ₄ Cl, KH ₂ PO ₄ , NaHCO ₃)	1220	mg/L
CAG S35	10	g/L

Le BHSA a été opéré pendant 110 jours avec une charge constante de 2.24 gDCO/L.j , un âge de boue et un temps de séjour hydraulique estimés à SRT=16.6j et HRT=1.25j. La solution d'alimentation est la même que celle utilisée dans la précédente étude avec le SBR conventionnel (Tableau VI-1). Le système BHSA, inoculé avec de la biomasse acclimatée, a atteint un état stable rapidement (au bout de 5 jours) et les performances épuratoires ont été jugées satisfaisantes (rendement d'élimination de la DCO >90% et des substances prioritaires >99.9%) pendant le premier mois de fonctionnement avant de chuter rapidement (Figure VI.1).

La déstabilisation du système au bout de 30 jours s'est traduite par un rendement d'élimination de la DCO qui a chuté jusqu'à 70% ; par une augmentation de la concentration en DCO dans l'effluent (jusqu' à environ 0,8 g/L) (Figure VI.1) ; une perte de MES et une augmentation de la concentration en substances prioritaires dans le flux de sortie (Figure VI.2). Ceci explique la définition d'une nouvelle phase (phase2) à partir du jour 60, après le rajout de boues issues d'un autre réacteur biologique du laboratoire (alimenté par une solution synthétique contenant éthanol, glucose,

propionate). Cet ajout a entraîné le recouvrement rapide de la stabilité du système et un nouvel état stable d'environ 35 jours (du jour 60 au jour 95).

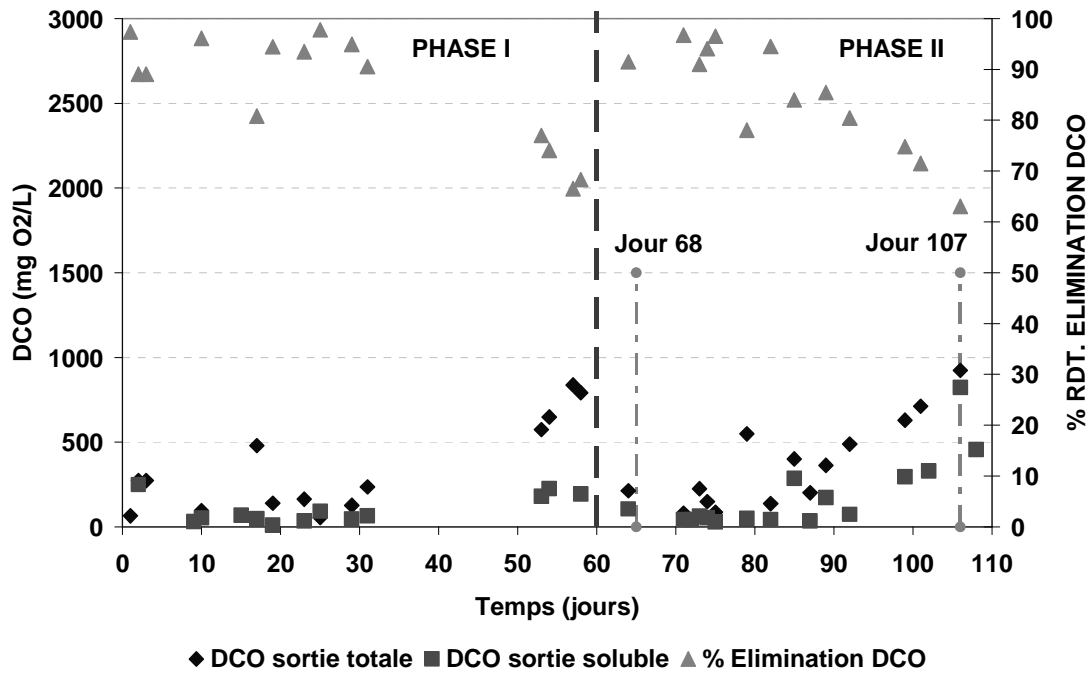


Figure VI.1 : Suivi de la DCO en sortie du BHSa (soluble et totale) et rendement d'élimination de la DCO au cours des 109 jours de fonctionnement.

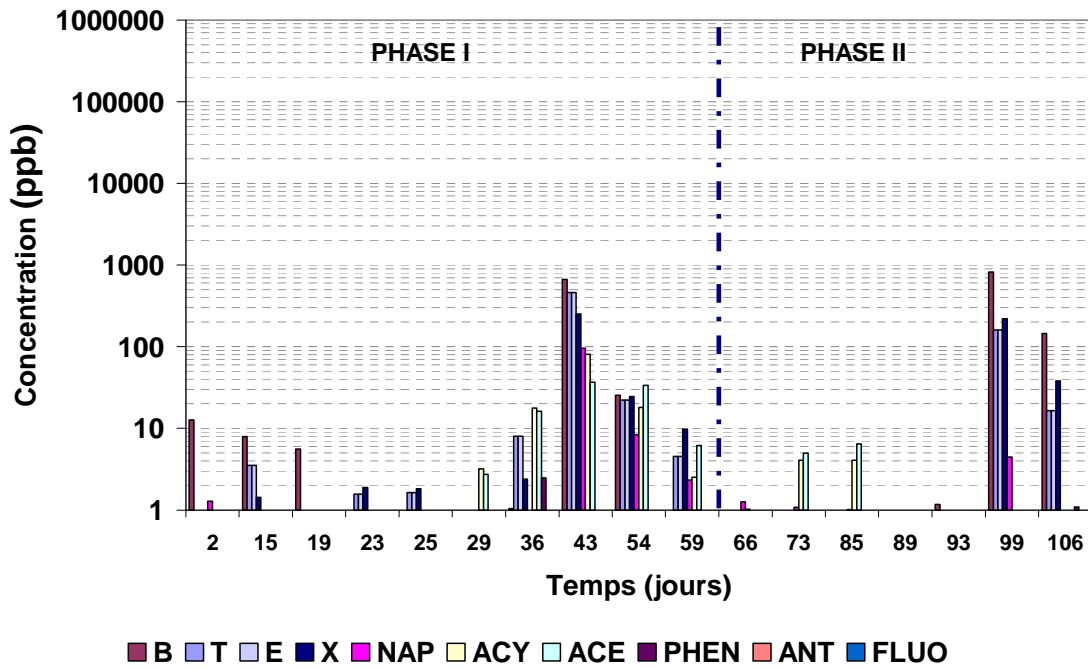


Figure VI.2 : Concentrations en substances prioritaires dans la fraction soluble de l'effluent de sortie du BHSa.

La déstabilisation du système peut s'expliquer par plusieurs hypothèses:

- la première raison est la saturation progressive du CAG qui au bout d'un certain temps n'a plus sa capacité d'adsorption conduisant à une accumulation dans le surnageant des molécules cibles (ce qui pourrait être une limitation importante de ce type de procédé).
- La deuxième raison est la perte de biomasse due à la difficulté de décantation observée durant cette étude dans le réacteur hybride. En effet, les matières en suspension résiduelles dans le surnageant augmentent progressivement du fait de la présence de petits floccs, et ceci doit être lié à l'attrition générée par le CAG en grain. L'ajout d'un inoculum supplémentaire a permis de restaurer l'efficacité du procédé pour un mois, ce qui conforte la seconde hypothèse. Ce problème de rétention de la biomasse constitue une limite de ce système et justifierait dans l'avenir un procédé en deux étages (le charbon serait alors maintenu dans le premier étage) ou l'utilisation de la séparation membranaire.

C'est au cours de cette deuxième phase que le premier prélèvement de charbon (CAG-biofilm) et de biomasse acclimatée a eu lieu (jour 68). Ces prélèvements ont permis de réaliser l'ensemble des expériences de suivi de biodégradation au sein du « Sapromat ». Ainsi la biomasse dite acclimatée était au moment du prélèvement (en partie) adaptée à la présence des substances prioritaires (Tableau VI-2).

Tableau VI-2 : Performances épuratoires du bioréacteur hybride à support adsorbant (BHSA) mesurées aux jours 68 et 107, correspondant aux deux périodes de prélèvements de CAG et d'effluent..

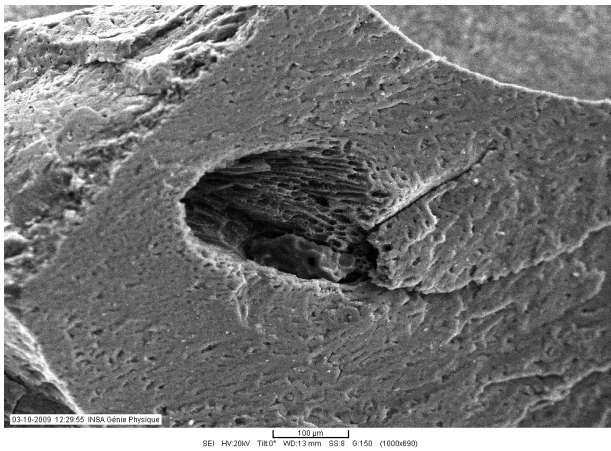
	Jour 68	Jour 107
% élimination DCO	96,76	63,08
% élimination BTEX	99,99	99,92
% élimination HAP	99,99	99,99
BTEX sortie (ppb)	1,5±1	338±1
HAP sortie (ppb)	10±1	2±1
HAP biosorbé (mg HAP/kg boue)	7424±147	2139±68
DCO sortie totale (mg/L)	81±3	923±1
DCO sortie soluble (mg/L)	43±1	823±12
MVS réacteur (g/L)	2,61±0,01	0,32±0,01
MES réacteur (g/L)	3,81±0,01	1,47±0,02
MVS/MES réacteur	0,71	0,22
MVS sortie (g/L)	0,40±0,01	0,23±0,09
MES sortie (g/L)	1,37±0,02	1,40±0,09
MVS/MES sortie	0,37	0,16

La deuxième campagne d'échantillonnage a eu lieu au jour 107, elle concerne des échantillons de CAG-hybride et de fraction soluble de l'effluent qui ont servis pour caractériser l'adsorption sur CAG en milieu biologique. Les performances épuratoires étaient alors fortement perturbées, avec une DCO soluble en sortie relativement élevée (820 mgDCO/L dont seulement 1 mgDCO/L de substances

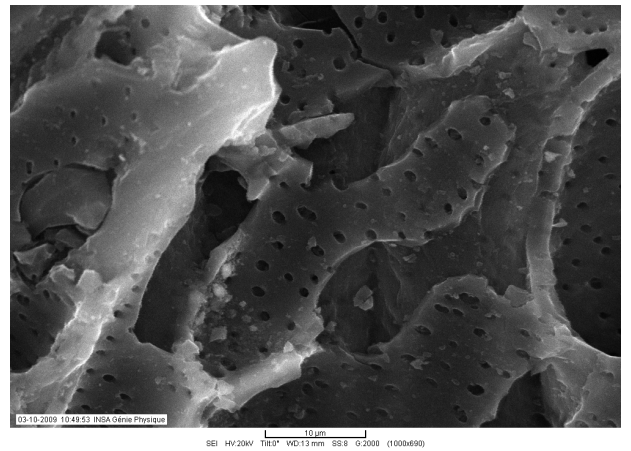
prioritaires (BTEX+HAPs)). Tous les échantillons de CAG issus du réacteur hybride ont été prélevés à la fin de la période de réaction, avant la décantation.

VI.3 Caractéristiques microscopiques du charbon avant et après colonisation

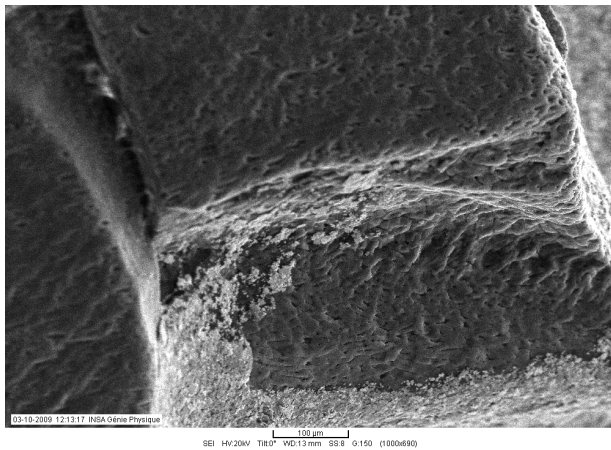
Les observations au MEB nous ont permis d'observer qualitativement la colonisation du grain de charbon par la biomasse. Il semble que, comme cela est décrit dans la littérature (Ehrhardt and Rehm, 1989), le biofilm semble se développer surtout sur la surface externe et ne pénétrer pas dans la porosité (Figure VI.3).



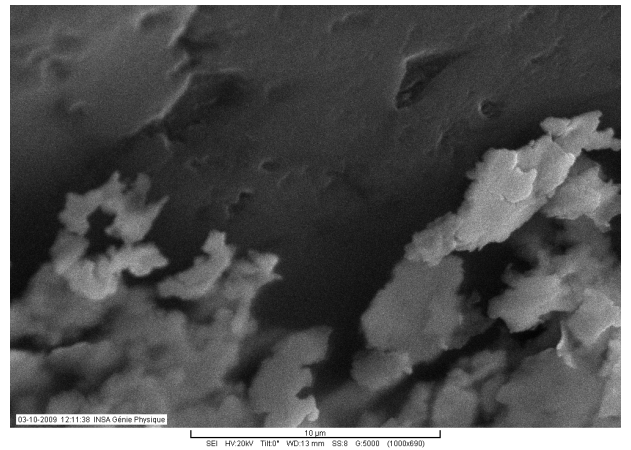
(a)



(b)



(c)

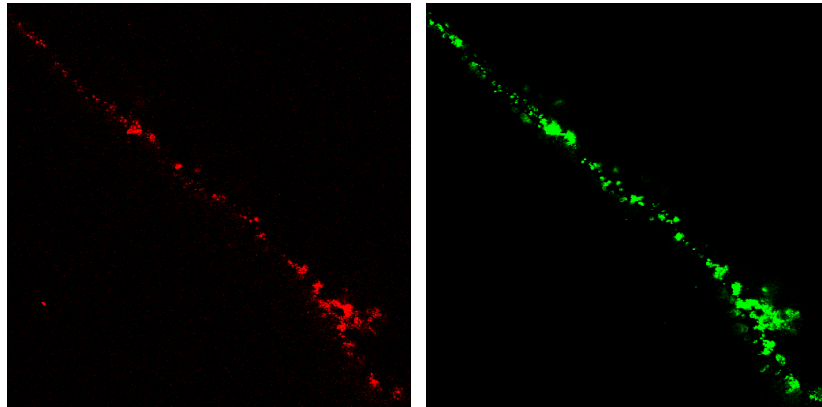


(d)

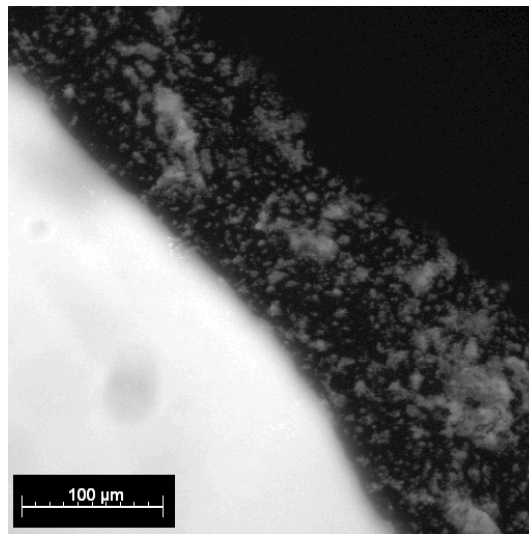
Figure VI.3 : Colonisation de la surface externe du CAG : Photographies prises au microscope électronique à balayage (MEB) du CAG S35 brut (a et b) et du CAGS35 dont la surface externe est partiellement colonisée par un biofilm (c et d).

Les observations effectuées au microscope confocal sur un grain de charbon actif partiellement colonisé, ont permis de quantifier cette épaisseur de biofilm à l'aide du logiciel d'analyse d'image Visilog®. L'épaisseur moyenne de biofilm, basée sur 96 images (selon z), a été estimée entre 1 et 30

μm . Le biofilm, dont la croissance a eu lieu dans un milieu à forte contrainte (agitation et aération) sur un support friable, est donc d'une part de très faible épaisseur ($<50\mu\text{m}$) et d'autre part non uniforme comme le montre la Figure VI.4(b) correspondant à la superposition de l'ensembles des coupes effectuées. La surface colonisée reste limitée, du fait probablement des contraintes hydrodynamiques et de l'attrition.



(a)



(b)

Figure VI.4 : Photographies au microscope confocal de la biomasse fixée sur la surface externe du CAG : (a) 2 coupes « Live and Dead », les bactéries vivantes en vert, les mortes en rouge ; (b) reconstitution des 96 coupes qui permet de visualiser le biofilm (en gris) et le CAG (en noir).

Ces observations permettent de penser que, du fait de la faible épaisseur, les limitations au transfert diffusionnel dans le biofilm sont faibles. Lors de la modélisation, nous ferons donc l'hypothèse que l'hétérogénéité spatiale de concentration en toluène dans cette biomasse fixée pourra être négligée. En première approche, un modèle biologique homogène sera proposé, avec le même modèle biocinétique pour les microorganismes libres ou attachés. Il est à noter que cette hétérogénéité serait à

prendre en compte pour modéliser un biofilm plus épais par exemple. Dans ce cas, les paramètres de diffusion du toluène dans ce biofilm devraient être caractérisés et la complexité du modèle augmenterait considérablement.

VI.4 Description du modèle global

Le modèle mathématique développé et mis en œuvre dans ce chapitre permet de décrire l'évolution des concentrations en substance prioritaire dans les phases gaz, liquide et solide, ainsi que les concentrations en biomasse, en matière particulaire inerte et en oxygène dissous. Ce modèle développé sous Matlab® intègre les phénomènes de respiration endogène et exogène, d'équilibre liquide gaz et d'adsorption/désorption dans les différents compartiments de la particule poreuse.

Les processus associés à la biodégradation ((1) et (2)) sont les mêmes que ceux utilisés dans les précédents chapitres, ils ne prennent pas en compte d'éventuelles inhibitions (la biomasse utilisée est le plus souvent dite acclimatée, car ayant été cultivée avec une alimentation composée des substances prioritaires étudiées et les concentrations auxquelles sont réalisés les essais sont en dessous des concentrations pour lesquelles l'inhibition pourrait avoir lieu) et ne sont pas limités par l'oxygène (le dispositif expérimental permet un apport constant d'oxygène).

Le processus cinétique associé à l'équilibre liquide-gaz (3) est le modèle du double film basé sur un coefficient de transfert (K_L estimé pour les bouteilles agitées du système respirométrique Sapromat) et sur la concentration à la saturation reliée au coefficient de Henry.

Les processus associés au phénomène d'adsorption-désorption sur le grain de charbon ((4), (5), (6), et (7)) sont décrits de façon détaillée dans la partie V.2.5 du *Chapitre V*. Les hypothèses établies sont que le grain de charbon est assimilé à une sphère, que les pores sont de deux types : macro/mésopores (dimension >2 nm) et micropores (dimension <2 nm). Le modèle contient trois compartiments d'adsorption : la surface externe, les macro/mésopores saturés en liquide et dans lequel les polluants diffusent, et les micropores où seule la diffusion de surface est prise en compte (compte tenu de la dimension de ces pores qui est très proche de la taille moléculaires des composés organiques considérés). L'équilibre d'adsorption est considéré rapide, réversible et linéaire dans la gamme de concentrations considérée (0.2-20 mg/L). La constante d'adsorption K_e (exprimée en m^3/m^2) représente le coefficient de partage entre la surface d'adsorption et le liquide, relation utilisées pour tous les compartiments d'adsorption du charbon actif :

$$Q = K_e C$$

Équation VI.1

Dans ce modèle, la quantité adsorbée Q est exprimée en ($gDCO/m^2$) et la concentration en polluant dans la phase liquide des différents compartiments, C , en ($gDCO/m^3$).

La vitesse d'adsorption et de désorption est fonction des gradients de concentrations entre le bulk et les trois compartiments considérés et des diffusions de surface et de pore reliés aux coefficients de transferts de masse $k_{o,p}$, $k_{o,mp}$ et k_{ext} (m/j) (voir *Chapitre V*).

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} [a_s k_{o,p} (C - \bar{C}_p) + a_s k_{o,mp} (C - \bar{C}_{mp}^e) + a_s k_{ext} (C - C_{ext}^e)]$$

Équation VI.2

La quantité totale adsorbée sur le grain s'écrit ainsi :

$$Q = \sigma_p \bar{Q}_p + \sigma_{mp} \bar{Q}_{mp} + \sigma_{ext} Q_{ext} + V_p \bar{C}_p$$

Équation VI.3

Les caractéristiques du CAG et les paramètres ajustés du modèle sont rappelés dans le Tableau VI-3, le CAG S35 est essentiellement microporeux (83% de sa surface) et il possède une grande surface d'adsorption (1900 m²/g).

Tableau VI-3: caractéristiques du CAG S35 obtenus expérimentalement ou à partir des données du fournisseur(*) et paramètres identifiés à partir des données expérimentales de cinétiques et d'équilibre d'adsorption du toluène sur du CAG S35 brut (*Chapitre V*).

Caractéristiques	Description	Valeur	Unité
a_s	Surface spécifique du GAC	39340	m ² /m ³
V_p	Volume des macro/mésopores	1,1 10 ⁻⁷	m ³ /g
ρ	Densité du GAC	420000 *	g/m ³
ε	Fraction volumique liquide	0,996	
ε_p	Porosité des macro/mésopores	0,0462	
σ_p	Surface spécifique des macro/mésopores	394	m ² /g
σ_{mp}	Surface spécifique des micropores	1576,6	m ² /g
σ_{ext}	Surface spécifique externe	0,0468	m ² /g
Paramètres	Description	Valeur	Unité
K_e	Constante d'équilibre d'adsorption	2,3 10 ⁻⁴	m
$k_{o,p}$	Coefficient de transfert de masse des méso/macropores	0,016416	m/j
$k_{o,mp}$	Coefficient de transfert de masse des micropores	0,0016416	m/j
k_{ext}	Coefficient de transfert de masse externe	0,864	m/j

La représentation de ce modèle qui couple les phénomènes de biodégradation-équilibre liquide gaz-adsorption/désorption sous forme de matrice de Petersen permet de visualiser les variables du modèle, les équations correspondant à chaque processus et les coefficients stœchiométriques associés à chaque couple variable/processus (Tableau VI.4).

Tableau VI-4 : Couplage des processus : Biodégradation, Equilibre liquide-gaz et Adsorption-
 Désorption représenté sous forme de Matrice de Petersen.

Composé i		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Procédé j		X_{BH}	X_I	S_O	C	C_g	\overline{C}_p	\overline{Q}_p	\overline{Q}_{mp}	Q_{ext}	Expression cinétique (ρ_j)
1	Croissance de bactéries hétérotrophes sur C	1		$-\frac{(1-Y)}{Y}$	$-\frac{1}{Y}$						$\mu_{mH} \frac{C}{C + K_S + \frac{C^2}{K_I}} X_{BH}$
2	Décès (respiration endogène)	-1	fXi	$-(1-fXi)$							$b_H X_{BH}$
3	Equilibre Liquide Gaz				1	-1					$K_L a_L (\frac{C_G}{H} - C)$
4	Diffusion méso/macropores				$-\frac{(1-\epsilon) \epsilon_p + \sigma_p \rho K_e}{\epsilon} \frac{1}{1+K_e}$		1				$\left[\frac{a_s k_{o,p}}{\epsilon_p + \sigma_p \rho K_e} (C - \overline{C}_p) \right]$
5	Adsorption/Désorption surface méso/macropores				$-\frac{(1-\epsilon) \epsilon_p + \sigma_p \rho K_e}{\epsilon} \frac{1}{1+K_e}$			1			$\left[\frac{a_s k_{o,p}}{\frac{\epsilon_p}{K_e} + \sigma_p \rho} (C - \overline{C}_p) \right]$
6	Adsorption/Désorption surface micropores				$-\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \sigma_{mp} \rho$				1		$\left[\frac{a_s k_{o,mp}}{\sigma_{mp} \rho} (C - \frac{\overline{Q}_{mp}}{K_e}) \right]$
7	Adsorption/Désorption surface externe				$-\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \sigma_{ext} \rho$					1	$\left[\frac{a_s k_{ext}}{\sigma_{ext} \rho} (C - \frac{Q_{ext}}{K_e}) \right]$

En fonction des conditions opératoires (ajout de CAG, désactivation des micropores), certains processus pourront être simplement désactivés.

VI.5 Analyse et modélisation de l'adsorption sur CAG en milieu biologique

Les capacités d'adsorption du CA sont à priori réduites dans le milieu biologique par l'adsorption compétitive d'autres substances organiques, par l'adsorption de bactéries et par le développement à long terme d'un biofilm. Deux types d'expériences en batch (isothermes et cinétiques à 25°C) ont été réalisés pour évaluer ces mécanismes :

- des expériences dites « à court terme » au cours desquelles, l'adsorbant était mis en contact 4 jours sous agitation mécanique, avec la fraction soluble de l'effluent de sortie du SBR hybride (CAG-MO).
- des expériences dites « à long terme » au cours desquelles l'adsorbant était prélevé directement dans le réacteur hybride, après un séjour de 3 mois (CAG-biofilm).

VI.5.1 Quantification et identification de la diminution de capacité d'adsorption « à court terme »

Pour cette première expérience, un échantillon de l'effluent de sortie a été prélevé au jour 107, pour lequel l'élimination de la DCO n'était pas optimale. La DCO soluble en sortie était relativement importante (800mgDCO/L), ce qui représente un des cas les plus défavorables. La concentration totale en BTEX a été mesurée à environ 340 µg/L. L'hypothèse établie sur la composition de cette matière organique est qu'elle est essentiellement constituée de Produits Microbiens Solubles tels que des polysaccharides, des protéines et acides nucléiques, et des acides humiques et fulviques. Cet effluent centrifugé (4000g, 20min), filtré (0,47µm) et biologiquement désactivé (ajout de sodium azide à 1 g/L) est mis en contact avec du CAGS35 pendant 96h (4 j) sous agitation, à 25°C et sera ensuite séparé de l'adsorbant sur tamis de 315 µm. L'adsorbant ainsi récupéré (CAG-MO) est utilisé pour déterminer une cinétique et un équilibre d'adsorption du toluène à 25°C. Un flacon témoin avec du CAG brut a été effectué en simultanée.

L'analyse des cinétiques présentées sur la Figure VI.5 indique pour ces conditions opératoires que la capacité d'adsorption est diminuée d'environ 15% et que la vitesse d'adsorption est peu modifiée avec un pseudo-équilibre atteint au bout d'environ 24h. Cependant cette diminution de capacité, comme

on le voit ensuite sur les isothermes, dépend beaucoup de la gamme de concentration (elle semblerait plus importante lorsque les concentrations sont faibles).

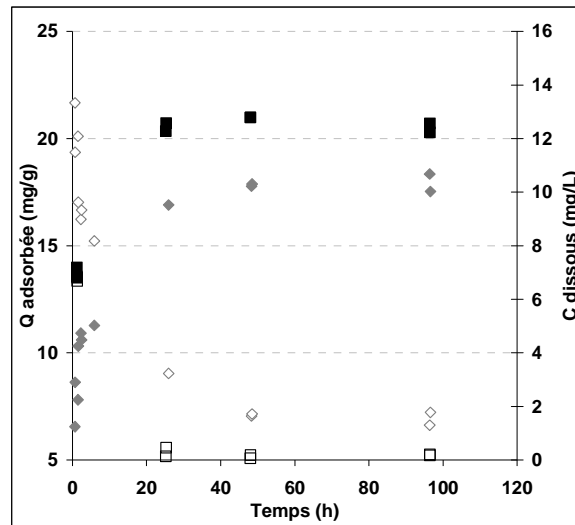


Figure VI.5 : Effet d'un contact de 3 jours avec la Matière Organique présente dans le milieu. Cinétiques d'adsorption du toluène sur du CAG ($C_0=20\text{mg/L}$ et $[\text{CAG}]=1\text{g/L}$) brut (CAG-brut) (Q_{ads} (■) et C_{dissous} (□)) et sur du CAG mis en présence de MO (CAG-MO) (Q_{ads} (◆) et C_{dissous} (◇)).

Pour que le modèle soit capable de prédire ce nouvel équilibre, différentes hypothèses ont été formulées :

- une réduction de la capacité globale d'adsorption (K_c) liée à une occupation partielle des sites par les molécules organiques
- une disparition totale de la capacité d'adsorption des micropores (obstruction ou occupation par les polymères organiques du surnageant), hypothèse suggérée par Pelekani (1999).
- un ralentissement de la cinétique d'adsorption

Une étude de sensibilité de ce modèle (*Chapitre V*) a permis d'identifier le coefficient d'adsorption K_c et le coefficient de transfert de matière des macro/mésopores $k_{o,p}$ comme les paramètres majeurs qui influençaient ce mécanisme. Ces deux paramètres sont non corrélés et sont identifiés simultanément à l'aide d'une méthode d'identification multivariable.

La surface spécifique microporeuse est un paramètre particulièrement sensible pour les molécules dont la taille moléculaire est faible (inférieure à la taille des micropores, ici le toluène) et qui peuvent s'adsorber dans ce compartiment. La surface microporeuse a été désactivée ($\sigma_{mp}=0\text{ m}^2/\text{g}$), et l'optimisation des deux autres paramètres a conduit au résultat suivant : le coefficient d'adsorption K_c a été divisé par 15 et la constante de transfert dans le compartiment macro/mésopores $k_{o,p}$ a été

divisée par 2 (Tableau VI.5). Ce nouveau jeu de paramètre permet de simuler correctement les données expérimentales d'équilibre. La Figure VI.6 représente les points expérimentaux des deux isothermes (CAG brut et CAG-MO), ainsi que les points simulés à l'aide du modèle d'adsorption.

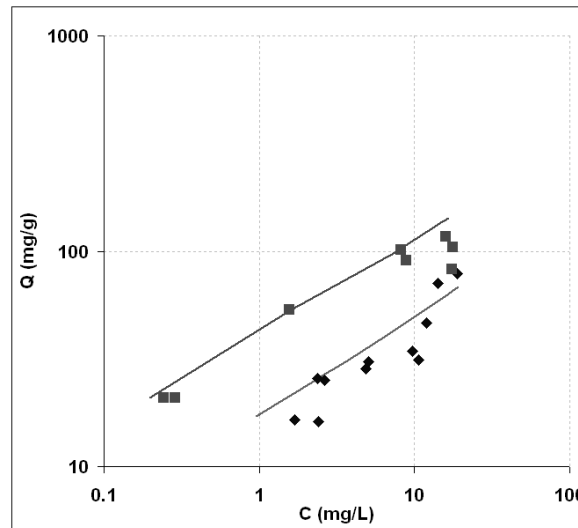


Figure VI.6 : Effet d'un contact de 3 jours avec la Matière Organique présente dans le milieu. Isothermes d'adsorption à 25°C du Toluène ($C_0=20\text{ppm}$) sur du CAG brut (■) et sur du CAG-MO (◆), les traits pleins représentent les données simulées ($[\text{CAG}] = 0.02$ à 1g/L , temps de contact = 168h).

VI.5.2 Quantification et identification de la diminution de capacité d'adsorption « à long terme »

Le phénomène de biocolmatage a lieu pendant les premiers jours de contact, mais il faudrait évaluer son évolution au cours du temps. La diminution des capacités d'adsorption à « long terme » a été évaluée par l'intermédiaire d'isothermes d'adsorption effectuées avec du charbon actif prélevé dans le réacteur SBR hybride après 107 jours de séjour. La Figure VI.7 représente ainsi, les isothermes d'adsorption du toluène à 25°C sur du CAG brut et sur du CAG colonisé par de la biomasse pendant plus de trois mois (appelé CAG-biofilm).

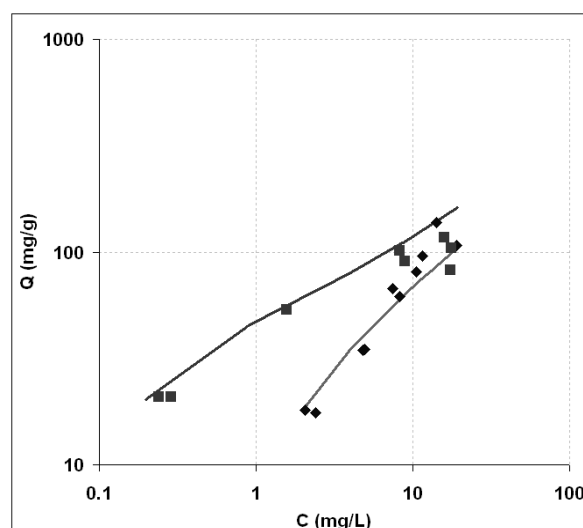


Figure VI.7 : Effet d'un temps de séjour élevé (3 mois) sur l'équilibre d'adsorption du toluène sur du CAG. Isothermes d'adsorption du Toluène ($C_0=22\text{ppm}$) sur du CAG brut (■) et sur du CAG-biofilm (◆), les traits pleins représentent les données simulées ($[\text{CAG}] = 0.02$ à 1g/L , temps de contact = 120h).

Le modèle est capable de décrire ce nouvel équilibre avec les mêmes hypothèses que celles formulées pour l'expérience à « court terme », c-à-d que la surface microporeuse n'est plus accessible, que la capacité d'adsorption (K_e) est diminuée de part la compétition qui a lieu sur les sites actifs, et que la vitesse de diffusion dans les macro/mésopores est diminuée (Tableau VI-5).

Tableau VI-5 : Valeurs des paramètres d'adsorption identifiés dans le cas où le CAG est brut, et dans le cas où le CAG a été en présence de MO ou de biofilm.

			CAG brut	CAG-MO	CAG-biofilm
K_e	Constante d'adsorption	m	2.30E-04	1.53E-05	2.30E-05
$k_{o,p}$	Coefficient de transfert de masse dans les macro/mésopores	m/j	0,016416	0.008208	0.008208
σ_{mp}	Surface spécifique microporeuse	m ² /g	1576,6	0	0

Une conclusion importante s'impose : il ne semble pas y avoir une diminution des capacités d'adsorption (K_e) à long terme (après 107 jours dans le réacteur hybride) plus importante que la diminution observée après quatre jours d'exposition à la matière organique du surnageant des boues. Au contraire, la constante d'adsorption semble même légèrement plus grande pour le CAG-biofilm, ce qui peut s'expliquer par une régénération partielle du CAG. Cela indique que le CAG dans le réacteur biologique perd assez rapidement une partie de sa capacité (selon notre hypothèse la microporosité en particulier) mais qu'ensuite la capacité résiduelle est pérenne. C'est sur cette capacité que le système va pouvoir travailler en adsorbant/désorbant les molécules dangereuses. C'est aussi très certainement cette zone résiduelle d'adsorption qui est la plus facile à régénérer puisque par la suite nos résultats montreront qu'une partie seulement du toluène est dégradée à long terme si on

adsorbe sur du CAG neuf (20 % reste adsorbé au bout de 32 jours), alors que la totalité du toluène ajouté semble dégradée lorsque l'on l'expose à du CAG exposé et colonisé dans le réacteur hybride (voir la VI.6.2). Il est crucial de prendre en compte cette réduction de capacité pour pouvoir ensuite modéliser et optimiser correctement le procédé (quantité de CAG, conditions d'exposition...).

Ces résultats de modélisation ont été obtenus pour des périodes de fonctionnement spécifiques du bioréacteur et le domaine de validité de ces nouveaux paramètres reste donc à démontrer. La neutralisation des micropores par les exopolymères semble être confortée par ces résultats. La diminution de la constante d'adsorption et du transfert global (externe + macro/mésopores) semble également logique. Il serait intéressant d'étudier ces paramètres à différents temps de séjour du CAG dans un BHSA ou en fonction de la quantité de MO présente dans le milieu (par une mesure de Carbone Organique Dissous). L'avantage de cette démarche réside dans le fait que le modèle est capable d'intégrer des modifications structurelles, de transport et d'équilibre. Alors que classiquement la modélisation de la compétition d'adsorption est basée sur des paramètres globaux (IAST) et sur l'ajout de coefficients d'inhibition compétitive et de variables représentant l'ensemble des molécules qui entre en compétition au niveau des sites spécifiques. Par la suite en confrontant le modèle global aux essais respirométriques avec charbon actif, nous chercherons à valider ces nouveaux paramètres du modèle d'adsorption (Tableau VI-5).

VI.6 Analyse et modélisation des cinétiques de biodégradation du toluène

VI.6.1 Cinétiques de biodégradation du toluène

Afin de caractériser la biodégradation du toluène, du point de vue cinétique, des expériences respirométriques ont été effectuées. Il s'agit de mesurer la demande en oxygène d'un système fermé contenant initialement un substrat et une biomasse active en phase liquide. L'inoculum acclimaté a été prélevé dans le réacteur SBR après 68 jours de fonctionnement.

Les deux premiers essais considérés concernent l'échantillon de biomasse acclimatée (10 mg/L) avec et sans ajout de 100 mgDCO/L de toluène. En présence de toluène, la courbe présente (logiquement) une phase exponentielle d'environ 3 jours suivie d'une phase de déclin de la vitesse de consommation d'oxygène jusqu'à la fin de la mesure (32 jours) (Figure VI.8). On constate que la quasi-totalité du toluène semble dégradée puisque l'on retrouve, après retrait de la demande endogène de l'inoculum, une demande finale en oxygène, équivalente à la quantité d'équivalent DCO introduit en toluène (environ 100 mgDCO/L).

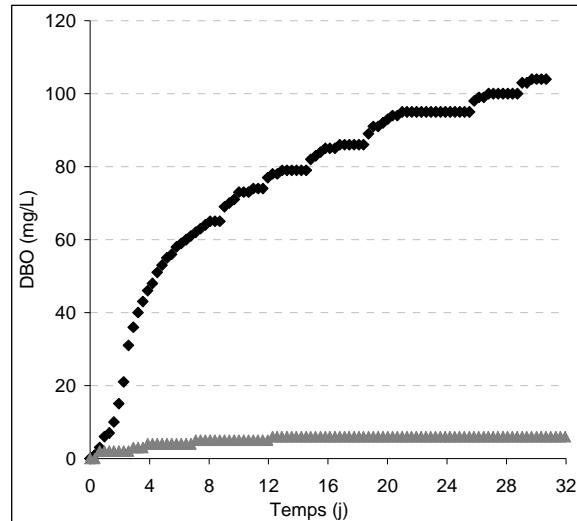


Figure VI.8 : Demande Biologique en Oxygène des flacons « Sapromat » contenant (▲) un inoculum acclimaté seul (10mg/L), (◆) un inoculum acclimaté (10mg/L) et du toluène (100mgDCO/L).

Une autre cinétique a été obtenue avec un inoculum non acclimaté, c'est-à-dire une biomasse prélevée sur un autre pilote de laboratoire, qui traite des composés facilement biodégradables (MetOH, EtOH, Acétate). La biodégradation démarre alors après 4 jours de latence mais la cinétique obtenue est ensuite assez similaire à celle obtenue pour des floes acclimatés qui ont une capacité presque instantanée à dégrader le toluène (Figure VI.9.b).

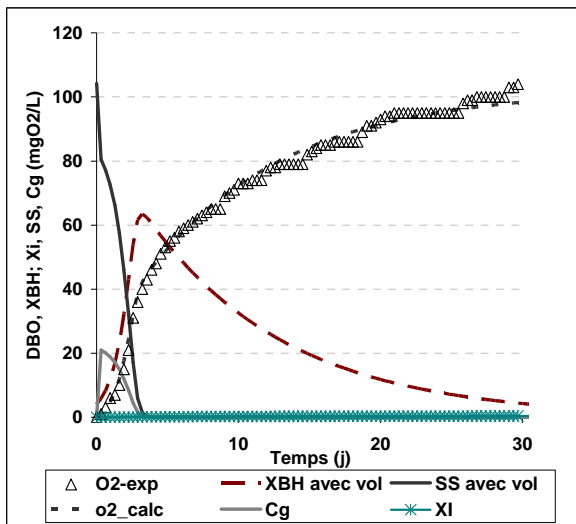
Ces réponses vont donc permettre de quantifier les paramètres cinétiques de la dégradation du toluène : K_s , μ , Y et le paramètre b_H lié à la respiration endogène de la biomasse.

VI.6.2 Modélisation et identification de la cinétique

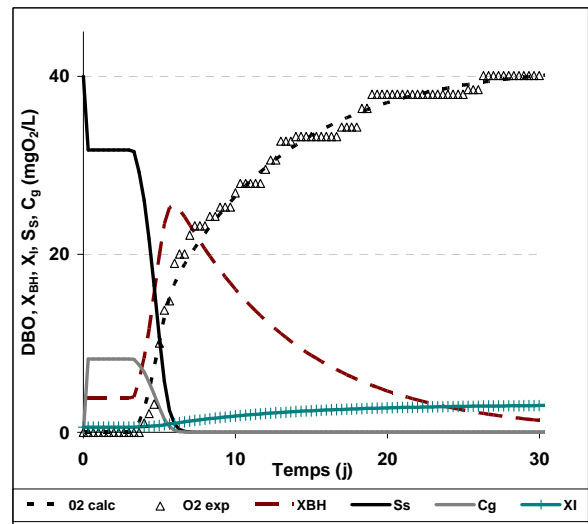
Les processus du modèle global activés sont les processus de biodégradation et de décès cellulaire (1) et (2), ainsi que l'équilibre gaz-liquide (3) car une partie du toluène va être présent dans la phase gaz de la bouteille du système respirométrique. Les résultats de l'identification mathématique sont reportés dans le Tableau VI-6, et les profils simulés sont illustrés sur les Figure VI.9(a) et (b). X_{b0} et S_{S0} représente les quantités initiales de biomasse active et de substrat présentes dans le milieu.

Tableau VI-6 : Calibration du modèle de biodégradation du toluène avec de la biomasse acclimatée et non acclimatée et sans ajout de substrat: paramètres biocinétiques et conditions initiales identifiés avec Matlab.

Paramètres	inoculum acclimaté	inoculum non acclimaté	inoculum acclimaté	moyenne
	+ toluène	+toluène		
μ (j^{-1})	1,56 ($\pm 0,1$)	2,02 ($\pm 0,2$)		1,79
K_s (mg/L)	22 (± 5)	18 (± 3)		20
Y_k (mgDCO/mg DCO)	0,67 ($\pm 0,02$)	0,69		0,68
b_k (j^{-1})	0,101 ($\pm 0,005$)	0,12	0,099 ($\pm 0,005$)	0.107
Conditions initiales				
X_{b0} (mgDCO/L)	5	3,8	5	
S_{s0} (mgDCO/L)	104	40	0	



(a)



(b)

Figure VI.9 : Comparaison de la dégradation du toluène par une biomasse acclimatée ou non acclimatée (a) DBO (Δ) au cours du temps pour un inoculum acclimatée mis en présence d'environ 100 mgDCO/L de toluène. Et profil de la quantité de toluène adsorbé ; (b) DBO (Δ) au cours du temps pour un inoculum non acclimatée mis en présence d'environ 40 mgDCO/L de toluène. Données simulées des concentrations en biomasse (X_{BH}), en toluène dans les phases liquide (S_s) et gaz (C_g) et DBO (O_2 calc).

L'analyse du bilan DCO effectué à partir des résultats de simulation, confirme que l'élimination du substrat de la phase aqueuse intervenait rapidement (en moins de 5 jours) et qu'au bout de 32 jours, près de 90% de la DCO apportée avait été oxydée par les microorganismes.

Les courbes respirométriques sont très bien représentées par le modèle aussi bien pour la cinétique avec inoculum acclimaté que pour la réponse avec biomasse non acclimatée (en modélisant le temps de latence) ainsi que pour la réponse endogène de l'inoculum (données non fournies). Les paramètres biocinétiques obtenus à partir des expériences de biodégradation avec biomasse acclimatée ou non sont proches, ce qui donne une indication de la robustesse de leur identification.

L'étude de sensibilité aux paramètres du modèle sur la DBO (Figure VI.10) indique logiquement que les paramètres les plus influents sont le taux de croissance et le rendement de conversion dans la zone exponentielle, et le taux de décès dans la zone de déclin de l'activité.

Dans la suite de l'étude, nous chercherons à valider ces paramètres cinétiques, et surtout à évaluer s'ils peuvent décrire correctement la dégradation du toluène en présence de charbon actif.

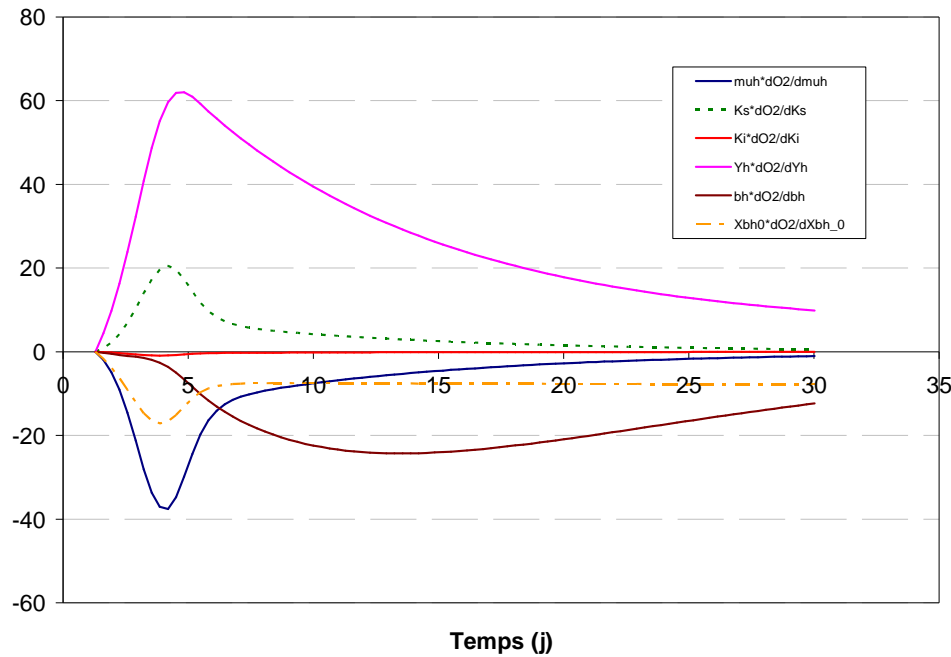


Figure VI.10 : Sensibilité aux paramètres du modèle.

VI.7 Modélisation des essais respirométriques avec charbon actif : validation du modèle complet

Ici nous nous intéressons aux essais respirométriques avec ajout de CAG. Tous les processus du modèle global sont activés pour les simulations.

VI.7.1 Essai respirométrique avec ajout de CAG

La Figure VI.11 présente le résultat obtenu après ajout de Toluène (estimé à 80 mg/L), d'un échantillon de biomasse acclimaté et d'1,6 g/L de CAG neuf. On observe une cinétique comparable à celle obtenue sans CAG avec une phase exponentielle et une phase de déclin. Une première tentative de validation du modèle complet a été réalisée à partir de cette réponse. La première simulation (Figure VI.11(a)) est obtenue en utilisant les paramètres initiaux du modèle d'adsorption, soit sur du CAG-brut (Tableau VI.3). La seconde simulation (Figure VI.11(b)) est obtenue en utilisant le modèle d'adsorption et les nouveaux paramètres corrigés (K_e , $k_{o,p}$, σ_{mp}) en présence de matière organique

(CAG-biofilm) (Tableau VI-5). Le couplage du modèle biologique et du modèle d'adsorption initial ne permet pas de prédire les données expérimentales (Figure VI.11(a)), car le modèle prédit alors que l'adsorption est très rapide et en grande partie irréversible, ce qui conduit à une dégradation très partielle du toluène (70-80% du toluène ajouté est adsorbé dans les macropores, environ 15% est oxydé et 10% est adsorbé dans les micropores). Par contre le modèle couplé avec les paramètres corrigés de l'adsorption permet de mieux prédire la réponse (Figure VI.11.b).

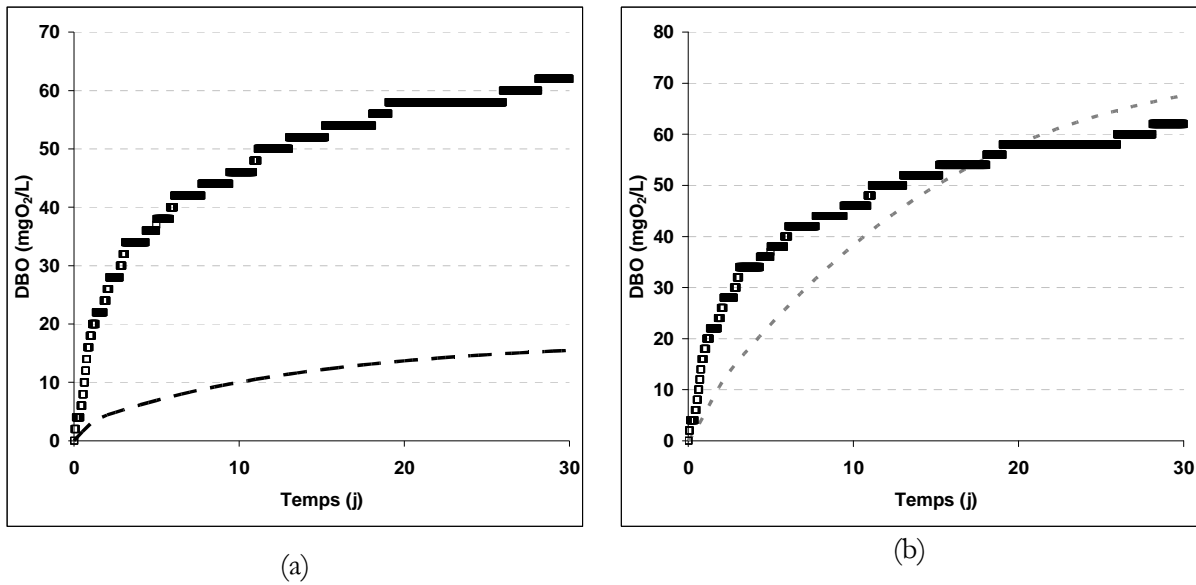


Figure VI.11 : DBO expérimentale (symboles) et simulée (pointillés) du flacon avec CAG (1,6 g/L), inoculum acclimaté (10 mg/L) et toluène (80 mg DCO/L). (a) avec paramètres initiaux de l'adsorption (b) avec nouveaux paramètres de l'adsorption.

Le modèle d'adsorption identifié sur CAG colonisé (CAG-biofilm), permettra donc de mieux prédire le phénomène d'adsorption du toluène sur le CAG et de dégradation de ce toluène adsorbé en présence de biomasse et donc d'un peu de matière organique. Le critère d'identification, qui est une grandeur scalaire représentative de l'écart entre valeurs expérimentales et valeurs calculées, est alors égal à 7. Les hypothèses formulées pour adapter le modèle semblent à nouveau confortées. Mais la simulation n'est quand même pas parfaite et on peut se demander si une optimisation est possible ou non.

C'est pourquoi une ré-identification des paramètres du modèle a été effectuée. Elle permet d'obtenir des données simulées encore plus proches des données expérimentales (critère <2) (Figure VI.12-a).

Les paramètres qui ont été ajustés par l'identification (Tableau VI-7) sont le taux de croissance μ , K_e et $k_{o,p}$. Le taux de croissance obtenue à 3 j^{-1} laisse peut être penser que les taux de croissance estimés

précédemment était un peu sous estimés. La valeur de K_e supérieure à la valeur corrigée (issue du test à forte concentration en MO) laisse penser que dans cette nouvelle expérience la réduction de capacité n'est pas aussi grande que dans le test à forte concentration, ce qui semble logique étant donné la concentration plus faible en matière organique compétitive.

Ces résultats laissent penser qu'une identification globale permettrait peut être de trouver un seul jeu de paramètres, celui-ci serait alors un peu moins optimal pour chaque expérience mais relativement optimal pour l'ensemble des résultats expérimentaux, et peut être alors plus facilement extrapolable.

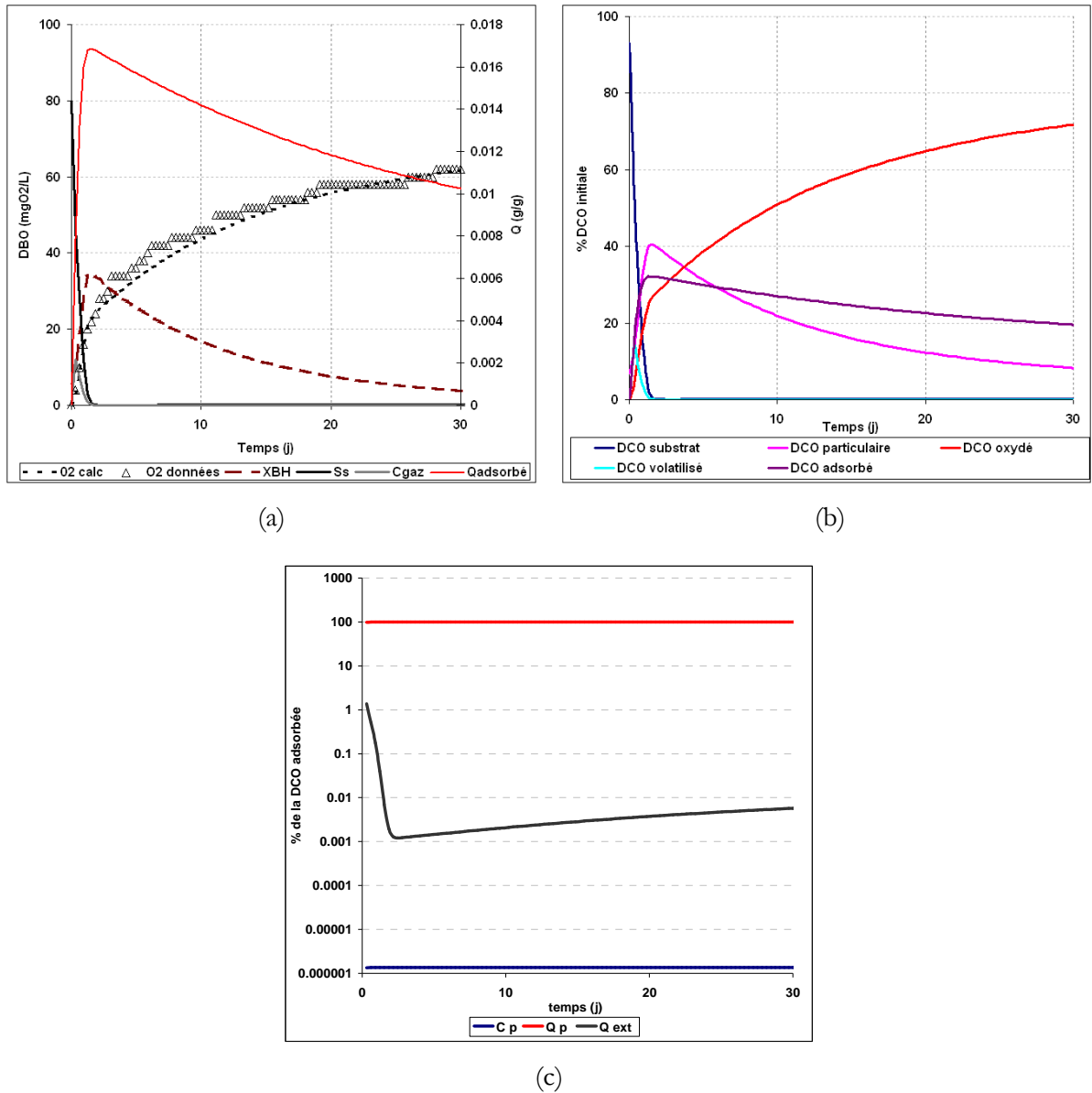


Figure VI.12 : Optimisation du modèle (a) Données expérimentales de demande biologique en oxygène au cours du temps d'une population acclimatée mis en présence de 80 mgDCO/L de toluène et de 0,41g de CAGS35 et données simulées des concentrations en biomasse(X_{BH}), en toluène dans les phases liquide (S_s), solide (Q_{ads}) et gaz (C_g) et demande biologique en oxygène (O_2calc). (b) Bilan en pourcentages de la DCO initiale. (c) Bilan sur C_p , Q_p et Q_{ext} ($Q_{mp}=0$) explicité en % de la DCO adsorbée.

Sur la Figure VI.12(b), on peut également suivre ce que le modèle suggère en terme de dynamique d'adsorption : environ 35 % du toluène apporté a été adsorbé rapidement dans les premiers 24 h, puis la dégradation du toluène résiduelle épuise le toluène dans la phase liquide et la concentration en toluène adsorbée diminue progressivement. La Figure VI.12(c) montre que c'est essentiellement dans les méso-macropores que l'essentiel du toluène se trouve alors. Au bout de 30j, 20% de la DCO apportée est encore adsorbée sur le support quasiment exclusivement dans les macro/mésopores

(>99.99%) et environ 75% a été dégradé. Environ 40% du toluène qui a été adsorbée aurait été biorégénéré (désorbé et biodégradé).

Tableau VI-7 : Paramètres du modèle de biodégradation/adsorption optimisés dans l'expérience de couplage et identifiés à partir des expériences découplées.

Paramètres biologiques	biodégradation/adsorption (inoculum acclimaté + toluène +CAG)	biodégradation (inoculum acclimaté)	adsorption (CAG brut)	adsorption (CAG- biofilm)
μ (j^{-1})	3 ($\pm 0,1$)	1,56 ($\pm 0,1$)		
K_s (mg/L)	22,7 (± 5)	22 (± 5)		
Y_h (mgDCO/mg DCO)	0,62 ($\pm 0,02$)	0,67 ($\pm 0,02$)		
b_h (j^{-1})	0,099 ($\pm 0,005$)	0,101 ($\pm 0,005$)		
Paramètres d'adsorption				
K_e (m)	5e-5 ($\pm 4.e-6$)		2,3e-4	2,3e-5
$k_{o,p}$ (m/j)	0,005 ($\pm 4.e-4$)		0,016416	0,0082
σ_{mp} (m ² /g)	0		1576	0
Conditions initiales				
X_{b0} (mgDCO/L)	6	5		
S_{s0} (mgDCO/L)	80	104		

VI.7.2 Essai respirométrique avec ajout de CAG issu du bioréacteur (CAG-biofilm)

Afin de caractériser les phénomènes de biodégradation et de biorégénération dans le cas où le charbon actif a été exposé au polluant durant plusieurs mois dans le bioréacteur hybride, deux tests respirométriques ont été effectués avec du CAG prélevé dans le bioréacteur au jour 107. La Figure VI.13 représente la DBO d'un premier système contenant seulement le CAG du réacteur hybride à 2,7 g/L et d'un second système contenant 10 mg/L d'inoculum acclimaté, 100 mgDCO/L de toluène et environ 1,9 g/L de CAG du réacteur hybride.

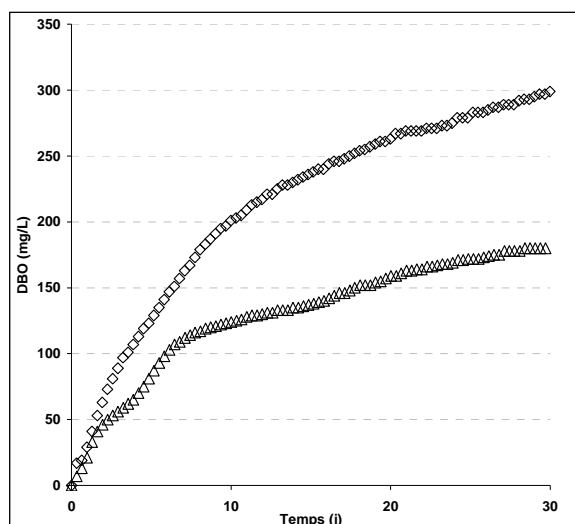


Figure VI.13 : Désorption-biodégradation en présence de CAG issu du réacteur BHSA. Demande Biologique en Oxygène des 2 flacons contenant (Δ) une masse de 0.69g de charbon colonisé prélevé dans le SBR hybride (CAG-biofilm seul), (\diamond) un inoculum acclimaté (10mg/L), du toluène (100mgDCO/L) et 0.48g de charbon prélevé dans le SBR –hybride (CAG biofilm + inoculum + toluène).

La cinétique obtenue pour le CAG seul (issu du réacteur) présente une consommation d'oxygène relativement importante. Ceci montre qu'une quantité significative de composés est encore adsorbée sur le CAG prélevé dans le bioréacteur et que cette matière organique est dégradée progressivement. On visualise clairement ici le phénomène de biorégénération. Après 30 jours environ 160 $\text{eq. O}_2\text{mg/L}$ a été consommé ce qui représente environ 60 mgDCO/gCAG . On voit clairement plusieurs phases dans la cinétique globale, avec environ 3 phases d'accélération, correspondant probablement à plusieurs substrats adsorbés.

La cinétique obtenue avec ajout de toluène et d'inoculum montre que le toluène ajouté est dégradé (par différence avec la cinétique CAG seul) avec une cinétique comparable aux précédents tests respirométriques. Il semble même que la totalité du toluène apporté soit à priori dégradée (environ 100 $\text{mgO}_2\text{/L}$ par différence) après 30 jours.

Les deux cinétiques de dégradation démarrent en même temps sans temps de latence. Ceci indique que aussi bien la biomasse floculée (inoculum) que la biomasse présente sous forme de biofilm sur le CAG sont bien acclimatées respectivement au toluène et aux molécules adsorbées sur le charbon (accumulées lors du fonctionnement du réacteur).

Cette observation conforte l'idée que l'activité de dégradation des molécules et en particulier du toluène pourrait être répartie dans la biomasse floculée et dans le biofilm. La quantification précise de cette répartition n'est pas ici accessible.

Pour valider le modèle nous avons confronté des simulations avec ce nouveau jeu de données. Nous avons ici pour l'instant simplifié le problème en faisant l'hypothèse qu'un substrat unique est présent dans les tests. Bien sur, il est clair ici que le CAG contient initialement des molécules qui ne sont pas forcément du toluène et un modèle complet devrait intégrer à terme la molécule cible considérée et le reste de la matière organique.

Dans un premier temps, il s'agit d'évaluer les capacités prédictives du modèle global précédemment ajusté. Les paramètres biologiques utilisés sont donc tout d'abord ceux identifiés pour une biomasse acclimatée et les paramètres d'adsorption sont ceux identifiés dans le cas d'une adsorption en milieu biologique (CAG-biofilm) (Tableau VI.8). Par rapport aux essais précédents les quantités de substrat initialement présentes sur le CAG ont du être considérées inconnues et optimisées (C_{p0} , Q_{p0} , Q_{mp0} et Q_{ext0}). La Figure VI.14(a) illustre les résultats expérimentaux et simulés des deux expériences avec le CAG issus du réacteur.

Le modèle prédit alors correctement la demande biologique en oxygène au bout de 30 jours, mais la cinétique est relativement inexacte. En fait la différence entre les deux courbes, qui est lié au toluène, semble assez bien prédite mais la cinétique de dégradation des composés adsorbés est moins bien décrite, ce qui est relativement logique puisque le modèle a été adapté au toluène. Les composés adsorbés semblent se dégrader un peu plus rapidement que le prédit la simulation.

Pour évaluer à nouveau les capacités optimales du modèle, un nouvel ajustement des paramètres a été réalisé et ceci conduit à la Figure VI.14(b) avec le jeu de paramètres optimisés du Tableau VI-8. On constate que le modèle permet alors avec un même jeu de paramètres cinétiques de simuler correctement les données expérimentales obtenues dans les deux essais expérimentaux. Les paramètres estimés montrent alors que le jeu K_e et μ se rapprochent des valeurs précédentes, alors que la vitesse de transport semble être d'avantage limitée ($k_{o,p}$ plus faible).

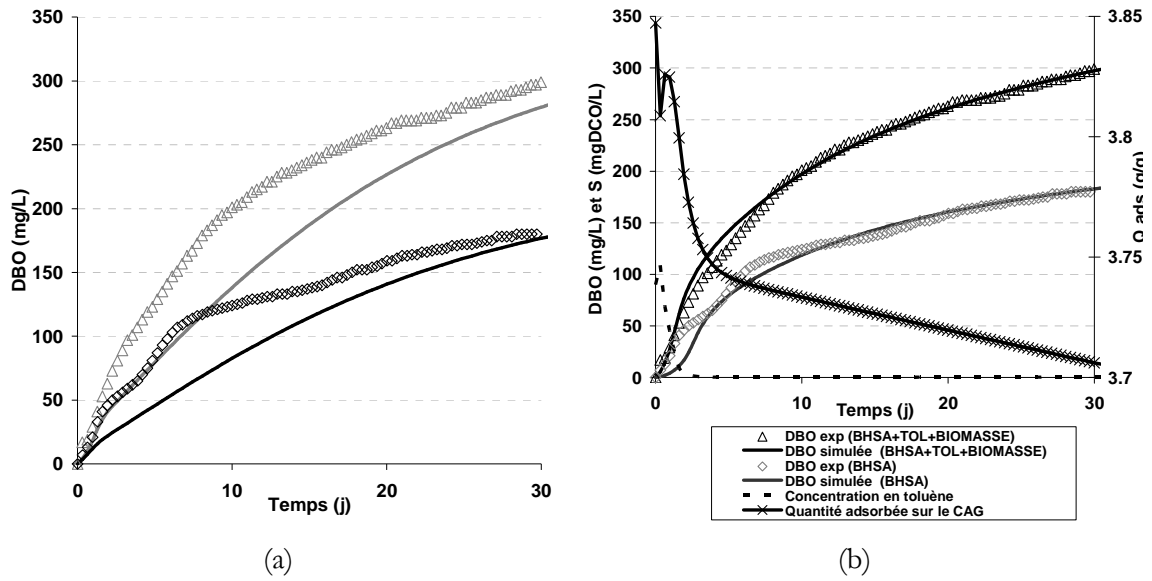


Figure VI.14 : Validation et optimisation du modèle avec du CAG chargé et colonisé (CAG-biofilm). DBO expérimentales et simulées pour les tests avec CAG-biofilm. En gris : 0,48 g de CAG-biofilm + inoculum (10mg/L) + toluène (112 mgDCO/L) et en noir : 0,69 g de CAG-biofilm seul.

(a) modèle avec jeu de paramètres initial

(b) modèle après optimisation mathématique

Tableau VI-8 : Paramètres du modèle d'adsorption/désorption/biodégradation optimisés et identifiés. Identification à partir des profils de DBO dans le cas où 0.69g de CAG issu du BHSa est ajouté seul à un flacon « Sapromat » et dans le cas où un échantillon de 0.48g de CAG issu du BHSa, 10mg/L d'inoculum acclimaté et 100mgDCO/L de toluène sont ajoutés à un flacon « Sapromat ».

Paramètres biologiques	biodégradation/adsorption		biodégradation/adsorption		biodégradation		adsorption	
	(inoculum acclimaté + toluène + CAG BHSa)	désorption /biodégradation (CAG-BHSa)	(inoculum acclimaté + toluène + CAG brut)	(inoculum non acclimaté)	(inoculum acclimaté)	(CAG brut)	(CAG-biofilm)	
μ (j^{-1})	3 ($\pm 0,1$)		3 ($\pm 0,1$)	2,02 ($\pm 0,2$)	1,56 ($\pm 0,1$)			
K_s (mg/L)	13,7 (± 5)		22,7 (± 5)	18 (± 3)	22 (± 5)			
Y_k (mgDCO/mg DCO)	0,61 ($\pm 0,02$)		0,62 ($\pm 0,02$)	0,69	0,67 ($\pm 0,02$)			
b_k (j^{-1})	0,11 ($\pm 0,005$)		0,099 ($\pm 0,005$)	0,12	0,101 ($\pm 0,005$)			
Paramètres d'adsorption								
K_e (m)	0,000023		0,00005 ($\pm 4.10^{-6}$)			0,00023	0,000023	
$k_{o,p}$ (m/j)	0,0016416		0,005 ($\pm 4.10^{-4}$)			0,016416	0,0082	
σ_{mp} (m ² /g)	0		0			1576	0	
Conditions initiales								
X_{b0} (mgDCO/L)		30	6	3,8	5			
S_{s0} (mgDCO/L)	0	112	80	40	104			
C_{p0} (mgDCO/L)		8,5						
Q_{p0} (mgDCO/m ²)		0,5						
Q_{mp0} (mgDCO/m ²)		0						
Q_{ext0} (mgDCO/m ²)		0,7						

Le modèle ne considère pas une action directe des bactéries sur le substrat adsorbé dans les macro/mésopores, hypothèse émise par DeLaat et al. (1985). Et cela explique peut être pourquoi le

taux de croissance identifié était légèrement plus élevé lors des essais avec CAG, comme si les micro-organismes pouvaient profiter d'une plus forte présence locale de substrat.

VI.8 Analyse de l'effet de la concentration en biomasse sur la régénération

Dans le cas du test avec CAG neuf, les résultats du modèle ont indiqué que seulement une fraction du toluène adsorbé (environ 43%) a été biorégénérée après 32 jours de fonctionnement. Le test réalisé avec le CAG-Biofilm indique que la majeure partie du toluène ajouté semble avoir été dégradée. Ceci amène à se poser la question suivante : quels sont les paramètres qui vont influencer la vitesse de biorégénération et sur lesquels on peut jouer dans un bioréacteur hybride ? Une biorégénération partielle peut être due à une limitation par la cinétique de désorption ou par une limitation de la vitesse de dégradation dans la phase liquide qui est directement proportionnelle à la concentration de biomasse active, capable de biodégrader le toluène. Or nos essais respirométriques ont tous été réalisés avec une faible concentration en biomasse active (ce qui est une contrainte de la respirométrie fermée de type Sapromat qui ne permet pas de suivre des activités très élevées).

C'est pourquoi quelques simulations de prospections ont été effectuées pour évaluer l'effet d'une augmentation de la concentration de biomasse sur la vitesse et le taux de biorégénération du CAG. Une cinétique a été simulée avec des valeurs croissantes de biomasse active (X_{bh} à $t=0$) soit 3 mg/L, 36 mg/L, 367 mg/L et 3673 mg/L. Tous les processus sont activés dans le modèle et les constantes biologiques et d'adsorption qui ont été implémentées sont celles optimisées pour l'essai avec adsorption et biodégradation (Tableau VI-7).

Dans ces simulations, les micropores étant désactivés, la quasi-totalité du toluène adsorbé initialement se situe dans les macropores. Ce sont donc les capacités de biorégénération des macro/mésopores qui sont ici évaluées. La concentration initiale en toluène adsorbée est identique dans les simulations et supposée de 10,2 mgDCO/gCAG. Les simulations sont effectuées sur 50 jours. La Figure VI.15 montre que l'augmentation de la concentration en biomasse a bien un effet accélérateur sur la vitesse de biorégénération, puisque l'augmentation de 3,6 à 367 mg/L (facteur 100) permet une augmentation de 23 à 67% du taux de régénération. Mais l'augmentation au dessus de ce seuil (ici au dessus de 367 mg/L) ne permet plus d'augmenter le taux de régénération significativement (69% maximum avec 3673 mg/L).

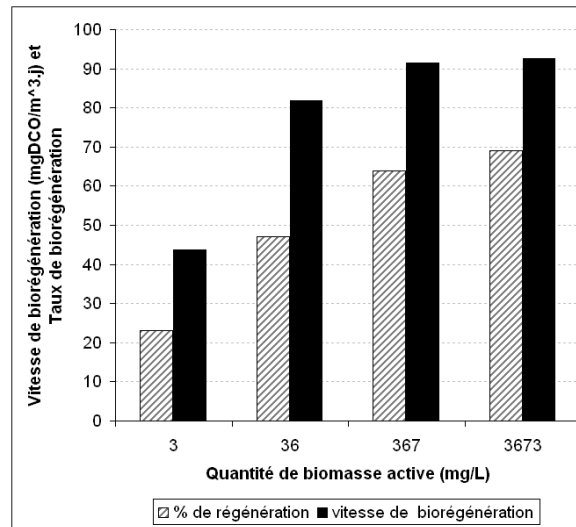


Figure VI.15 Effet de l'augmentation de la quantité de biomasse active sur la vitesse de biorégénération et sur le % de toluène adsorbé sur le charbon qui a été désorbé puis dégradé.

Dans le cas présenté au paragraphe VI.6, dans lequel l'étude conjointe de la dégradation biologique et de l'adsorption sur CAG a été effectuée, les simulations indiquent qu'une faible fraction de toluène adsorbé (environ 23%) est biorégénérée après 32 jours de fonctionnement. Cette faible biorégénération peut être due la vitesse de désorption qui est trop faible ou à la faible quantité de biomasse active, capable de biodégrader le toluène. C'est pourquoi des simulations de prospections ont été effectuées pour évaluer l'effet d'une augmentation de la quantité de biomasse sur le taux de biorégénération du CAG (Figure VI.15).

Si le développement bactérien n'est pas limité, la biodégradation du substrat accélère le processus de désorption des produits biodégradables (De Laat, 1988). L'augmentation de la quantité de biomasse, entraîne une accélération de la biodégradation du substrat. Ce qui provoque une désorption plus rapide afin de rétablir l'équilibre thermodynamique) et ainsi une régénération de l'adsorbant plus poussée. Le taux de biorégénération est limité par la croissance des microorganismes.

Dans les tests réalisés en bouteille fermée (Sapromat) en batch sur une longue durée, la diminution progressive de la concentration en biomasse active par le décès cellulaire limite la vitesse de biodégradation et donc la régénération. Dans le cas d'un bioréacteur hybride, la concentration en biomasse est maintenue élevée ; ainsi la vitesse et le degré de régénération seront très certainement plus élevés que dans les essais en cellule fermée.

Ces simulations prospectives permettent de montrer que le réseau méso-macroporeux est régénérable, que l'adsorption a lieu majoritairement dans ce compartiment et que le taux de

biogénération dépend de la quantité de biomasse maintenue. Cependant, l'hypothèse selon laquelle la microporosité est désactivée dans un milieu biologique devra être vérifiée.

VI.9 Cas d'une molécule hydrophobe : le naphthalène

Dans le cas du toluène, on a considéré une molécule pour laquelle la biosorption est faible dans un premier temps, mais il serait intéressant d'évaluer les écarts du modèle dans le cas de molécules hydrophobes, c'est à dire dans le cas où la biosorption sur les boues floculées ou sur le biofilm joue un rôle prépondérant sur le devenir du polluant. Dans un système avec biomasse et charbon actif, pour une molécule hydrophobe (HAPs), la répartition entre la quantité de matière biosorbée (sur biomasse) et la quantité adsorbée (sur CAG) n'est pas clairement établie.

Des expériences de biosorption ont été effectuées à l'équilibre et en dynamique. Afin de comparer l'adsorption et la biosorption. La biomasse floculée qui a servi de support pour des essais en batch a dans un premier temps été désactivée avec un inhibiteur d'activité (sodium azide), puis a été mise en contact sous agitation et à température contrôlée avec du naphthalène. Les données expérimentales de cinétiques et d'isothermes d'adsorption et de biosorption comparées sur la même figure sont présentées sur les Figure VI.16 et VI.17.

Outre la capacité d'adsorption beaucoup plus faible d'un floc bactérien par rapport à du charbon actif, la cinétique de biosorption est également plus lente que la cinétique d'adsorption sur CAG. La gangue d'exopolymères qui entourent la biomasse floculée pourrait être à l'origine de limitations diffusionnelles qui peuvent expliquer cette cinétique plus lente.

La vitesse de biosorption peut alors s'écrire :

$$\frac{dC}{dt} = -a_{BI} k_{ext, BI} (C - C_{ext, BI}^e) \quad \text{Équation VI.4}$$

$$\frac{dQ_{BI}}{dt} = \frac{a_{BI} k_{ext, BI}}{X_{BH}} (C - C_{ext, BI}^e) \quad \text{Équation VI.5}$$

Où Q_{BI} est la quantité de naphthalène adsorbé sur la biomasse (g/g), a_{BI} est la surface spécifique associée au floc bactérien (m^2/m^3), $k_{ext, BI}$ le coefficient de transfert à travers la couche limite qui entoure le floc (m/j). La concentration à l'équilibre, $C_{ext, BI}^e$ (g/m³), peut être calculée à partir du coefficient de partage entre le liquide et le floc, K_p (m³/g) et de la quantité biosorbée à l'équilibre, Q_{BI}^e (g/g).

$$C_{ext, BI}^e = \frac{Q_{BI}^e}{K_p} \quad \text{Équation VI.6}$$

Dans la littérature, l'estimation de ce coefficient de partage peut être effectuée à partir de la valeur de K_{ow} et d'une corrélation mathématique (voir I.3.3.3, équation I.4). Dans le cas du NAP, le K_p théorique est de $6,52 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{g}$, et l'identification de ce K_p à partir des données d'équilibre linéaire a permis d'obtenir une valeur de même ordre de grandeur, soit $3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{g}$ (Figure VI.17).

Le modèle est correctement paramétré et en mesure de simuler l'équilibre et les dynamiques de biosorption (Figure VI.16 et Figure VI.17), les paramètres identifiés à partir des cinétiques et équilibres effectués en batch sont présentés dans le Tableau VI-9. La surface spécifique des floccs étant un paramètre difficilement identifiable, le paramètre global de transport ($a_{BI} \cdot k_{ext,BI}$ en $1/\text{j}$) a été considéré dans un premier temps.

Tableau VI-9 : Paramètres identifiés à partir des expériences batch d'adsorption et de biosorption du NAP.

	Adsorption du NAP sur CAG-brut et sur du CAG-MO	Biosorption du NAP
Paramètres d'adsorption		
K_e (m)	0,0138	
$k_{o,p}$ (m/j)	0,19	
σ_{mp} (m^2/g)	1577 (CAG-brut) ou 0 (CAG-MO)	
Paramètres de biosorption		
K_p (L/g de X)		0.0003
$a_{BI} \cdot k_{ext,BI}$ ($1/\text{j}$)		1.296

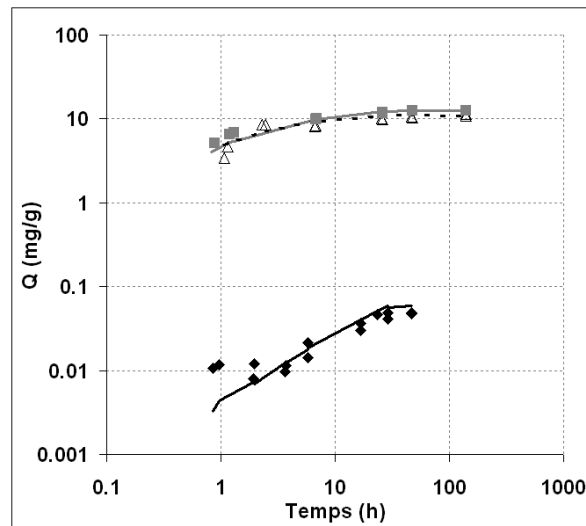


Figure VI.16 Comparaison des cinétiques d'adsorption et de biosorption du NAP. Données expérimentales de cinétique d'adsorption du NAP ($C_0 = 12 \text{ ppm}$) sur du CAG PICA S35 (1 g/L) brut (■) et CAG-MO(Δ) et données expérimentales de biosorption du NAP ($C_0 = 1 \text{ ppm}$) sur de la biomasse en suspension ($[\text{MES}] = 6 \text{ g/L}$) (◆). Les résultats de simulation sont représentés par des traits.

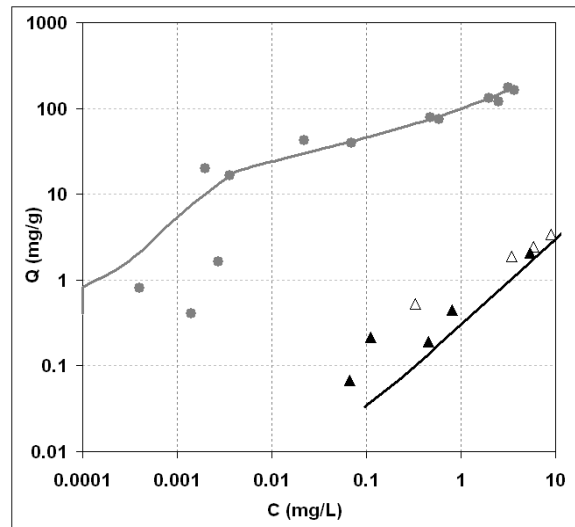


Figure VI.17 : Comparaison des équilibres d'adsorption et de biosorption du NAP Isotherme d'adsorption du naphthalène ($C_0=6\text{ppm}$, temps de contact 48h) sur du CAG S35 brut (0.01 à 1g/L): données expérimentales (\bullet) et simulées avec le modèle d'adsorption (trait plein gris) et données expérimentales des isothermes de biosorption du NAP (0.5-20 mg/L) sur de la biomasse floculée acclimatée (\blacktriangle) et non acclimatée (Δ) (MES=0.5g/L) et données simulées (trait plein noir).

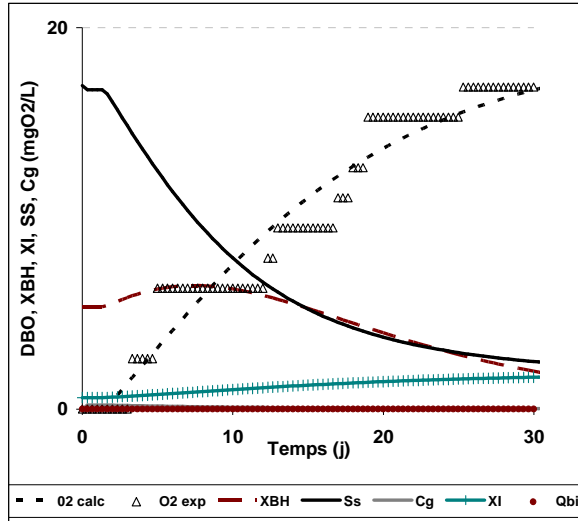
L'équation représentant la variation de substrat en phase liquide due aux phénomènes d'adsorption et de biosorption combinés s'écrit alors :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} [a_s k_{o,p} (C - \overline{C}_p) + a_s k_{o,mp} (C - \overline{C}_{mp}^e) + a_s k_{ext} (C - C_{ext}^e)] - a_{BI} k_{ext,BI} (C - C_{ext,BI}^e)$$

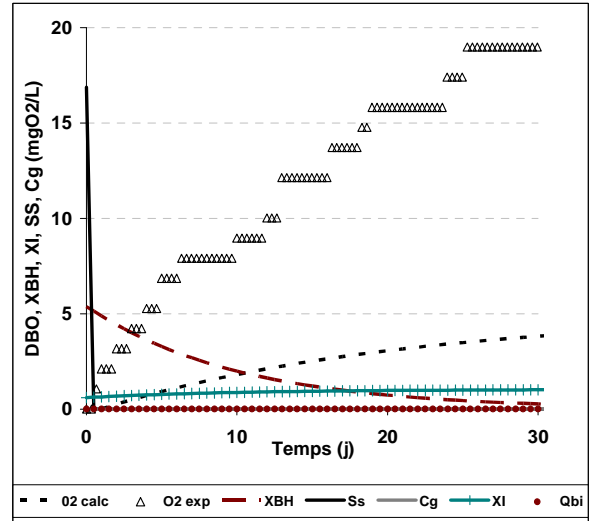
Équation VI.7

Cette expression est implémentée dans la matrice (Tableau VI.4), le modèle global intègre alors les phénomènes de biodégradation, de biosorption et d'adsorption. La cinétique biologique associée à la dégradation du NAP est simulée à partir d'une équation du premier ordre.

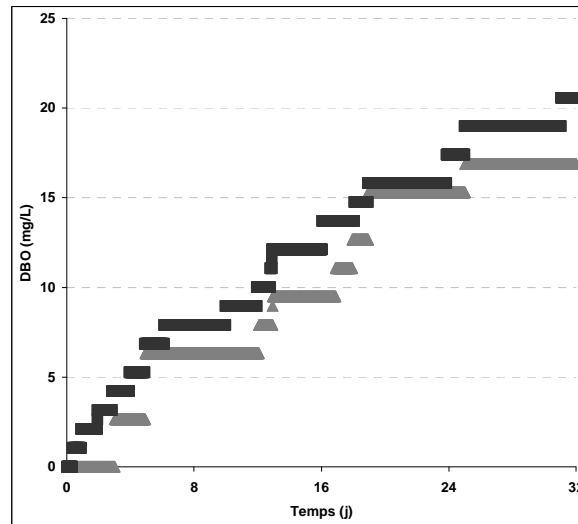
Deux essais de biodégradation ont été réalisés sur le naphthalène en absence et en présence de CAG. Les résultats respirométriques sont analysés et modélisés par l'intermédiaire du modèle global (Figure VI.18(a) et (b)). Comme on peut le constater, l'ajout de 1 g/L de CAG a peu d'effet sur la réponse respirométrique d'un système contenant 22 mgDCO/L de NAP et un inoculum non acclimaté (10 mg/L) (Figure VI.18.c). Les paramètres appliqués pour modéliser ces réponses sont reportés dans le Tableau VI-10, ils sont issus des expériences en batch d'adsorption et de biosorption et seule la constante cinétique biologique du premier ordre k_b , le rendement Y_h et la constante de décès b_h ont été identifiés lors de la simulation de l'essai sans adsorption.



(a)



(b)



(c)

Figure VI.18 : Comparaison de la dégradation du NAP en présence et en absence de CAG. (a) Biodégradation du NAP seul (b) Biodégradation du NAP en présence de CAG (c) Cinétique de demande biologique en oxygène d'un inoculum non acclimaté (10 mg/L) et de 20 mgDCO/L de naphthalène avec ajout de 1 g/L de CAG (■) et sans CAG (▲).

Tableau VI-10 : Paramètres du modèle global de biodégradation/biosorption/adsorption du NAP.

Paramètres biologiques	Adsorption du NAP sur CAG-brut et sur du CAG-MO	Biosorption du NAP	Biodégradation/biosorption du NAP	Biodégradation/biosorption/adsorption sur CAG du NAP
k_b (L/mg. j)			0.0108 (± 0.0007)	
Y_h (mgDCO/mg DCO)			0.695 (± 0.041)	
b_h (1/j)			0.10 (± 0.03)	
Paramètres d'adsorption				
K_e (m)	0,0138			0,0138
$k_{o,p}$ (m/j)	0,19			0,19
σ_{mp} (m ² /g)	1577 (CAG-brut) ou 0 (CAG-MO)			0
Paramètres de biosorption				
K_p (L/g deX)		0.0003	0.0003	
$a_{BI,kext}$ (1/j)		1.296	1.296	
Conditions initiales				
X_{b0} (mgDCO/L)			5.4	
S_{s0} (mgDCO/L)			17	

Les paramètres obtenus pour la biosorption seule associée à l'identification de la constante k_b du naphthalène permettent de prédire correctement la cinétique respirométrique du NAP (sans CAG)(Figure VI.18(a)). Dans les conditions étudiées, le NAP serait donc dégradé à hauteur de 95% par le consortium microbien en 32 jours. Cette valeur de k_b a ensuite été utilisée pour simuler le test avec CAG, en couplant avec le modèle d'adsorption.

Dans ce cas, l'intégration du modèle avec les paramètres identifiés à partir des expériences découplées (adsorption CAG, biosorption, biodégradation) ne permet pas de simuler correctement la demande en oxygène d'un tel système (Figure VI.18(b)). En effet, la simulation ainsi paramétrée indique une adsorption du NAP sur le CAG très rapide dont une partie est plus lentement disponible. La cinétique étant d'ordre 1 par rapport au substrat présent dans le liquide, il est logique que le modèle prédise un ralentissement de l'activité. La biomasse active ne peut pas dégrader le substrat et la réponse respirométrique est sous estimée (Figure VI.18.b).

La quantité de substrat disponible pour la biodégradation pourrait donc être sous estimée si l'on considère que les bactéries n'ont pas accès au substrat adsorbé. Ce résultat pose donc une question fondamentale liée à la disponibilité d'un substrat après adsorption. Le modèle a été conçu avec le postulat que les bactéries ne pouvaient pas dégrader le substrat adsorbé, mais que le substrat était premièrement désorbé puis dégradé. A ce sujet les études de la littérature peuvent être contradictoires, certains pensent que le substrat adsorbé est directement biodégradable, d'autres pensent que l'étape de désorption est obligatoire. Peut être que la vérité se situe entre ces deux hypothèses et qu'il s'agira de considérer une fraction du substrat adsorbé comme biodisponible. Une hypothèse est peut être que pour des molécules hydrophobes présentes à de faible concentration, l'adsorption ayant lieu principalement sur la surface externe du CAG, cette fraction est accessible aux bactéries adsorbées. Alors que au contraire, des molécules (comme le toluène) plus concentrées et piégées dans des zones moins accessibles par les bactéries devront forcément être désorbés pour être accessible.

VI.10 Conclusion

Le suivi des performances du Bioréacteur Hybride à Support Adsorbant (BHSA) a montré la difficulté à stabiliser un tel système avec un réacteur unique de traitement. En effet, les performances épuratoires mesurées étaient au moins comparables à celles sans ajout d'adsorbant (% élimination DCO : >93% ; BTEX et HAPs >99,9%), mais elles ne parvenaient pas à se maintenir au-delà de 30 jours. Cette déstabilisation est très certainement liée à la difficulté de maintenir de bonnes propriétés de décantation des floes dans un système où des particules de CAG sont fluidisées, générant des contraintes d'attrition sur les agrégats. Plusieurs perspectives seront donc envisagées pour améliorer ce procédé (par exemple, un système bi-étagé).

Parallèlement, les échantillons de CAG et de milieu biologique prélevés dans le Bioréacteur Hybride à Support Adsorbant ont servi à l'étude de l'effet du milieu biologique sur les propriétés adsorbantes du CAG. Les observations microscopiques effectuées ont permis d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives de l'état de surface de l'adsorbant. Le biofilm de faible épaisseur (<30 μm) recouvre une partie de la surface externe du grain, mais ne pénètre pas dans la microporosité du fait de la taille des bactéries (>0,8 μm) et de la taille des micropores (<0,0002 μm).

Le modèle dynamique développé, inclut les phénomènes conjoints de biodégradation et d'adsorption. Il a été calibré à partir des données expérimentales issues des expériences découplées et apparaît capable de simuler les phénomènes opérant en simultanée. La perte de capacité d'adsorption du CAG dans le milieu biologique peut être très bien prédite en désactivant l'adsorption dans les micropores et en réduisant la constante de partage (K_e) et la constante de transfert dans les macropores ($k_{o,p}$). Les produits microbiens solubles sont supposés être les principaux responsables des pertes de capacité d'adsorption et des limitations diffusionnelles supplémentaires. L'action des PMS a un effet similaire après un contact de quelques heures et après plusieurs mois de contact. Les bactéries adsorbées sur le grain peuvent aussi expliquer l'augmentation de la résistance au transfert. L'ensemble des observations ont permis de confronter nos hypothèses de désactivation de la microporosité, de diminution des capacités et des vitesses d'adsorption.

Il est difficile d'évaluer la biodégradation et l'adsorption simultanément (Ng et al., 2009), notamment par la difficulté expérimentale de mesurer la quantité adsorbée sur le CAG (analyses ATD/ATG) et par le grand nombre de paramètres à estimer. La validation du modèle global a été effectuée à partir des observations des phénomènes découplés puis simultanés. Les jeux de paramètre obtenus permettent de prédire correctement l'activité biologique en présence et en absence de CAG. Dans le cas du toluène, une identification sur l'ensemble des données simultanément permettrait sans doute de trouver un jeu de paramètres un peu moins optimal sur chaque expérience, mais plus robuste sur l'ensemble, et capable de prédictions plus précises dans une utilisation exploratoire du modèle.

Le CAG a montré sa capacité à être partiellement biorégénéré au cours du temps. Cependant le degré de biorégénération devra être quantifié plus précisément. Il a pu être estimé par les simulations mais une meilleure connaissance de la quantité de molécule adsorbée initialement serait souhaitable et des tests complémentaires pourraient pour cela être envisagés. Les simulations exploratoires ont montré que la concentration de biomasse active stabilisée dans le milieu (capable de dégrader le polluant) est un facteur clé de l'opération de biorégénération. Dans des tests en batch avec le toluène, jusqu'à 69% de biorégénération est atteint en 50 jours avec une concentration initiale de biomasse d'environ 4 g/L. Mais des vitesses plus élevées pourraient être obtenues si le décès cellulaire était compensé par un apport régulier de biomasse.

Afin de quantifier la distribution d'une molécule entre le CAG et les floes, une expression de biosorption a été ajoutée au modèle global. Les paramètres issus des identifications découplés permettent de décrire correctement le phénomène couplé de biosorption et de biodégradation. Dans le cas d'une molécule plus hydrophobe et moins soluble (le naphthalène), le modèle intègre une cinétique supplémentaire de biosorption, qui a été identifiée. Les cinétiques de biosorption se révèlent plus lentes que celles d'adsorption sur CAG, et les capacités d'adsorption plus faibles. Ceci indique que le naphthalène sera préférentiellement adsorbé sur le charbon plutôt que sur la biomasse dans un système hybride. Les constantes d'adsorption du naphthalène sur CAG ont été identifiées en présence de matière organique. Elles ne semblent pas modifiées aussi sensiblement que celles du toluène par rapport aux valeurs en eau pure. Le NAP, aux propriétés plus hydrophobes, a une plus grande affinité que le toluène pour les sites actifs du charbon et l'effet compétitif de la MO est diminué. D'autre part, le NAP dont la taille moléculaire est plus importante (>1 nm) ne pénètre généralement pas dans les micropores, et son adsorption sur CAG en milieu biologique n'est pas affecté par un éventuel blocage de cette surface d'adsorption.

Dans le cas de l'ajout de CAG (couplage adsorption/biosorption/biodégradation), la réponse respirométrique est largement sous estimée. Ce fait est attribué dans le modèle à une adsorption trop rapide du NAP, qui le rend indisponible à la biodégradation. L'hypothèse d'une dégradation directe du NAP adsorbé sur la surface externe ou dans les macro/mésopores peut également être formulée et devra être vérifiée. Le modèle global permet de prendre en compte la biosorption qui est un phénomène non négligeable pour les molécules plus hydrophobes ($\text{Log } K_{ow} > 4$).

Conclusions générales

L'amélioration des traitements biologiques d'effluents industriels est nécessaire pour diminuer les émissions de substances aromatiques dangereuses vers le milieu naturel. L'objectif est de caractériser les transferts physicochimiques qui peuvent perturber la réaction de biodégradation aérobie. En effet, la biodisponibilité de certaines molécules aux propriétés singulières (volatiles ou hydrophobes) peut être réduite, ce qui entraînera une limitation de leur biorémédiation. Les procédés de traitement biologique conventionnels doivent être réévalués en tenant compte de l'influence des transferts abiotiques majeurs, tels que la volatilisation pendant les phases d'aération, ou la sorption sur les composés particuliers et dissous (adsorption et biosorption). L'ajout de CAG peut permettre de fixer les molécules les plus volatiles, et de faire co-exister des populations aux taux de croissances variés (biomasse libre ou attachée).

L'étude bibliographique illustre un manque relatif à l'évaluation et la caractérisation de ces transferts au sein d'un réacteur aéré séquencé. Pour décrire et concevoir un système hybride couplant de manière optimale biodégradation et adsorption au sein d'un système aérobie, il est nécessaire de pouvoir prédire les phénomènes conjoints de volatilisation et d'adsorption. Or les modèles de la littérature sont souvent établis en régime permanent pour des systèmes opérés de manière continue. Peu de modèles dynamiques rendent possible la quantification de ces phénomènes en fonction des conditions opératoires et de la nature des composés ciblés. L'adsorption des BTEX et HAPs sur du CAG en phase liquide est peu étudiée dans la gamme de concentrations rencontrées dans un effluent industriel. Il existe un manque de connaissances concernant les mécanismes qui prennent place dans la particule poreuse. La présence du milieu biologique permet de régénérer l'adsorbant mais le développement de la biomasse et la sécrétion de PMS peut limiter l'adsorption. Les mécanismes d'adsorption/désorption/biodégradation doivent être mieux identifiés afin de définir des conditions favorables à la biorégénération.

Le manque d'informations présentes dans la littérature, concernant les interactions compétitives entre ces phénomènes, pourra ainsi être comblé en partie par une étude expérimentale de découplage/couplage et par des travaux de simulations prospectifs. Différents outils ont été utilisés pour caractériser ces transferts ou pour simuler le partage des molécules entre les différents compartiments. La première tâche expérimentale a consisté en la mise au point et la validation de protocoles analytiques adaptés à la quantification des concentrations en micropolluants dans les matrices liquides (eaux) et solides (flocs biologiques). Afin de caractériser les mécanismes physicochimiques et biologiques, des expériences en batch des phénomènes découplés et couplés ont été réalisées : cinétiques et isothermes d'adsorption et de biosorption, cinétiques de volatilisation et respirométrie. Egalement, deux pilotes à l'échelle laboratoire ont permis de suivre les performances épuratoires (DCO, micropolluants) d'un bioréacteur séquencé (SBR-conventionnel) et d'un bioréacteur hybride à support adsorbant. Enfin, le développement d'un modèle d'adsorption sur

support hétérogène (Matlab®) et un modèle intégrant le couplage des phénomènes en dynamique (Aquisim®) ont été la base de simulations du comportement des molécules ciblées dans les différents systèmes de traitement.

Dans les conditions de l'étude (sans limitation par l'oxygène), représentatives d'un effluent industriel du type pétrochimique, et hors période d'inhibition, l'élimination de la DCO a atteint 93% au sein du SBR-conventionnel. Les BTEX et HAPs, qui représente environ 50% de la charge sont éliminés rapidement de la phase liquide (> 90% en 1h30) mais 50% de la DCO totale apportée n'est pas biodégradée. La distribution des substances prioritaires dans les différentes phases associées au traitement biologique aérobie (liquide, gaz et solide) est fonction des conditions opératoires et des propriétés volatiles et hydrophobes des molécules (H , Kow). Les molécules les plus volatiles ($H > 100$ Pa.m³/mol) sont éliminés majoritairement par volatilisation lors des phases d'aération. Ces cinétiques rapides de volatilisation suivent une équation du premier ordre et ne sont pas affectées par la présence d'autres métabolites ou de biomasse (la sorption de ces molécules est négligeable). Les phénomènes conjoints d'aération de surface et de transferts à l'interface des bulles contribuent tous deux à la volatilisation des COVs et peuvent être modélisés indépendamment. Cette dissociation qui n'est généralement pas faite, permet d'élaborer des stratégies alternatives (d'aération ou d'agitation) pour contrôler ce processus.

La modélisation de la compétition entre biodégradation et volatilisation indique que la fraction de substrat biodégradé est directement liée à la quantité de biomasse, capable de le dégrader, stabilisée dans le réacteur. La biodégradation peut être encouragée si l'âge de boue est augmenté ou si la concentration initiale en substrat est importante. Egalement, favoriser le développement de bactéries à fort taux de croissance pourrait permettre d'améliorer l'épuration. Enfin, le mode d'alimentation (discontinu/continu) ne semble pas avoir d'effets majeur sur la compétition entre ces deux mécanismes dans les conditions testées.

La solution proposée pour minimiser les transferts gaz-liquide des COVs consiste à ajouter un adsorbant, type GAC. Augmenter le temps de séjour des molécules les plus volatiles permet d'améliorer leur biodisponibilité (si l'adsorption est suffisamment réversible ou si le substrat adsorbé est directement accessible pour la biodégradation) et donc leur biodégradation. La comparaison des vitesses d'adsorption et de volatilisation des BTEX conduit à préconiser l'ajout d'un adsorbant dans une cuve non aérée (même si la cinétique d'adsorption est plus rapide celle de volatilisation dans les conditions testées). Les résultats de simulation ont également mis en lumière que l'ajout d'adsorbant sans changement de conditions opératoires (aération) ou de dimensionnement (monobassin) génère un gain limité.

Intégrer le phénomène global d'adsorption sur CAG dans un modèle dynamique, implique d'approfondir les connaissances relatives aux mécanismes de transport (diffusion) et d'équilibre (adsorption/désorption) qui prennent place dans la particule poreuse. L'étude expérimentale de l'adsorption en phase liquide de deux molécules modèles (toluène et naphthalène) a été la base du développement d'un modèle multi compartiment. L'outil est capable de prédire des états de pseudo-équilibre et de quantifier les contributions de chaque compartiment (macro/mésopores, micropores et surface externe). Les effets positifs (biorégénération) et négatifs du milieu biologique (biocolmatage, blocage des micropores par des macromolécules hydrophobes) ont été également pris en compte au moment de l'intégration du modèle d'adsorption dans le modèle global de biodégradation/volatilisation. En ce qui concerne les molécules volatiles, on dispose alors d'un modèle dynamique, capable de simuler et de prédire le devenir des substances ciblées au sein d'un bioréacteur hybride à support adsorbant (BHSA). Le modèle de biodégradation doit être approfondi avec des constantes biologiques plus représentatives (spécifiques aux molécules étudiées et aux populations bactériennes présentes, tenant compte des interactions tels que l'inhibition). Une étude respirométrique de la biodégradation du toluène et du naphthalène en présence et en absence de CAG a permis d'affiner la modélisation. D'autres essais avec des biomasses d'origine différentes et des concentrations différentes permettraient d'affiner l'identification des paramètres les plus sensibles (taux de croissance, rendement de conversion).

Des simulations prospectives mettant en jeu les phénomènes conjoints de biodégradation et d'adsorption du toluène ont permis de montrer que le réseau méso-macroporeux est régénérable, que l'adsorption a lieu majoritairement dans ce compartiment et que le taux de biorégénération dépend de la quantité de biomasse maintenue. Dans les tests batch effectués, la biorégénération du toluène adsorbé sur le CAG a été estimée à 69% après 50 jours, avec une quantité de biomasse active initiale de 4 g/L. Cependant, l'hypothèse selon laquelle la microporosité est désactivée dans un milieu biologique (blocage des pores) doit être vérifiée.

Les bilans réalisés sur le réacteur à support adsorbant (CAG) montrent que les performances sont excellentes, que le support est facilement mis en mouvement et que le CAG supporte relativement bien les contraintes mécaniques imposées. Cependant ces performances ne sont maintenues que pour une durée limitée (35 jours dans les conditions testées). Le modèle cinétique indique alors une saturation du CAG. Mais les résultats obtenus en pilote (alimentation continue) montrent que le CAG devra passer par une phase de régénération après cette période. Les résultats montrent aussi que la présence de CAG nuit à la décantabilité des boues floculées et qu'un système bi-étagé serait donc plus approprié. Ces résultats vont permettre de mieux définir les temps de contact à appliquer et de choisir un adsorbant avec une structure poreuse adaptée, ainsi que les meilleurs ratios liquide/solide ou concentrations initiales. Ce modèle est simple d'utilisation et peut être appliqué à différentes

conditions opératoires et à des systèmes plus complexes. La prédiction de la répartition de la molécule organique entre les différents compartiments du grain permet de modéliser plus précisément l'adsorption en milieu biologique et de définir les conditions optimales de biorégénération.

Les molécules les plus hydrophobes ($\text{Log Kow} > 4$) ont été mesurées en grande quantité sur les boues, et les tests de sorption en batch ont montrés leur tendance à s'y fixer rapidement. La modélisation de la biosorption a été abordée, elle permet de décrire les cinétiques et les équilibres de fixation des molécules hydrophobes sur la biomasse floculée. La comparaison des cinétiques et équilibre de sorption du NAP sur le CAG et la biomasse a souligné la tendance selon laquelle, cette molécule avait tendance à s'adsorber majoritairement sur le CAG et de façon plus rapide que sur les floes. Améliorer la modélisation de la biosorption nécessitera d'avantage de caractérisation de la surface biosorbante (surface spécifique, quantités adsorbées, localisation de la biosorption), afin de quantifier ce phénomène en fonction de l'évolution structurale des agglomérats bactériens (floes ou biofilm).

Enfin, l'hypothèse selon laquelle les bactéries avaient la capacité de dégrader directement le substrat adsorbé sur la surface externe ou à l'entrée des plus macro/mésopores a été formulée et doit être vérifiée. Dans le cas de molécules encore moins solubles (ACE, ACY, PHE, ANT) il s'agira de s'affranchir des problèmes de sensibilité du respiromètre en travaillant avec des quantités initiales adsorbées plus élevées (par exemple en chargeant le CAG en molécules par ajout successifs, avant d'effectuer le test).

Nous avons montré que le système à support adsorbant avec CAG ne peut pas fonctionner en continu sans prévoir une période de régénération. En effet, la biorégénération est démontrée (pour toluène et naphthalène) mais sa cinétique nécessite une périodicité de coupure de l'alimentation sur une durée à déterminer. Le point clé du dimensionnement d'un tel système sera d'appliquer des conditions favorables à la biorégénération de l'adsorbant (adsorption ou absorption réversible). Il faudra donc effectuer des simulations complémentaires permettant de trouver des conditions plus optimales de mise en œuvre de l'adsorbant (exemple : système bi-étagé, réduction de l'aération, modes de gestion discontinu : alternance adsorption-biorégénération). Un système discontinu avec deux réacteurs en parallèle est envisageable, mais n'a pas été étudié et constitue une perspective à cette thèse. L'avantage attendu d'un système bi-étagé dans lequel la biorégénération a lieu dans un compartiment séparé réside dans le fait que la désorption du composé est favorisée si la concentration en phase liquide est faible. Il faudra donc évaluer un système avec un premier étage de réaction biologique alimenté par le flux à dépolluer et un deuxième dans lequel le charbon précédemment chargé est biorégénéré.

REFERENCES

- Abu-Salah, K., Shelef, G., Levanon, D., Armon, R., Dosoretz, c.G., 1996. Microbial degradation of aromatic and polyaromatic toxic compounds adsorbed on powdered activated carbon. *Journal of Biotechnology* 51, 265.
- Acuna-Askar, K., Englande, A.J., Ramirez-Medrano, A., Coronado-Guardiola, J.E., Chavez-Gomez, B., 2003. Evaluation of biomass production in unleaded gasoline and BTEX-fed batch reactors. *Water Science And Technology* 48, 127-133.
- Aktas, O., Cecen, F., 2006. Effect of activation type on bioregeneration of various activated carbons loaded with phenol. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, 1081-1092.
- Aktas, O., Cecen, F., 2007. Adsorption reversibility and bioregeneration of activated carbon in the treatment of phenol. *Water Science and Technology* 55, 237-244; 304.
- Alemzadeh, I., Vossoughi, M., 2001. Biodegradation of toluene by an attached biofilm in a rotating biological contactor. *Process Biochemistry* 36, 707-711.
- 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 and Pigments* 69, 31.
- Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., Pis, J., 2007a. Importance of the hydrophobic character of activated carbons on the removal of naphthalene from the aqueous phase. *Adsorption Science & Technology* 25, 155-167.
- Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., Pis, J.J., 2007b. Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 253, 5741.
- Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., Pis, J.J., 2007c. Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 253, 5741-5746.
- Antizar-Ladislao, B., Lopez-Real, J.M., Beck, A.J., 2004. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated waste using composting approaches. *Critical Reviews In Environmental Science And Technology* 34, 249-289.
- Arthur, C.L., Pawlisyn, J., 1990. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Anal. Chem.*, 2145-2148.
- Artola-Garicano, E., Borkent, I., Damen, K., Jager, T., Vaes, W.H.J., 2003. Sorption kinetics and microbial biodegradation activity of hydrophobic chemicals in sewage sludge: Model and measurements based on free concentrations. *Environmental Science & Technology* 37, 116-122.
- Attaway, H.H., Schmidt, M.G., 2002a. Tandem biodegradation of BTEX components by two pseudomonas sp. *Current Microbiology* 45, 30-36.
- Attaway, H.H., Schmidt, M.G., 2002b. Tandem Biodegradation of BTEX Components by Two Pseudomonas sp. *Current Microbiology* 45, 30.
- Badriyha, B.N., Ravindran, V., Den, W., Pirbazari, M., 2003. Bioadsorber efficiency, design, and performance forecasting for alachlor removal. *Water Research* 37, 4051.

- Baggi, G., Barbieri, P., Galli, E., Tollari, S., 1987. Isolation Of A Pseudomonas-Stutzeri Strain That Degrades Ortho-Xylene. *Applied And Environmental Microbiology* 53, 2129-2132.
- Barker, D.J., Stuckey, D.C., 1999. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Water Research* 33, 3063.
- Barret, M., Patureau, D., Latrille, E., Carrère, H., 2009. A three-compartment model for micropollutants sorption in sludge: Methodological approach and insights. *Water Research In Press*, Corrected Proof.
- Baudu, M., Raveau, D., Guibaud, G., 2004. Application of the Ias Theory Combining to A Three Compartments Description of Natural Organic Matter to the Adsorption of Atrazine or Diuron on Activated Carbon. *Environmental Technology* 25, 763.
- Baup, S., Wolbert, D., Laplanche, A., 2002. Importance of Surface Diffusivities in Pesticide Adsorption Kinetics onto Granular Versus Powdered Activated Carbon: Experimental Determination and Modeling. *Environmental Technology* 23, 1107.
- Bell, J.P., Tsezos, M., 1987. Removal Of Hazardous Organic Pollutants By Adsorption On Microbial Biomass. *Water Science And Technology* 19, 409-416.
- Benedek, P., Major, V., Takacs, I., 1985. Mathematical-Model Suggested for a Carbon Activated-Sludge System. *Water Research* 19, 407-413.
- Berné, F., J. Cordonnier, 1991. *Traitement des eaux - Epuration des eaux résiduelles de raffinage - Conditionnement des eaux de réfrigération.*
- Bielefeldt, A.R., Stensel, H.D., 1999a. Evaluation of biodegradation kinetic testing methods and longterm variability in biokinetics for BTEX metabolism. *Water Research* 33, 733.
- Bielefeldt, A.R., Stensel, H.D., 1999b. Treating VOC-contaminated gases in activated sludge: Mechanistic model to evaluate design and performance. *Environmental Science & Technology* 33, 3234-3240.
- Boeglin, J.L., 1998. *Lutte contre la pollution de l'eau, traitement physico-chimique de la pollution soluble. Techniques de l'Ingénieur.*
- Boonchan, S., Britz, M.L., Stanley, G.A., 1998. Surfactant-enhanced biodegradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by *Stenotrophomonas maltophilia*. *Biotechnology And Bioengineering* 59, 482-494.
- Bouchez, D., Vittorioso, P., Courtial, B., Camilleri, C., 1996. Kanamycin rescue: A simple technique for the recovery of T-DNA flanking sequences. *Plant Molecular Biology Reporter* 14, 115-123.
- Bouras, O., Houari, M., Khalaf, H., 2001. Using of Surfactant Modified Fe-Pillared Bentonite for the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Stream. *Environmental Technology* 22, 69 - 74.
- Breedveld, G.D., Karlsen, D.A., 2000. Estimating the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons for bioremediation of creosote contaminated soils. *Applied Microbiology And Biotechnology* 54, 255-261.
- Byrns, G., 2001. The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. *Water Research* 35, 2523-2533.

- Cabal, B., Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J., 2009a. Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media. *Chemosphere* 76, 433-438.
- Cabal, B., Budinova, T., Ania, C.O., Tsyntsarski, B., Parra, J.B., Petrova, B., 2009b. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1150-1156.
- Chen, C.I., Taylor, R.T., 1995. Thermophilic Biodegradation Of Btex By 2 Thermus Species. *Biotechnology And Bioengineering* 48, 614-624.
- Chen, S., Sun, D., Chung, J.-S., 2008. Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic-aerobic moving-bed biofilm reactor system. *Waste Management* 28, 339.
- Cheremisinoff, N.P., Cheremisinoff, P.N., 1993. Carbon adsorption for pollution control.
- Chien, S.H., Clayton, W.R., 1980. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Sci Soc Am J* 44, 265-268.
- Chudoba, J., Hejzlar, J., Dolezal, M., 1986. Microbial Polymers In The Aquatic Environment.3. Isolation From River, Potable And Underground Water And Analysis. *Water Research* 20, 1223-1227.
- Chung, M.K., Tsui, M.T.K., Cheung, K.C., Tam, N.F.Y., Wong, M.H., 2007. Removal of aqueous phenanthrene by brown seaweed *Sargassum hemiphyllum*: Sorption-kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology* 54, 355.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., Kroiss, H., 2005. The solids retention time--a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research* 39, 97.
- Clark, B., Henry, G.L.H., Mackay, D., 2002. Fugacity Analysis and Model of Organic Chemical Fate in a Sewage Treatment Plant. *Environmental Science & Technology* 29, 1488.
- Collins, L.D., Daugulis, A.J., 1999a. Benzene/toluene/p-xylene degradation. Part I. Solvent selection and toluene degradation in a two-phase partitioning bioreactor. *Applied Microbiology And Biotechnology* 52, 354-359.
- Collins, L.D., Daugulis, A.J., 1999b. Simultaneous biodegradation of benzene, toluene, and p-xylene in a two-phase partitioning bioreactor: Concept demonstration and practical application. *Biotechnology Progress* 15, 74-80.
- Cooney, D.O., Xi, Z.P., 1994. Activated Carbon Catalyzes Reactions of Phenolics during Liquid-Phase Adsorption. *Aiche Journal* 40, 361-364.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ouml, rjan, 2005. Prediction of large variation in biota to sediment accumulation factors due to concentration-dependant black carbon adsorption of planar hydrophobic organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 495-498.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., 2006. Effects of added PAHs and precipitated humic acid coatings on phenanthrene sorption to environmental Black carbon. *Environmental Pollution* 141, 526.
- Crini, G., Badot, P.-M., 2007. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique.

- Cruden, D.L., Wolfram, J.H., Rogers, R.D., Gibson, D.T., 1992. Physiological-Properties Of A Pseudomonas Strain Which Grows With Paraxylene In A 2-Phase (Organic-Aqueous) Medium. *Applied And Environmental Microbiology* 58, 2723-2729.
- Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., 2003. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 214, 181-193.
- Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., Gad, H.M.H., 2003. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. *Materials Letters* 57, 1723.
- Daugulis, A.J., Janikowski, T.B., 2002. Scale-up performance of a partitioning bioreactor for the degradation of polyaromatic hydrocarbons by *Sphingomonas aromaticivorans*. *Biotechnology Letters* 24, 591-594.
- de Jonge, R.J., Breure, A.M., van Andel, J.G., 1996. Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds. *Water Research* 30, 875-882.
- De Laat, J., 1985. Influence du développement bactérien au sein des filtres de CAG sur l'élimination de composés biodégradables et non biodégradable. *Wat. Res.* 19, 1565-1578.
- de Nardi, I.R., M. Zaiat and E. Foresti, 2006. Kinetics of BTEX degradation in a packed-bed anaerobic reactor. *Biodegradation* 7, 1-8.
- DeanRoss, D., Cerniglia, C.E., 1996. Degradation of pyrene by *Mycobacterium flavescens*. *Applied Microbiology And Biotechnology* 46, 307-312.
- Deeb, R.A., Alvarez-Cohen, L., 1999. Temperature effects and substrate interactions during the aerobic biotransformation of BTEX mixtures by toluene-enriched consortia and *Rhodococcus rhodochrous*. *Biotechnology And Bioengineering* 62, 526-536.
- Demaneche, S., Meyer, C., Micoud, J., Louwagie, M., Willison, J.C., Jouanneau, Y., 2004. Identification and functional analysis of two aromatic-ring-hydroxylating dioxygenases from a *Sphingomonas* strain that degrades various polycyclic aromatic hydrocarbons. *Applied And Environmental Microbiology* 70, 6714-6725.
- Derylo-Marczewska, A., M. Jaroniec, D. Gelbin and A. Seidel, 1984. Heterogeneity effects in single-solute adsorption from dilute solutions on solids. *Chem. Scr* 24, 239-246.
- DeWalle, F.B., Chian, E.S., 1977. Biological regeneration of powdered activated carbon added to activated sludge units. *Water Research* 11, 439-446.
- Dignac, M.F., Urbain, V., Rybacki, D., Bruchet, A., Snidaro, D., Scribe, P., 1998. Chemical description of extracellular polymers: Implication on activated sludge floc structure. *Water Science And Technology* 38, 45-53.
- Dionisi, D., Bertin, L., Bornoroni, L., Capodicasa, S., Papini, M.P., Fava, F., 2006. Removal of organic xenobiotics in activated sludges under aerobic conditions and anaerobic digestion of the adsorbed species. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 81, 1496.
- Do, D.D., Rice, R.G., 1986. Validity of the Parabolic Profile Assumption in Adsorption Studies. *Aiche Journal* 32, 149-154.

- Douben, 2003. PAHs: An Ecotoxicological Perspective. Ecological and Environmental Toxicology Series. P.E.T. Douben.
- Douglas, A.B., 1987. Intermedia transport of organic compounds in biological wastewater treatment processes. *Environmental Progress* 6, 246-256.
- Dunovant, V.S., Clark, C.S., Hee, S.S.Q., Hertzberg, V.S., Trapp, J.H., 1986. Volatile Organics In The Waste-Water And Airspaces Of 3 Waste-Water Treatment Plants. *Journal Water Pollution Control Federation* 58, 886-895.
- Dykaar, B.B., Kitanidis, P.K., 1996. Macrotransport of a biologically reacting solute through porous media. *Water Resources Research* 32, 307-320.
- Eganhouse, R.P., Dorsey, T.F., Phinney, C.S., Westcott, A.M., 1996. Processes affecting the fate of monoaromatic hydrocarbons in an aquifer contaminated by crude oil. *Environmental Science & Technology* 30, 3304-3312.
- Ehrhardt, H.M., Rehm, H.J., 1989. Semicontinuous and Continuous Degradation of Phenol by *Pseudomonas-Putida* P8 Adsorbed on Activated Carbon. *Applied Microbiology and Biotechnology* 30, 312-317.
- Fan, S.F., Scow, K.M., 1993. Biodegradation Of Trichloroethylene And Toluene By Indigenous Microbial-Populations In Soil. *Applied And Environmental Microbiology* 59, 1911-1918.
- FAO UN (Food and Agriculture Organization of the United Nations), 2002. Produire plus avec moins d'eau; 2002; 26 pg; Y3918/F; (<http://www.fao.org/docrep/005/Y3918F/y3918f03.htm>).
- Farhadian, M., Duchez, D., Vachelard, C., Larroche, C., 2008a. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors - A review. *Water Research* 42, 1325-1341.
- Farhadian, M., Vachelard, C., Duchez, D., Larroche, C., 2008b. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. *Bioresource Technology* 99, 5296.
- Farhadian, M., Vachelard, C., Duchez, D., Larroche, C., 2008c. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. *Bioresource Technology* 99, 5296-5308.
- Feix, I., Wiart, J., 1995. Les micropolluants organiques dans les boues résiduares de stations d'épuration urbaines. ADEME, Angers, 191.
- Fountoulakis, M.S., K. Stamatelatos, D.J. Batstone and G. Lyberatos, 2006. Simulation of DEHP biodegradation and sorption during the anaerobic digestion of secondary sludge. *Water Science and Technology* 54, 119-128.
- Gaid, K.C., C | Martin, G, 1982. Mechanisms of Biological Purification on Activated Carbon. *Water Research* 16, 7-17.
- Germain, A., S. Ringuette et J. Tremblay. 1994. Use of a phenanthrene to benzo(e)pyrene ambient air ratio as an indicator for the source of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Comptes rendus de 1994 U.S. EPA/A&W MA International Symposium: Measurement of toxic and related air pollutants*, 17 p.
- Ghosh, U., Weber, A.S., Jensen, J.N., Smith, J.R., 1999. Congener level PCB desorption kinetics of field-contaminated sediments. *Journal Of Soil Contamination* 8, 593-613.

- Gibert, O., Ferguson, A.S., Kalin, R.M., Doherty, R., Dickson, K.W., McGeough, K.L., Robinson, J., Thomas, R., 2007. Performance of a sequential reactive barrier for Bioremediation of coal tar contaminated groundwater. *Environmental Science & Technology* 41, 6795-6801.
- Gilbert, T.T., Nirmalakhandan, N., Jorge, L.G.-T., 2005. Kinetic evaluation of a field-scale activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield-produced water. *Environmental Progress* 24, 96-104.
- Gleuckauf, J.I.C.a.E., 1947. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and the effectiveness of separation. *J Chem Soc*, 1315–1321.
- Goodin, J.D., Webber, M.D., 1995. Persistence And Fate Of Anthracene And Benzo(A)Pyrene In Municipal Sludge Treated Soil. *Journal Of Environmental Quality* 24, 271-278.
- Goto, M., Smith, J.M., Mccoy, B.J., 1990. Parabolic Profile Approximation (Linear Driving-Force Model) for Chemical-Reactions. *Chemical Engineering Science* 45, 443-448.
- Guellil, A., Thomas, F., Block, J.C., Bersillon, J.L., Ginestet, P., 2001. Transfer of organic matter between wastewater and activated sludge flocs. *Water Research* 35, 143.
- Guerin, T.F., 2002. A pilot study for the selections of a bioreactor for remediation of groundwater from a coal tar contaminated site. *Journal Of Hazardous Materials* 89, 241-252.
- Guieysse, B., Bernhoft, I., Andersson, B.E., Henrysson, T., Olsson, S., Mattiasson, B., 2000. Degradation of acenaphthene, phenanthrene and pyrene in a packed-bed biofilm reactor. *Applied Microbiology And Biotechnology* 54, 826-831.
- Gujer, W., Henze, M., Mino, T., van Loosdrecht, M., 1999. Activated Sludge Model No. 3. *Water Science and Technology* 39, 183-193.
- Henriques, I.D.S., Holbrook, R.D., Kelly Ii, R.T., Love, N.G., 2005. The impact of floc size on respiration inhibition by soluble toxicants--a comparative investigation. *Water Research* 39, 2559.
- Henze, M., Grady, C.P.L., Gujer, W., Marais, G.V.R., Matsuo, T., 1987a. A General-Model for Single-Sludge Waste-Water Treatment Systems. *Water Research* 21, 505-515.
- Henze, M., Grady, J., Gujer, W., Marais, G.V.R., Mino, T., 1987b. Activated Sludge Model N°1. IAWPRC, London.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Vonmarais, G., 1995. Waste-Water and Biomass Characterization for the Activated-Sludge Model No-2 - Biological Phosphorus Removal. *Water Science and Technology* 31, 13-23.
- Herbert, 1961. The chemical composition of microorganisms as a function of their environment. *Microbial Reaction to Environment 11th Symp. Soc. General Microbiology*, pp. 391–416.
- Hickman, Z.A., Swindell, A.L., Allan, I.J., Rhodes, A.H., Hare, R., Semple, K.T., Reid, B.J., 2008. Assessing biodegradation potential of PAHs in complex multi-contaminant matrices. *Environmental Pollution* 156, 1041.
- Holliger, C., Sarra, G., Guy, G., Cornelis, H., Wolfram, S., René, P.S., Francisco, V., 1997. Contaminated environments in the subsurface and bioremediation: organic contaminants. *FEMS Microbiology Reviews* 20, 517-523.

- Huang, C.W., Hung, Y.T., Lo, H.H., 1988. Contact Oxidation Process Followed by Activated Carbon Adsorption for Textile Waste-Water Treatment. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 16, 593-605.
- Jacobsen, B.N., and Nyholm, N., Pedersen, B. M., Poulsen, O., and Østfeldt, P., 1993. Removal of organic micropollutants in laboratory activated sludge reactors under various operating conditions: sorption. *Water Research* 27, 1505.
- James, W.B., 1987. Prediction of organic chemical fates in biological treatment systems. *Environmental Progress* 6, 217-223.
- Jefferson, B., A. Brookes, P. Le Clech and S.J. Judd, 2004. Methods for understanding organic fouling in MBRs. *Water Science & Technology* 49, 237-244.
- Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., 2002. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: Solvent evaluation and implications for sorption mechanism. *Environmental Science & Technology* 36, 4107-4113.
- Kameya, T., Hada, T., Urano, K., 1997. Changes of adsorption capacity and pore distribution of biological activated carbon on advanced water treatment. *Water Science And Technology* 35, 155-162.
- Katsoyiannis, A., Samara, C., 2007. The fate of dissolved organic carbon (DOC) in the wastewater treatment process and its importance in the removal of wastewater contaminants. *Environmental Science and Pollution Research* 14, 284.
- Katsoyiannis, A., Zouboulis, A., Samara, C., 2006. Persistent organic pollutants (POPs) in the conventional activated sludge treatment process: Model predictions against experimental values. *Chemosphere* 65, 1634-1641.
- Keener, W.K., Arp, D.J., 1994. Transformations Of Aromatic-Compounds By Nitrosomonas-Europaea. *Applied And Environmental Microbiology* 60, 1914-1920.
- Kermanshahi, A., Karamanev, D., Margaritis, A., 2006. Kinetic modeling of the biodegradation of the aqueous p-xylene in the immobilized soil bioreactor. *Biochemical Engineering Journal* 27, 204.
- Kermanshahi pour, A., Karamanev, D., Margaritis, A., 2006. Kinetic modeling of the biodegradation of the aqueous p-xylene in the immobilized soil bioreactor. *Biochemical Engineering Journal* 27, 204.
- Khan, F.I., Husain, T., Hejazi, R., 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management* 71, 95.
- Kim, D.J., Miyahara, T., Noike, T., 1997. Effect of C/N ratio on the bioregeneration of biological activated carbon. *Water Science And Technology* 36, 239-249.
- Kim, J.S., Lee, C.H., Chun, H.D., 1998. Comparison of ultrafiltration characteristics between activated sludge and BAC sludge. *Water Research* 32, 3443-3451.
- Kitayama, A., Achioku, T., Yanagawa, T., Kanou, K., Kikuchi, M., Ueda, H., Suzuki, E., Nishimura, H., Nagamune, T., Kawakami, Y., 1996. Cloning and characterization of extradiol aromatic ring-cleavage dioxygenases of *Pseudomonas aeruginosa* J1104. *Journal Of Fermentation And Bioengineering* 82, 217-223.

- Kopinke, F.D., Georgi, A., MacKenzie, K., 2001. Sorption of pyrene to dissolved humic substances and related model polymers. 1. Structure-property correlation. *Environmental Science & Technology* 35, 2536-2542.
- Kuan, W.H., Lo, S.L., Chang, C.M., Wang, M.K., 2000. A geometric approach to determine adsorption and desorption kinetic constants. *Chemosphere* 41, 1741-1747.
- Lagergren, 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven* 24, 1-39.
- Langford, K.H., Scrimshaw, M.D., Birkett, J.W., Lester, J.N., 2005. The partitioning of alkylphenolic surfactants and polybrominated diphenyl ether flame retardants in activated sludge batch tests. *Chemosphere* 61, 1221.
- Langmuir, 1918. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403.
- Langwaldt, J.H., Puhakka, J.A., 1999. Simulation of in situ chlorophenol bioremediation from groundwater in pilot-scale. *Bioremediation Of Nitroaromatic And Haloaromatic Compounds*, 113-117.
- Laor, Y., Strom, P.F., Farmer, W.J., 1996. The effect of sorption on phenanthrene bioavailability. *Journal Of Biotechnology* 51, 227-234.
- Lee, C.K., Chao, H.P., Lee, J.F., 2004. Effects of organic solutes properties on the volatilization processes from water solutions. *Water Research* 38, 365-374.
- Leglize, P., Saada, A., Berthelin, J., Leyval, C., 2006. Evaluation of matrices for the sorption and biodegradation of phenanthrene. *Water Research* 40, 2397-2404.
- Lesage, N., 2005. Etude d'un procédé hybride Adsorption/BRM pour le traitement des effluents industriels. GPE. INSA, Toulouse.
- Lesage, N., Sperandio, M., Cabassud, C., 2008. Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater. *Chemical Engineering And Processing* 47, 303-307.
- Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* 40, 2085.
- Liang, C.-H., Chiang, P.-C., Chang, E.E., 2007. Modeling the behaviors of adsorption and biodegradation in biological activated carbon filters. *Water Research* 41, 3241.
- Lim, P.E., Ong, S.A., Seng, C.E., 2002. Simultaneous adsorption and biodegradation processes in sequencing batch reactor (SBR) for treating copper and cadmium-containing wastewater. *Water Research* 36, 667-675.
- Lin, J.H., Chou, M.S., 2006. Partition of volatile organic compounds in activated sludge and wastewater. *Journal Of The Air & Waste Management Association* 56, 1083-1090.
- Lipson, D., Siegel, D.I., 2000. Using ternary diagrams to characterize transport and attenuation of BTX. *Ground Water* 38, 106-113.
- Littlejohns, J.V., Daugulis, A.J., 2008a. Kinetics and interactions of BTEX compounds during degradation by a bacterial consortium. *Process Biochemistry* 43, 1068-1076.

- Littlejohns, J.V., Daugulis, A.J., 2008b. Response of a solid-liquid two-phase partitioning bioreactor to transient BTEX loadings. *Chemosphere* 73, 1453-1460.
- Liu, Y., Shen, L., 2008a. From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption. *Langmuir* 24, 11625.
- Liu, Y., Shen, L., 2008b. From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption. *Langmuir* 24, 11625-11630.
- Loser, C., Ray, P., 1994. Investigations Into The Growth-Behavior Of A Toluene-Degrading Pseudomonas Strain, Taking The High Vapor-Pressure Of Toluene Into Consideration. *Acta Biotechnologica* 14, 153-161.
- Mackay, D., Fraser, A., 2000. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. *Environmental Pollution* 110, 375.
- Mackay, D., Leinonen, O.J., 1975. Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere. *Environmental Science & Technology* 9, 1178-1180.
- Mallakin, A., Ward, O.P., 1996. Degradation of BTEX compounds in liquid media and in peat biofilters. *Journal Of Industrial Microbiology* 16, 309-318.
- Manoli, E., Samara, C., 2008. The removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the wastewater treatment process: Experimental calculations and model predictions. *Environmental Pollution* 151, 477-485.
- Maqueda, M.A.M., Martinez, S.A., Narvaez, D., Rodriguez, M.G., Aguilar, R., Herrero, V.M., 2006. Dynamical modelling of an activated sludge system of a petrochemical plant operating at high temperatures. *Water Science and Technology* 53, 135-142.
- Maqueda, M.M., DSA; Narvaez, D; Rodriguez, RMG; Aguilar, LR; Herrero, VVM, 2006. Dynamical modelling of an activated sludge system of a petrochemical plant operating at high temperatures. *Water Science & Technology* Vol. 53, pp. 135-142.
- Mason, C.A., Ward, G., Abu-Salah, K., Keren, O., Dosoretz, C.G., 2000. Biodegradation of BTEX by bacteria on powdered activated carbon. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 23, 331.
- Matter-Müller, C., Gujer, W., Giger, W., 1981. Transfer of volatile substances from water to the atmosphere. *Water Research* 15, 1271-1279.
- Matter-Müller, C., Gujer, W., Giger, W., Stumm, W., 1980. Non biological elimination mechanisms in biological sewage treatment plant. *Prog. Water Technol.* 12, 299-314.
- Melcer, H., 1994. Monitoring And Modeling Vocs In Waste-Water Facilities. *Environmental Science & Technology* 28, A328-A335.
- Monneyron, P., Faur-Brasquet, C., Sakoda, A., Suzuki, M., Le Cloirec, P., 2002. Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data. *Langmuir* 18, 5163.
- Monod, J., 1949. The growth of bacterial cultures. *Ann. Rev. Microbiol.* 3, pp. 371-394.
- Moussa, M.S., Hooijmans, C.M., Lubberding, H.J., Gijzen, H.J., van Loosdrecht, M.C.M., 2005. Modelling nitrification, heterotrophic growth and predation in activated sludge. *Water Research* 39, 5080-5098.

- Neufeld, R.D., Niaki, S., Badali, C., Liu, P.K.T., Powers, D., 1994. Activated Biofilm Removal Of Low Concentrations Of Toluene. *Water Environment Research* 66, 899-904.
- Ng, A., Stenstrom, M.K., Marrs, D.R., 1987. Nitrification enhancement in the powdered activated carbon-activated sludge process for the treatment of petroleum refinery wastewaters. *Journal of Water Pollution Control Federation* 59, 199-211.
- Ng, S.L., Seng, C.E., Lim, P.E., 2009. Quantification of bioregeneration of activated carbon and activated rice husk loaded with phenolic compounds. *Chemosphere* 75, 1392.
- Nilsun, I., Yiksel, I., 1989. Volatilization of organic chemicals from water. *Water, Air, and Soil pollution* 47, 71-79.
- Noguera, D.R., Araki, N., Rittmann, B.E., 1994. Soluble Microbial Products (Smp) In Anaerobic Chemostats. *Biotechnology And Bioengineering* 44, 1040-1047.
- Ohlen, K., Chang, Y.K., Hegemann, W., Yin, C.R., Lee, S.T., 2005. Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidized-bed reactor. *Chemosphere* 58, 373-377.
- Okabe, S., Hiratia, K., Ozawa, Y., Watanabe, Y., 1996. Spatial microbial distributions of nitrifiers and heterotrophs in mixed-population biofilms. *Biotechnology And Bioengineering* 50, 24-35.
- Olmstead, K.P., Weber, a.W.J., 1991. Interactions between microorganisms and activated carbon in water and waste treatment operations. *Chemical Engineering Communications* 108, 113-125.
- Paje, M.L., Couperwhite, I., 1996. Benzene metabolism via the intradiol cleavage in a *Rhodococcus* sp. *World Journal Of Microbiology & Biotechnology* 12, 653-654.
- Palayer J., D.P., Lohest P., Mourey V., Pereira-Ramos L., 1997. Le point sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Agence de l'eau Seine-Normandie, direction de la recherche et des études sur l'agriculture et les milieux, service environnement.
- Parker, W.J., Monteih, H.D., Vince, P., 2009. Estimation of biodegradation and liquid-solid partitioning coefficients for selected PAHs in municipal wastewater treatment. *Water Qual. Res. J. Can.* 44.
- Pedersen, A.R., Arvin, E., 1995. Removal of toluene in waste gases using a biological trickling filter. *Biodegradation* 6, 109.
- Pelekani, C., Newcombe, G., Snoeyink, V.L., Hepplewhite, C., Assemi, S., Beckett, R., 1999. Characterization of natural organic matter using high performance size exclusion chromatography. *Environmental Science & Technology* 33, 2807-2813.
- Peng, J., Bewtra, J.K., Biswas, N., 1995. Effect Of Turbulence On Volatilization Of Selected Organic-Compounds From Water. *Water Environment Research* 67, 101-107.
- Perrotti, A.E.a.C.A.R., 1974. Factors involved with the biological regeneration of activated carbon. *AIChE Symp. Ser.* 70, 317-325.
- Pikaar, I., Koelmans, A.A., van Noort, P.C.M., 2006. Sorption of organic compounds to activated carbons. Evaluation of isotherm models. *Chemosphere* 65, 2343-2351.
- Pirbazari, M., Ravindran, V., Badriyha, B.N., Kim, S.H., 1996. Hybrid membrane filtration process for leachate treatment. *Water Research* 30, 2691-2706.

- Potter, C.L., Glaser, J.A., Chang, L.W., Meier, J.R., Dosani, M.A., Herrmann, R.F., 1999. Degradation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons under Bench-Scale Compost Conditions. *Environmental Science & Technology* 33, 1717.
- Prenafeta-Boldu, F.X., Vervoort, J., Grotenhuis, J.T.C., van Groenestijn, J.W., 2002. Substrate interactions during the biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) hydrocarbons by the fungus *Cladophialophora* sp strain T1. *Applied And Environmental Microbiology* 68, 2660-2665.
- Prpich, G.P., Adams, R.L., Daugulis, A.J., 2006. Ex situ bioremediation of phenol contaminated soil using polymer beads. *Biotechnology Letters* 28, 2027-2031.
- Prpich, G.P., Daugulis, A.J., 2005. Enhanced biodegradation of phenol by a microbial consortium in a solid-liquid two phase partitioning bioreactor. *Biodegradation* 16, 329-339.
- Pruden, A., Sedran, M., Suidan, M., Venosa, A., 2003. Biodegradation of MTBE and BTEX in an aerobic fluidized bed reactor. *Water Science And Technology* 47, 123-128.
- Quintelas, C., Sousa, E., Silva, F., Neto, S., Tavares, T., 2006. Competitive biosorption of ortho-cresol, phenol, chlorophenol and chromium(VI) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon. *Process Biochemistry* 41, 2087-2091.
- Ranck, J.M., Bowman, R.S., Weeber, J.L., Katz, L.E., Sullivan, E.J., 2005. BTEX removal from produced water using surfactant-modified zeolite. *Journal Of Environmental Engineering-Asce* 131, 434-442.
- Randall, C.W., Sen, D., 1996. Full-scale evaluation of an integrated fixed-film activated sludge (IFAS) process for enhanced nitrogen removal. *Water Science and Technology* 33, 155.
- Rathbun, R.E., Tai, D.Y., 1981. Technique for determining the volatilization coefficients of priority pollutants in streams. *Water Research* 15.
- Reardon, K., Mosteller DC, Roger JDB, 2000. Biodegradation kinetics of benzene, toluene and phenol as single and mixed substrates for *Pseudomonas putida* F1. *Biotechnol. Bioeng.* 69, 385-400.
- Reid, B.J., Stokes, J.D., Jones, K.C., Semple, K.T., 2000. Nonexhaustive Cyclodextrin-Based Extraction Technique for the Evaluation of PAH Bioavailability. *Environmental Science & Technology* 34, 3174.
- Roberts, P.V., Munz, C., Dandliker, P., 1984. Modeling Volatile Organic Solute Removal By Surface And Bubble Aeration. *Journal Water Pollution Control Federation* 56, 157-163.
- Rocher, V.A., S | Moilleron, R | Chebbo, G, 2003. Biofilm in combined sewers: wet weather pollution source and/or dry weather pollution indicator? *Water Science & Technology* 47, 35-43.
- Roustan M. (2003). Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux. Paris: TEC&DOC.
- Royal-Haskoning, 2003. Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD, anthracene, final version. Royal Haskoning.
- Rusten, B., Eikebrokk, B., Ulgenes, Y., Lygren, E., 2006. Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacultural Engineering* 34, 322.

- Scholz, M., Martin, R.J., 1997. Ecological equilibrium on biological activated carbon. *Water Research* 31, 2959.
- Seidel, A., Tzscheuschler, E., Radeke, K.-H., Gelbin, D., 1985. Adsorption equilibria of aqueous phenol and indol solutions on activated carbons. *Chemical Engineering Science* 40, 215.
- Seredych, M., Gierak, A., 2004. Influence of water on adsorption of organic compounds from its aqueous solutions on surface of synthetic active carbons. *Colloids And Surfaces A- Physicochemical And Engineering Aspects* 245, 61-67.
- Seredych, M.M., Gun'ko, V.M., Gierak, A., 2005. Structural and energetic heterogeneities and adsorptive properties of synthetic carbon adsorbents. *Applied Surface Science* 242, 154.
- Servais, P., Billen, G., Bouillot, P., 1994. Biological Colonization of Granular Activated Carbon Filters in Drinking-Water Treatment. *Journal of Environmental Engineering* 120, 888.
- Shi, J., Zhao, X., Hickey, R.F., Voice, T.C., 1995. Role of Adsorption in Granular Activated Carbon-Fluidized Bed Reactors. *Water Environment Research* 67, 302.
- Sirotkin, A.S., Koshkina, L.Y., Ippolitov, K.G., 2001. The BAC-process for treatment of waste water Containing non-ionogenic synthetic surfactants. *Water Research* 35, 3265.
- Soltanali, S., Hagani, Z.S., 2008. Modeling of air stripping from volatile organic compounds in biological treatment processes. *International Journal Of Environmental Science And Technology* 5, 353-360.
- Song, Z., Edwards, S.R., Burns, R.G., 2006. Treatment of naphthalene-2-sulfonic acid from tannery wastewater by a granular activated carbon fixed bed inoculated with bacterial isolates *Arthrobacter globiformis* and *Comamonas testosteroni*. *Water Research* 40, 495-506.
- Sorial, G.A., Cerminara, P., Papadimas, S.P., Suidan, M.T., Speth, T.F., 1994. Competitive adsorption of VOCs and BOM: The role of molecular oxygen. *Journal Name: Journal of the American Water Works Association; (United States); Journal Volume: 86:3, Medium: X; Size: Pages: 80-90.*
- Srivastava, S.K., Tyagi, R., 1995. Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry. *Water Research* 29, 483.
- Stricot M. (2008). *Bioréacteurs à membranes à configuration externe : Influence de la configuration du procédé sur la structuration des matrices biologiques et le colmatage des membranes.* Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, France.
- Stringfellow, W.T., Alvarez-Cohen, L., 1999. Evaluating the relationship between the sorption of PAHs to bacterial biomass and biodegradation. *Water Research* 33, 2535.
- Struijs, J., Stoltenkamp, J., Vandemeent, D., 1991. A Spreadsheet-Based Box Model To Predict The Fate Of Xenobiotics In A Municipal Waste-Water Treatment-Plant. *Water Research* 25, 891-900.
- Sublette, K.L., Snider, E.H., Sylvester, N.D., 1982. A Review of the Mechanism of Powdered Activated Carbon Enhancement of Activated-Sludge Treatment. *Water Research* 16, 1075-1082.
- Summers, R.S., Roberts, P.V., 1988. Activated Carbon Adsorption of Humic Substances.1. Heterodisperse Mixtures and Desorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 122, 367-381.
- Tansel, B., Eyma, R.R., 1999. Volatile organic contaminant emissions from wastewater treatment plants during secondary treatment. *Water Air And Soil Pollution* 112, 315-325.

- Thiele-Bruhn, S., Brummer, G.W., 2004. Fractionated extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polluted soils: estimation of the PAH fraction degradable through bioremediation. *European Journal Of Soil Science* 55, 567-578.
- Tian, J.-y., Chen, Z.-l., Yang, Y.-l., Liang, H., Nan, J., Wang, Z.-z., Li, G.-b., 2009. Hybrid process of BAC and sMBR for treating polluted raw water. *Bioresource Technology* 100, 6243.
- Tiburtius, E.R.L., Peralta-Zamora, P., Emmel, A., 2005. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *Journal Of Hazardous Materials* 126, 86-90.
- Tomei, M.C., Annesini, M.C., Rita, S., Daugulis, A.J., 2008. Biodegradation of 4-Nitrophenol in a two-phase sequencing batch reactor: concept demonstration, kinetics and modelling. *Applied Microbiology And Biotechnology* 80, 1105-1112.
- Tsezos, M., Bell, J.P., 1989. Comparison Of The Biosorption And Desorption Of Hazardous Organic Pollutants By Live And Dead Biomass. *Water Research* 23, 561-568.
- Urase, T., Kikuta, T., 2005. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water Research* 39, 1289-1300.
- Urbain, V., Block, J.C., Manem, J., 1992. Bioflocculation In Activated-Sludge, An Analytic Approach. *Water Science And Technology* 25, 441-443.
- Valderrama, C., Cortina, J.L., Farran, A., Gamisans, X., Heras, F.X.D.L., 2008a. Kinetic study of acid red "dye" removal by activated carbon and hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200 and MN300. *Reactive & Functional Polymers* 68, 718-731.
- 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). *Journal of Colloid and Interface Science* 310, 35-46.
- Valderrama, C., Gamisans, X., de las Heras, X., Farran, A., Cortina, J.L., 2008b. Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients. *Journal of Hazardous Materials* 157, 386-396.
- Van Loosdrecht, M.C.M., Henze, M., 1999. Maintenance, endogeneous respiration, lysis, decay and predation. *Water Science And Technology* 39, 107-117.
- Vinod, V.P., Anirudhan, T.S., 2003. Adsorption Behaviour of Basic Dyes on the Humic Acid Immobilized Pillared Clay. *Water, Air, & Soil Pollution* 150, 193.
- Walker, G.M., Weatherley, L.R., 1999. Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Journal* 75, 201.
- Walker, J., Colwell, R., 1974. Microbial degradation of model petroleum at low temperatures. *Microbial Ecology* 1, 63.
- Wallace, S., Kadlec, R., 2005. BTEX degradation in a cold-climate wetland system. *Water Science And Technology* 51, 165-171.
- Wallis, D.A.a.B., E.E., 1982. Biological regeneration of GAC. *AIChE Symp. Ser.* 219, 64-70.
- Wang, L., Govind, R., Dobbs, R.A., 1993. Sorption of toxic organic compounds on wastewater solids: mechanism and modeling. *Environmental Science & Technology* 27, 152.

- Wania, F., Mackay, D., 1995. A global distribution model for persistent organic chemicals. *Science of The Total Environment* 160-161, 211.
- Water Framework Directive 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities*, p. 1–72.
- Weber, W.J.J., J.C. Morris, 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31-60.
- Weber, W.J.M.P.a.G.L.M., 1978. Biological growth on activated carbon: an investigation by scanning electron microscopy. *Env. Sci. Tech.* 12, 817–819.
- WHO, 2004. *Guidelines for Drinking water Quality*. Genève.
- WHO, 2006. *Guidelines for Drinking water Quality*. World Health Organization Press, Switzerland.
- Wibowo, N., Setyadi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., Ismadji, S., 2007. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 146, 237-242.
- Wicke, D., Böckelmann, U., Reemtsma, T., 2007. Experimental and modeling approach to study sorption of dissolved hydrophobic organic contaminants to microbial biofilms. *Water Research* 41, 2202.
- Williams, P.T., 1990. Sampling and Analysis of Polycyclic Aromatic-Compounds from Combustions Systems - a Review. *Journal of the Institute of Energy* 63, 22-30.
- Wu, J.Q., Nofziger, D.L., 1999. Incorporating temperature effects on pesticide degradation into a management model. *Journal Of Environmental Quality* 28, 92-100.
- Xiaojian, Z., Zhansheng, W., Xiasheng, G., 1991. Simple combination of biodegradation and carbon adsorption--the mechanism of the biological activated carbon process. *Water Research* 25, 165.
- Yaghaei, S., Rashidkhani, A., 2005. Estimating volatile organic compound emissions from wastewater circulating aeration tanks. *Scientia Iranica*, 12, 300-305.
- Yeom, S.H., Daugulis, A.J., 2001a. Benzene degradation in a two-phase partitioning bioreactor by *Alcaligenes xylosoxidans* Y234. *Process Biochemistry* 36, 765-772.
- Yeom, S.H., Daugulis, A.J., 2001b. A two-phase partitioning bioreactor system for treating benzene-contaminated soil. *Biotechnology Letters* 23, 467-473.
- Zhao, X., Hickey, R.F., C. Voice, T., 1999. Long-term evaluation of adsorption capacity in a biological activated carbon fluidized bed reactor system. *Water Research* 33, 2983.
- Zimmerman, J.R., Ghosh, U., Millward, R.N., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2004. Addition of Carbon Sorbents to Reduce PCB and PAH Bioavailability in Marine Sediments: Physicochemical Tests. *Environmental Science & Technology* 38, 5458.
- Zylstra, G.J., Wang, X.P., Kim, E.B., Didolkar, V.A., 1994. Cloning And Analysis Of The Genes For Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation. *Recombinant Dna Technology* 11, 386-398.
- Zytner, R.G., 1994. Sorption Of Benzene, Toluene, Ethylbenzene And Xylenes To Various Media. *Journal Of Hazardous Materials* 38, 13-126.

Chapitre VII : Annexes

VII.1 Annexe1: Généralités sur les substances prioritaires étudiées

VII.1.1 Les BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène et p-Xylène

VII.1.1.1 Définition et caractéristiques générales

Les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) sont des composés organiques mono-aromatiques volatiles qui ont des propriétés toxiques. Une exposition prolongée aux BTEX à fortes concentrations peut résulter en des lésions neurobiologiques, respiratoires ou génétiques. En raison de l'étendue des applications dans lesquelles ils ont été utilisés dans le passé, l'usage des BTEX a persisté malgré leurs propriétés toxiques. Les BTEX sont présents en grande quantité (18%) dans les essences et les produits pétroliers et sont utilisés intensivement (mégatonnes par an) comme solvants et réactifs dans de nombreux secteurs industriels et procédés de fabrication. L'analyse des BTEX est devenue nécessaire pour le contrôle qualité des solvants et des réactifs ainsi que dans le domaine environnemental pour leur quantification dans les eaux et les sols contaminés (Ineris, 2005). Leur dégradation est généralement limitée dans les systèmes aérobies car leur volatilisation est rapide. Comme molécule type du groupe des BTEX, le toluène a été choisi pour mener cette étude.

Le toluène ($C_6H_5CH_3$), également appelé méthylbenzène ou phénylméthane est un composé de la famille des hydrocarbures aromatiques issus des matières fossiles. Il se présente sous la forme d'un liquide volatil et fait donc partie de la famille des composés organiques volatils (COV). Il a une solubilité dans l'eau de 579 mg.L^{-1} . Sa forme simple en fait une des molécules de base de la chimie et de la pétrochimie.

VII.1.1.2 Réglementation

Le toluène est considéré comme un produit facilement inflammable, nocif et irritant (Arrêté relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété jusqu'à la directive 2004/73/CE de la commission du 29 avril 2004 portant la 29ème adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE).

Les rejets de toluène sont règlementés par l'arrêté du 2 février 1998. Le toluène est considéré comme une substance toxique, bioaccumulable et nocive pour l'environnement. La valeur limite mensuelle de concentration de ses rejets ne doit pas dépasser 4 mg/l si le flux de rejet dépasse 10 g/j . Selon l'arrêté du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses, la norme de qualité des eaux a été définie pour le toluène à $74 \mu\text{g/l}$.

Selon la 3^{ème} édition de la Directive de la qualité pour l'eau de boisson (2004) de l'Organisation Mondiale de la Santé, la teneur limite en toluène pour les eaux de consommation est 700µg/l (WHO, 2004). Pour la qualité de l'air, la concentration en toluène maximale recommandée vis-à-vis de la santé humaine est de 0,26mg/m³ en moyenne hebdomadaire.

VII.1.1.3 Rejets et présence dans l'environnement

Dans les milieux aqueux, le toluène semble être facilement dégradable (Price et al., 1974). Les concentrations ubiquitaires que l'on peut trouver sont de 0,2µg/m³ dans l'air. Selon l'European Chemicals Bureau (2003) et diverses entreprises pétrolières, les émissions se répartissent selon les pourcentages suivant : 65% pour le trafic routier, 34% dans les solvants et 2% dans les rejets de production et de transformation. Les émissions de toluène ont avant tout lieu vers l'atmosphère. Mais une partie de ces émissions constitue néanmoins une source très importante des rejets indirects de toluène vers les milieux aqueux.

VII.1.2 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)

VII.1.2.1 Définition et caractéristiques générales

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des composés organiques constitués de plusieurs cycles aromatiques (2 à 10) non substitués et condensés (Figure VII.1). Ce sont des molécules planes dont la structure se rapproche de celle en feuillet du graphite pour les hauts poids moléculaires. La condensation de plusieurs cycles benzéniques implique qu'il existe une liaison commune entre chaque cycle et que le rapport H/C diminue avec le poids moléculaire. Les HAPs sont donc des molécules neutres et très réduites.

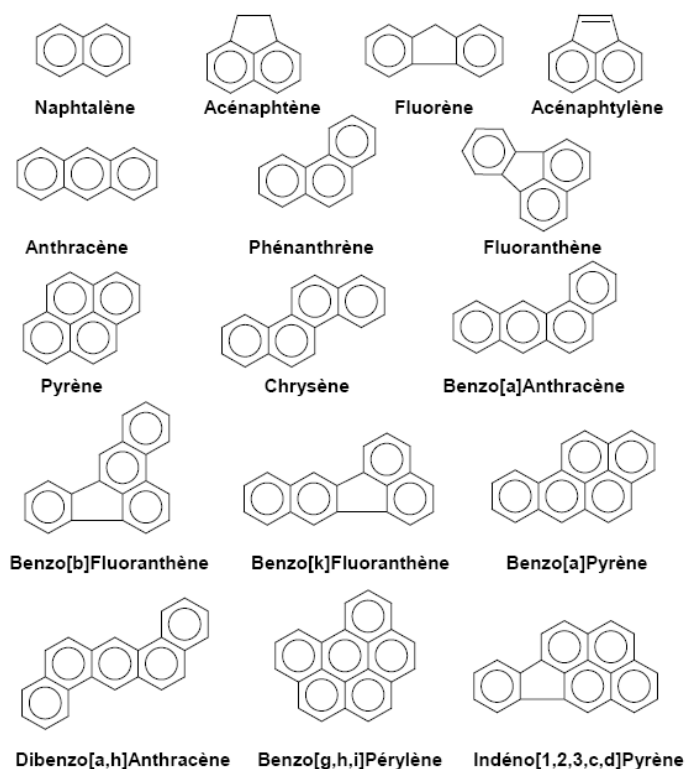


Figure VII.1 : Structure des principaux HAPs ciblés par la réglementation

Cette famille comprend notamment : Naphthalène, Acénaphthylène, Acénaphène, Anthracène, Phénanthrène, Fluoranthène, Benzo(a)pyrène. Les HAPs sont synthétisés lors de la formation des énergies fossiles (pétrole, charbon) ou bien lors de la combustion incomplète de matières organiques (chauffage au fuel, feux de forêts, etc.). Les HAPs sont principalement utilisés comme biocides dans le goudron, la créosote et d'autres produits dérivés de combustibles fossiles pour protéger et préserver le matériau. Ils sont également présents dans des huiles de dilution utilisées pour la production de pneumatiques.

A l'exception du naphthalène, les HAPs sont des composés peu solubles dans l'eau et peu volatiles. Les HAPs se présentent à l'état pur sous forme de solide ou de liquide plus ou moins visqueux. Les HAPs sont des molécules neutres, très réduites et hydrophobes.

Comme molécule type du groupe des HAPs, le naphthalène a été choisi pour cette étude. Le naphthalène ou naphthaline ou camphre de goudron est un hydrocarbure aromatique à deux cycles, de formule $C_{10}H_8$. Son odeur caractéristique est perçue par l'odorat humain à partir de (0,04ppm) [Verschueren K. (1996)]. Il a été couramment utilisé comme antimites. On a constaté par le suivi des maladies des travailleurs de l'industrie chimique qu'il pouvait être cancérigène. Aujourd'hui, 60 % du naphthalène produit est vendu comme produit chimique intermédiaire dans la fabrication d'anhydride

phtalique, selon l'INERIS. Cet anhydride phtalique sert à synthétiser les phtalates et divers agents plastifiants, résines, teintures, insecticides ou répulsifs, etc.

VII.1.2.2 Réglementation

Plusieurs textes réglementaires européens concernent les HAPs, directement ou indirectement, mais pas le naphthalène en particulier. L'arrêté national du 2 février 1998 impose une valeur limite de 1,5 mg/L en moyenne mensuelle dans les rejets dont le flux dépasse 1g/j. La directive 2001/59/CE rapporte une révision de la classification du naphthalène. Il est classifié comme nocif, par voie orale, dangereux pour l'environnement, très toxique pour les organismes aquatiques et pouvant causer des effets adverses à long terme sur l'environnement aquatique. (Randerath *et al.*, 1999).

VII.1.2.3 Rejets et présence dans l'environnement

Les rejets de naphthalène dans l'environnement ont lieu à plus de 90% vers l'atmosphère (Donohue and Moilanen, 2003). Environ 5% ont lieu vers l'eau et à peu près 2,7% vers les sols. Les principales sources de naphthalène dans l'environnement sont la combustion du bois et des combustibles fossiles et la sublimation du naphthalène utilisé dans les antimites (Jouanneau *et al.*, 1999). Des quantités plus faibles parviennent dans les eaux à cause des effluents des procédés de production et de distillation du goudron, de houille et moins de 1% des rejets proviennent des pertes lors de la production de naphthalène.

Le naphthalène est aussi contenu dans certaines boues industrielles. Le naphthalène présent dans les eaux usées urbaines est significativement abattu par les stations d'épuration, et modérément retenu dans les boues (25%). La teneur moyenne des boues de 40 stations d'épuration était de 11mg/kg de matière sèche (Wild et al., 1990 ; Feix et al 1995).

VII.2 Annexe 2 : Généralités sur l'adsorption sur Charbon actif

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide ou un gaz se fixent à la surface d'un solide au niveau d'un site actif (Snoeyink and Summers, 1999). Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules de gaz ou de liquide.

Le phénomène d'adsorption provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées :

- Les premières sont des forces électrostatiques dites de van der Waals (10 à 100 kJ.mol^{-1}). A l'origine d'un grand nombre de phénomènes d'adsorption, elles ont une action rapide et non sélective, n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Le processus est réversible, l'équilibre des forces variant en fonction de la surface, de la porosité du solide et de la température. L'adsorption est dite adsorption physique, elle est contrôlée par la diffusion des molécules. Elle atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz ou de liquide.
- Les deuxièmes mettent en cause des interactions chimiques (100 à 1000 kJ.mol^{-1}) entre la molécule à adsorber et l'adsorbant. Dans ce cas, l'adsorption est un processus sélectif, produisant une modification des molécules adsorbées et généralement irréversible.

La séquestration est un phénomène lié à l'adsorption, au cours duquel une substance hydrophobe subit une adsorption irréversible. La désorption étant très difficile, le composé est insensible à la biodégradation et/ou l'extraction chimique.

Au cours de cet étude qui vise à déterminer l'impact de l'ajout d'adsorbant dans un réacteur biologique, nous avons choisi d'utiliser du charbon actif en grain, de part ses fortes capacités d'adsorption et sa séparation possible avec le surnageant du bioréacteur.

VII.2.1 Un adsorbant couramment utilisé: le charbon actif en grain (CAG)

Nous ne nous sommes intéressés dans cette étude qu'à un type d'adsorbant, le charbon actif en grain, défini comme un charbon actif dont le diamètre est supérieur à $0,1 \text{ mm}$. Néanmoins d'autres adsorbants peuvent être utilisés : les charbons actifs en poudre (diamètre inférieur à $0,074 \text{ mm}$) ou en

tissus, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées, les adsorbants à base de polymères, etc. L'origine de l'utilisation des substances carbonées pour la purification de l'eau remonte à l'antiquité où le charbon de bois servait déjà à éliminer les goûts désagréables et les mauvaises odeurs de l'eau de boisson. Le charbon actif, utilisé sous la forme de grains (CAG), est aujourd'hui si on ne considère pas l'osmose inverse, la meilleure technique disponible pour l'élimination de la micropollution organique. Les cibles de choix seront les pesticides et tous les produits apparentés, les hydrocarbures, ainsi que les solvants chlorés. La surface des charbons actifs étant essentiellement non polaire, ils adsorberont de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration des sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeurs, etc. Leglize et al (2006) qualifie le charbon actif de très bon adsorbant vis à vis de polluants organiques (HAPs, tel que le phénanthrène) de part ses fortes capacités d'adsorption et sa capacité à favoriser la biodégradation du composé ciblé.

Le charbon actif appartient à la catégorie des adsorbants d'origine naturelle et regroupe une gamme étendue de substances présentant des propriétés et caractéristiques différentes (porosité, aire spécifique...). Ces propriétés vont dépendre de la matière première utilisée et du procédé de fabrication mis en œuvre. Les charbons actifs utilisés actuellement peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis de processus d'activation. Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume poreux et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuilletts aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

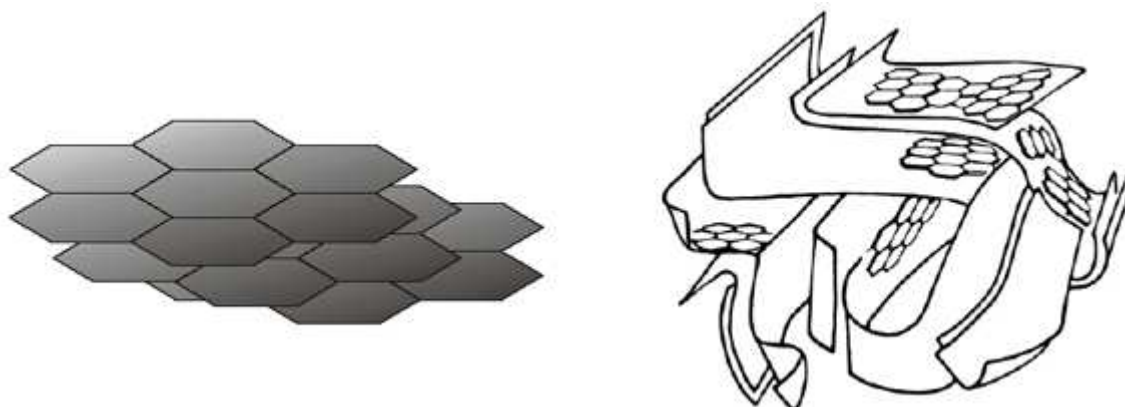


Figure VII.2 : Modèle de l'USB (à gauche) et représentation de la microstructure d'un charbon actif [Stoeckli, 1990]

VII.2.2 Caractéristiques du charbon actif en grain

Propriétés physiques

La structure physique du charbon actif se rapproche de celle du graphite et plus exactement de celle des charbons micro cristallins. De par son activation, le charbon actif va développer une surface interne importante, propice à l'adsorption des molécules. Les principales grandeurs caractéristiques d'un CAG sont son aire massique (ou surface spécifique) et sa porosité caractérisée par le diamètre des pores et le volume poreux (Tableau VII-1, d'après l'IUPAC, 1972).

Tableau VII-1 : Diamètre des pores en fonction de leur type

	Diamètre en Å°	Volume poreux (cm ³ /g)	Aire massique (m ² /g)
Macro pores	>500	0,20 – 0,80	0,5 – 2
Méso pores	20-500	0,02	20 – 70
Micro pores primaires et secondaires	8 – 20 <8	0,1	600 - 1900

Les macropores et les mésopores sont le passage obligé pour atteindre la micro porosité. De ce fait, lorsqu'ils sont obstrués, la capacité d'adsorption décroît. Ce sont donc surtout les micropores qui sont à l'origine de la surface développée et donc de l'adsorption des micropolluants. Ils représentent plus de 90% de l'aire massique. La distribution poreuse d'un charbon va régir l'adsorption des molécules conformément à leurs dimensions.

La nature du matériau et le type de procédé utilisé lors de la fabrication du charbon jouent un rôle important sur la structure poreuse de celui-ci. La coque de noix de coco permet de fabriquer des charbons essentiellement microporeux, alors que le bois est surtout destiné aux charbons méso et macroporeux. Aussi, le procédé physique ne donne que peu de macropores et le choix de la porosité d'un charbon se fera selon la taille des molécules que l'on veut piéger et le degré de rétention recherché (facilité ou non à désorber les composés). L'affinité du charbon actif à adsorber, c'est-à-dire l'énergie d'adsorption, est liée à la taille des pores qui est affectée par la quantité de charbon de bois calcinée. (Figure VII.3).

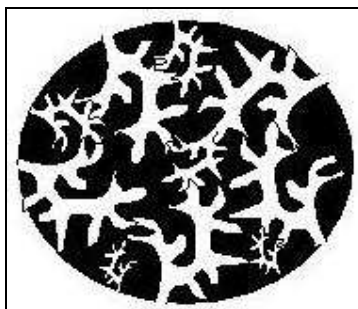


Figure VII.3 : Vue schématique d'un grain de charbon actif illustrant le réseau de pores et la surface interne développée

En général, la performance d'un charbon actif (en grains ou en poudre) augmente avec la diminution de la taille des particules. La granulométrie est un facteur jouant sur la cinétique d'adsorption. Ainsi, l'équilibre est atteint plus rapidement avec des grains de plus petite taille car les limitations diffusionnelles internes et externes sont plus faibles. Pour le diméthylphénol, l'équilibre d'adsorption est atteint en 30 min et 13 h sur du charbon actif dont la taille est de 0,044 mm et 0,6 mm. (Randtke et al., 1983). Cependant, pour les charbons en grain, une taille excessivement petite augmente les pertes de charge au sein du filtre et peut, en outre, également poser des problèmes lors de sa régénération. Une masse volumique élevée indique de plus grands volumes activés et normalement une meilleure qualité de charbon actif. Les charbons actifs à base de bois sont moins denses que ceux à base de coques de noix de coco. Ils sont donc utilisés en priorité dans les applications qui requièrent une relative légèreté, comme dans le cas d'un charbon actif mis en suspension dans un réacteur.

Quelques caractéristiques classiques de charbon couramment employés sont compilées dans le tableau suivant :

Tableau VII-2: Caractéristiques de quelques charbons actifs commerciaux

Matériau de départ	Houille	Tourbe	Noix de coco	Bois	Rayonne
Activation	Vapeur	Vapeur	H ₃ PO ₄		/
Surface spécifique m ² /g	1490	1430	1030		1500
Fonctions de surface basiques meq/g	0,60	1,29	1,39		0,00
Fonctions de surface acides meq/g	1,07	0,62	2,33		0,00
Volume poreux cm ³ /g	0,73	0,62	0,42		0,59
Friabilité	+	+	+++	++	-

Etat chimique de la surface adsorbante et nature des adsorbats

Les propriétés adsorbantes des charbons actifs sont non seulement dues à leur structure physique, mais aussi aux propriétés chimiques de la surface. La présence d'hétéro atomes à la surface du charbon (oxygène, azote...) va créer des groupements fonctionnels (acides ou basiques) pendant l'étape d'activation. La présence de ces groupements et des autres impuretés (métaux, alcalins et alcalino-terreux) dépend de l'origine de la matière première et de l'étape d'activation. Une activation chimique permet, par exemple, d'augmenter considérablement le nombre de fonctions de surface à caractère acide. Le rôle des fonctions de surface intervient dans le caractère hydrophile du charbon.

Dans le cas de molécules non dissociées, l'adsorption est surtout dépendante de la structure carbonée poreuse, alors que dans le cas des molécules ionisées l'adsorption dépend également des fonctions de surface. Les oxydes favorisent l'adsorption de molécules organiques ou minérales ionisées par des interactions dipôle - dipôle ou ion - dipôle. L'adsorption de composés polaires est favorisée par la présence de groupes carboxyles et/ou hydroxyles.

Les groupes fonctionnels, spécialement les fonctions contenant de l'oxygène et les électrons délocalisés dans la structure graphite déterminent le comportement chimique de la surface du charbon actif. (Seredych et al., 2004) Ce sont des radicaux souvent oxygénés présents à la surface du charbon et liés à l'origine et à la méthode de fabrication du charbon actif. Ils peuvent influencer la sélectivité du matériau pour certaines molécules.

D'après Hassan et al., (2000), les groupes oxygénés à la surface du charbon actif peuvent affecter l'adsorption par des interactions dispersives/répulsives en attirant et en localisant les électrons sur la surface du charbon actif. Les groupes oxygénés à la surface du charbon actif, particulièrement les groupes carboxyliques adsorbent l'eau, créant des bulles d'eau avec des liaisons H ce qui réduit l'accessibilité et l'affinité des composés à adsorber. La capacité d'adsorption est donc diminuée. Par contre, en absence d'eau, ils peuvent améliorer la capacité d'adsorption en formant des liaisons H avec les composés.

D'après Terzyk, (2003), l'augmentation de l'acidité et l'oxydation de surface du charbon actif (mesurée par la titration Boehm) diminuent l'adsorption des phénols. Les effets de la composition chimique de surface du charbon actif diminuent avec l'augmentation de la température. Ceci est du à la fois à l'influence de la température sur l'adsorption du solvant et le changement de degré d'hydratation des molécules de soluté.

Des indices globaux (indice d'iode, tétrachlorure de carbone...) donnent une approche de ces propriétés adsorbantes mais aucun de ces indices n'est représentatif de la capacité d'adsorption

résiduelle du charbon vis-à-vis de micropolluants organiques, car il s'agit de paramètres globaux. Ils peuvent seulement donner une indication sur l'état général du charbon actif.

Les composés aromatiques sont généralement plus adsorbables que les composés aliphatiques d'une même taille moléculaire. Les composés à chaînes ramifiées sont également plus adsorbés que les composés linéaires. L'effet des groupes substituant dépend de leur emplacement (ortho, méta, para). Dans les séries d'homologues, comme les acides aliphatiques et les alkylbenzènes sulfonés, l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne linéaire rend la molécule plus hydrophobe et donc plus adsorbable.

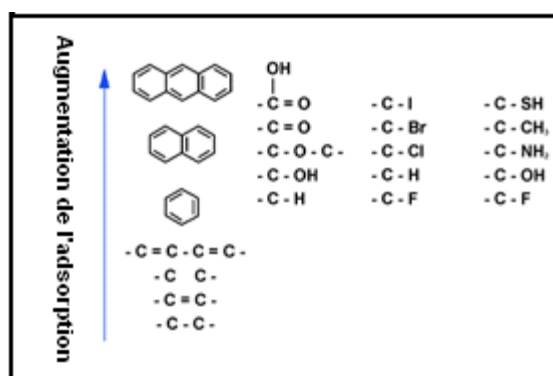


Figure VII.4: Influence de la polarité, les groupements fonctionnels et le poids sur l'adsorption. Pour un soluté donné, en supposant de la physisorption, la capacité d'adsorption est favorisée par une faible solubilité, un faible volume molaire et une bonne adéquation entre la taille des pores et la taille des molécules (énergie d'interaction)

Les conditions opératoires

Brasquet (1998) a mené une étude sur l'influence du pH sur l'adsorption de phénol sur des charbons actifs en grains. Une meilleure adsorption a été observée pour un pH acide compris entre 3 et 6. Deux phénomènes expliquent ce résultat : une augmentation de la quantité d'espèces neutres et la modification de la charge de surface du charbon actif. Aux pH basiques, la surface des charbons actifs est chargée négativement et une répulsion se produit entre cette surface négative et les solutés dissociés sous forme d'ions.

Une augmentation de la température de la solution à adsorber conduit à une diminution de la capacité d'adsorption. Ceci peut s'expliquer par le caractère exothermique de l'adsorption.

L'oxygène présent dans le fluide est rapidement chimisorbé à la surface des atomes de carbone localisés sur les sites actifs. La présence d'oxygène dans le milieu peut provoquer la formation de polymères à la surface du charbon activé dans le cas des composés organiques cycliques. Cependant,

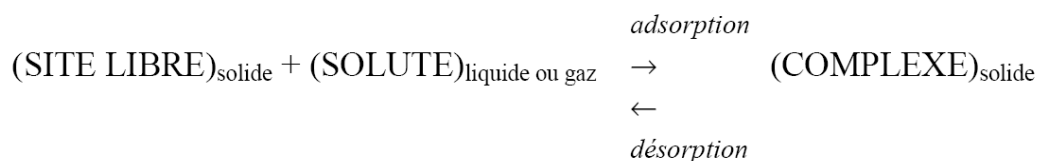
aucune polymérisation n'a été observée pour les composés aliphatiques (Abu Zeid et al., 1995, Radisav et al., 1991).

Grâce à une analyse spectroscopique du carbone extrait, Vanderloop (1991) montre la présence de phénol et de polymères de la forme $C_6nH_{4n+2}O_n$ ($n=2-7$) et donc la formation de dimères, trimères et tétramères du o-crésol. L'oxygène moléculaire peut directement réagir avec le phénol et les ions phénolates pour former des radicaux phénoxyles par exemple (Waters, 1961 ; Shibaeva et al., 1969). Les espèces ionisées des composés phénoliques montrent une plus grande susceptibilité à se polymériser à la surface des charbons actifs en grain.

Pour choisir un charbon par rapport à un micropolluant déterminé, on se basera sur les isothermes d'adsorption et la cinétique développées plus loin.

VII.2.3 Modélisation de l'adsorption

La sorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre entre une réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption, qui peut être schématisé par :



Par suite, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K_0) et par des constantes de vitesse d'adsorption (k_{ads} ou k_1) et de désorption ($k_{\text{dés}}$ ou k_{-1}).

Le développement théorique qui suit ne s'applique que pour un composé dissous dans une eau exempte de toute autre substance minérale ou organique, ce qui est bien entendu assez loin de la réalité du traitement des eaux. Il permet toutefois de mettre en évidence les principaux phénomènes physiques que sont les équilibres et la cinétique de l'adsorption.

Le mécanisme de transfert d'un soluté de la phase aqueuse vers un support poreux est généralement décomposé en quatre étapes:

- Transfert dans la solution : le transfert du cœur du fluide vers la couche limite liquide entourant le matériau poreux.
- Diffusion de film externe : la diffusion de la molécule à travers cette couche limite pour atteindre la surface de l'adsorbant.

- Diffusion intraparticulaire : la diffusion au cœur de la porosité, soit par un mécanisme de diffusion poreuse, soit par un mécanisme de diffusion superficielle.
- Réaction de surface : l'adsorption sur le site actif qui est considérée comme une étape instantanée.

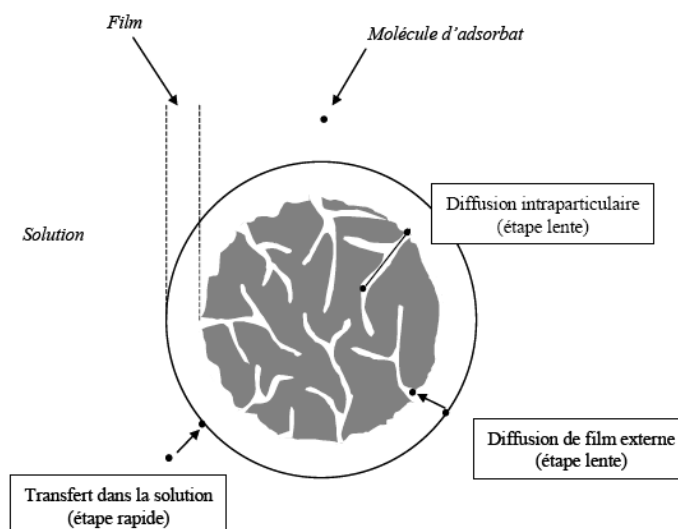


Figure VII.5 : Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif (d'après Knappe et Snoeyink, 1995)

Isothermes d'adsorption

La capacité maximale d'adsorption est une relation d'équilibre entre la concentration dans la phase liquide C_e et la quantité adsorbée q_e . Cette valeur conditionne la masse minimale théorique d'adsorbant à mettre en jeu pour éliminer une pollution avec une concentration maximale admissible à la sortie du traitement.

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, q_e , en mol.kg^{-1} ou kg.kg^{-1} ou unités dérivés) à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e , en mol.L^{-1} ou kg.kg^{-1} ou unités dérivées). La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante.

$$q_e = (V) \cdot (C_0 - C_e) / m + q_0$$

V : volume de solution,

m : masse de solide adsorbant,

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse,

q_0 : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nul ou négligeable).

La description de l'équilibre d'adsorption est fondamentale pour caractériser un couple adsorbant/adsorbant solide. Ci-dessous on rappelle les isothermes d'adsorption les plus utilisées pour l'adsorption de composés organiques sur du charbon actif.

L'équation de Langmuir est basée sur une adsorption monocouche sur une surface d'adsorption homogène (Langmuir, 1908):

$$Q_e = b Q_m C_e / (1 + b C_e)$$

Q_m est la capacité maximale d'adsorption (tous les sites sont occupés) et b , constante de Langmuir, représente le rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

- L'isotherme linéaire - un cas particulier de l'isotherme de Langmuir appliqué pour des systèmes dilués lorsqu'on n'observe pas de saturation de la surface adsorbante.

$$Q_e = K C_e$$

Toujours dans le cas des systèmes dilués, l'équation empirique de Freundlich traduit une hétérogénéité de la surface et ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption (VAN BEMMELEN, 1888 ; FREUNDLICH, 1909).

$$Q_e = K C_e^n$$

La valeur de K correspond en fait à la valeur de la capacité d'adsorption lorsque la concentration à l'équilibre est de $1 \mu\text{mol/L}$ (ou $1 \mu\text{g/L}$ selon l'unité de travail). La valeur de n peut être reliée à l'hétérogénéité de la surface du matériau : plus n est élevé plus l'énergie des sites est hétérogène.

Ces modèles classiques, bien que de loin les plus utilisés, représentent plus ou moins bien les points expérimentaux. De ce fait, on trouve dans la littérature de nombreuses autres relations comportant plus de deux paramètres. La plupart de ces modèles sont rappelés ci-après :

- les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich) ;
- les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Tóth, Sips, Redlich-Peterson, Fritz-Schluender, Radke-Prausnitz, Koble-Corridan, Jossens, Kislev, Hill-de Boer, Fowler Guggenheim);
- les modèles à quatre paramètres ou plus [par exemple dans HAMDIAOUI et NAFFRECHOUX (2007b) : Weber-van Vliet, Fritz-Schluender, Baudu]
- les modèles numériques de type régression linéaire multi-paramètres (MLR) ou non linéaire
- les réseaux de neurones artificiels (ANN) (ex. : BRASQUET et LE CLOIREC, 2000).

La vitesse d'adsorption

La vitesse d'adsorption dépend des quatre étapes précédemment citées, l'une ou plusieurs d'entre elles pouvant être prépondérantes. Dans un système agité, le transfert dans la solution n'est pas considéré comme limitant. Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs (ex. : Mc KAY, 1998 ; COOK *et al.*, 2001) considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption. La désorption, quand elle a lieu significativement (K faible, $n > 1$), présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse.

Globalement, l'expression cinétique de cette réaction de sorption doit s'appuyer, comme pour tout équilibre chimique, sur la combinaison des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption proprement dite (constante de vitesse k_{ads} ou k_1) et de sa réaction inverse de désorption (k_{des} ou k^{-1}), les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre K_0 .

La vitesse de diffusion de la molécule à travers la couche limite d'épaisseur δ est définie par un coefficient de transfert de masse k_t caractérisant le film externe. ($k_t = D/\delta$ est proportionnel à la diffusion moléculaire du soluté (valeurs de l'ordre de 10^{-9} m²/s) et inversement proportionnel à l'épaisseur du film δ). De ce fait, k_t dépend des turbulences existantes autour des particules d'adsorbant car δ dépend du nombre de Reynolds.

- Le coefficient de diffusion superficielle ou de surface (Song et al.) caractérise le cheminement du composé à la surface du matériau, à l'intérieur de la porosité. Il représente le cas où la molécule se déplace à l'état adsorbé d'un site à l'autre. Les valeurs sont de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-12} m².s⁻¹.
- Le coefficient de diffusion poreuse (D_p) caractérise dans la phase liquide, à l'intérieur de la porosité, le cheminement direct de la molécule jusqu'à un site d'adsorption. La valeur de D_p dépend de la taille des pores et en phase liquide cette valeur est à rapprocher du coefficient de diffusion moléculaire.

Approche « HSDM »

Sur des bases théoriques, partant notamment de l'hypothèse que les particules d'adsorbant sont identiques, MATTEWS et WEBER (1977) ont proposé un modèle qui a reçu beaucoup d'attention ces deux dernières décennies. Ce modèle cinétique dit « Homogeneous Solide phase Diffusion Model » repose sur le fait que la réaction globale d'adsorption est cinétiquement limitée par les étapes de diffusion externe et de diffusion homogène dans l'adsorbant. D'autres auteurs l'ont appelé « Homogeneous Surface Diffusion Model » avec comme hypothèse principale que les phénomènes de diffusion intraparticulaire comporte deux composantes : la diffusion dans le liquide à l'intérieur des

pores et la diffusion sur la surface des pores qui est déterminante pour les composés fortement adsorbables (HAND *et al.*, 1983). HAND (1982) a démontré, en s'appuyant notamment sur la loi de Fick et en utilisant des algorithmes numériques, que la loi cinétique suivante était appliquée quel que soit le réacteur :Ce modèle est parfois utilisé pour exploiter les résultats obtenus en système « batch » (ex. : McKAY, 1998, COOK *et al.*, 2001), mais il est surtout utilisé pour modéliser les systèmes fonctionnant en continu de type CAP/membrane (ex. : LI *et al.*, 2002 et 2003a ; CHANG *et al.*, 2005) ou en filtration sur charbon actif en grains (ex. : LO et ALOK, 1996 ; BAUP *et al.*, 2000 ; SCHIDEMAN *et al.*, 2006 et 2007).

VII.3 Annexe 3 : Validation du modèle de transfert Gaz-Liquide au sein du SBR

KINETICS AND REMOVAL OF VOCs IN THE EXPERIMENTAL SYSTEM

Main operational conditions of the abiotic tests carried out are shown in table VII.3:

Table VII-3: Operational conditions of abiotic tests

	ABIOTIC TEST 1	ABIOTIC TEST 2
	STIRRING	STIRRING + BUBBLE AERATION
Cycle time (h)		6
Media		Demineralized water
Feed solution		BTEX + NAP + ACY+ ACE + SELS + MetOH + EtOH + Acetate
Agitation (rpm)		430
Aeration (Nl/h)	0	22
Reactor Volume (l)		2,5

In figure VII.6, it is shown in a log scale chart the dynamic kinetic profile of BTEX and NAP concentration

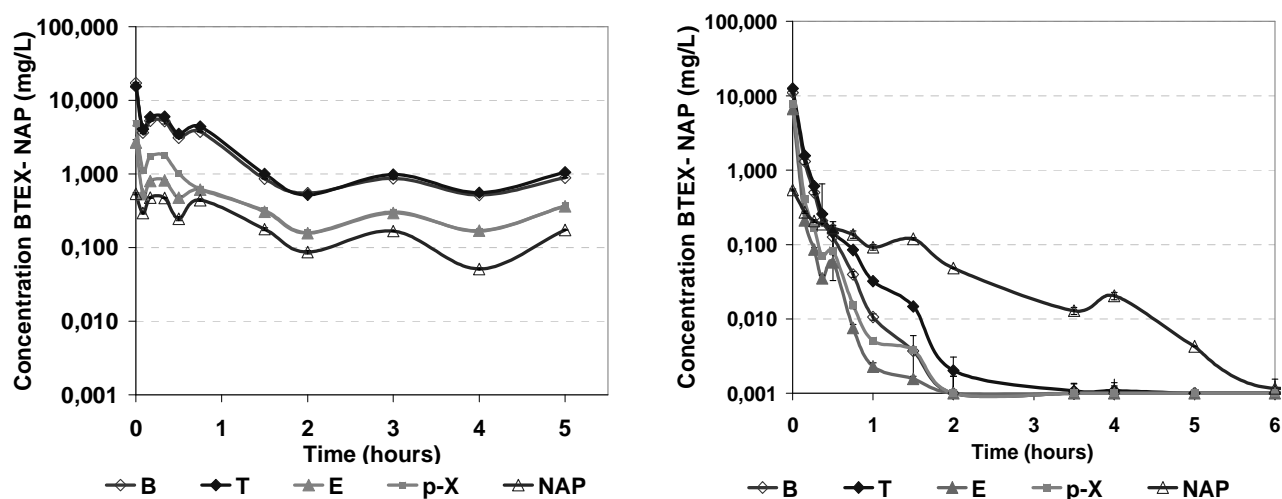


Figure VII.6(a): Abiotic test 1 (surface aeration) (b): Abiotic test 2 (surface and bubble aeration)

As described, first order kinetic could be fitted to experimental data in order to obtain experimental constant rate values. It could be also calculated the removal percentage of each molecule under respective conditions of each test. Removal percentage is calculated based on measured data.

Table VII-4: Kinetic and removal percentage of target molecules correspondent to each test

COMPOUND	TEST 1	TEST 2	TEST 1	TEST 2
	SURFACE AERATION	SURFACE + BUBBLE AERATION	SURFACE AERATION	SURFACE + BUBBLE AERATION
	$k_{\text{air}} \text{ (min}^{-1}) \text{ (R}^2\text{)}$	$k_{\text{vol}} \text{ (min}^{-1}) \text{ (R}^2\text{)}$	% Removal	% Removal
Benzene	0,0229	0,0748	0,96975	0,99998
	0,8400	0,933		
Toluene	0,0232	0,0616	0,96403	0,99996
	0,8814	0,8978		
Ethylbenzene	0,018	0,0658	0,93623	0,99998
	0,8153	0,8085		
p-Xylene	0,023	0,0648	0,96577	0,99997
	0,8660	0,8479		
Naphtalene	0,0127	0,0153	0,90435	0,99213
	0,7089	0,9281		
Acenaphthylene	0,0175	0,0148	0,97563	0,99986
	0,6655	0,819		
Acenaphthene	0,0175	0,0116	0,97563	0,99979
	0,6655	0,7228		

Results show, as expected that:

- Both rate and removal of BTEX are higher for a combination of surface and bubble aeration than for only surface aeration. For PAHs, whilst the removal percentage is also superior, the kinetic constants remain almost the same for both tests.
- Total removal is not arisen when only surface aeration is present. The percentage found for all compounds lies between 96-97% remaining almost constant for all compounds. These results are according to the value found by Paul V and al. (1984), for their experiences in a lab-scale aerated tank indeed for high values of rO_2 (400g/m³). Furthermore, they found that there was no relative change in the removals of compounds of differing volatility across the range of values of rO_2 tested.
- A linear tendency (rO_2 values) verifies that the first order kinetic is acceptably well adapted.

RELATION BETWEEN KINETIC RATE CONSTANTS AND PHYSICAL PROPERTIES

Volatilization rate of solutes is in general controlled by two opposing factors, namely, the tendency to escape into the air phase against the tendency to stay in water solution. Thus, the measured rate is the net result of these two factors.

Three fundamental solute parameters, *i.e.*, Henry's law constant (H), molecular weight (M), and the molar volume at the normal boiling temperature are frequently used to correlate with the volatilization rate. Generally, low molecular weight and high vapour pressure enhance solute volatilization.

Main solute properties are presented in table VII-5:

Table VII-5: Physico-chemical properties of target molecules

N°	Compound	Formule	Molecular Weight	Water solubility mg l ⁻¹ (25°C)	(log K _{ow})	Boiling Temperature °C	Density 20°C	Difusivity (cm ² /s)	Henry's Constant atm.m ³ /mol (25°C)
1	Benzene (B)	C ₆ H ₆	78	1789.00	2.13	80,1	0,879	9,80E-06	5,57E-03
2	Toluene (T)	C ₇ H ₈	92	579.00	2.65	110,6	0,867	8,60E-06	6,64E-03
3	Ethylbenzene (E)	C ₈ H ₁₀	106	[160-208]	3.15	136,2	0,867	7,80E-06	7,90E-03
4	p-xylene (p-X)	C ₆ H ₄ -(CH ₃) ₂	106	[156-198]	3.15	138,3	0,861	8,44E-06	7,20E-03
5	Naphthalene (NAP)	C ₁₀ H ₈	128	30.00	3.37	217,9	1,162	7,20E-06	1,23E-03
6	Acenaphthylene (ACY)	C ₁₂ H ₈	152	16.10	4.07	270	-	-	-
7	Acenaphthene (Wallace and Kadlec)	C ₁₂ H ₁₀	154	3.47	4.33	279	1,225	7,69E-06	1,45E-04

On the graph VII.7(a), k-values related to the abiotic test in where agitation and bubble aeration are present are related to the boiling temperatures. The k-values show as for BTEX, the kinetic of volatilization is faster than for PAHs. Furthermore, the kinetic constants follow the inverse tendency as the boiling temperature. The higher the boiling point, the lower the volatilization constant is for both BTEX and PAHs.

On figure VII.7(b), k-values correspondent to the test where only stirring is present in the tank are related, in this case, to the diffusivity of each molecule in water. The rate of surface transfer of volatile molecules from liquid to gas increases when increasing the value of diffusivity. It is logical since k_{stir} could be considered as a gas-liquid transfer overall coefficient which, considering the Fick's law, will be related to the diffusivity in the media. Moreover, the difference between the k-value of VOCs and PAHs are not as high as in the case of aeration by both agitation and bubble aeration (Fig. VII.7(a)).

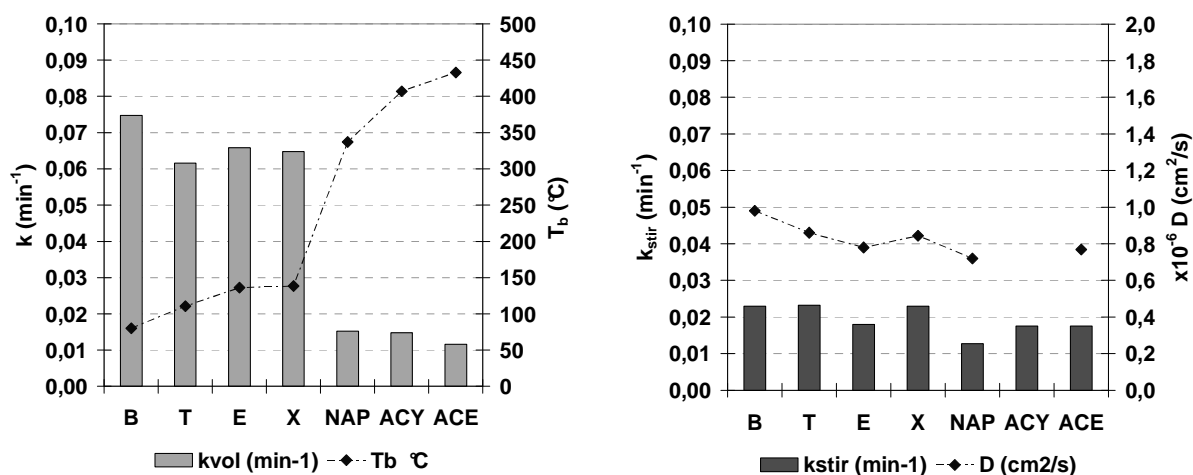


Figure VII.7(a) Relation between k_{vol} and the boiling temperature of the compound (b) Relation between k_{stir} and the diffusivity of the compound in water

To transfer the laboratory data to the field system, the reference substance concept could be introduced. This concept assumes that the ratio of the volatilization rate constant of an organic solute to that of a reference substance is independent of system conditions in water:

$$k_{Org} = F \cdot k_{Ref}$$

where k_{Org} is the volatilization rate constant of an organic compound, k_{Ref} is the volatilization rate constant for a reference substance, and F is a reference substance parameter, which is assumed to be independent of environmental conditions within the water phase. It is found in literature (Lee et al., 2004) that for BTEX, the F values are essentially constant irrespective of the presence of other chemicals (including organic compounds, surfactants, and salinity) and of the variation in temperature.

The reference substance approach is based on the assumption that the effects of environmental conditions on the volatilization rates of different solutes are the same, namely, the ratio F depends only on the solute properties. However, this assumption may be appropriate only when the interaction between solute properties and environmental settings is small.

The ratio F obtained in this work is presented considering each BTEX as reference compound. Fig VII.7 (a) and (b) show the F -value for each compound (1 (Benzene) to 7 (Acenaphthene)) in conditions of both only stirring (test 1) and surface and bubble aeration (test 2). The relation between the ratio F and the solute properties is also illustrated in Fig.VII.8 for the variation of properties correspondent to these compounds.

For water-stirring effect, the volatilization rates of high- H solutes are indeed larger than that of low- H solutes. Moreover, for high- H compounds, the volatilization rates are inversely proportional to the

molecular weigh, M . In Fig.VII.8, it is represented for each molecule (1 (Benzene) to 7 (Acenaphthene)) the theoretical values of F depending on its correspondent molecular weigh:

$$F_{th} = 4,74M^{-0,36} \quad \text{Eq. VII-1}$$

In this work, it could be seen that experimental F -values for BTEX (1 to 4) are near to F_{th} in both tests, surface and bubble aeration (Fig. VII.8(a)) and stirring (Fig. VII.8(b)). Hence, comparing with experimental data, Eq. VII-1 provides well acceptable values of F for BTEX.

However, when comparing both tests, results are different for BTEX and slight PAHs. For test 2 where there is not only surface but also bubble aeration, kinetic constants of BTEX increased three times comparing to test 1 where transfer is due to only stirring. For PAHs, the k -value remains almost constant for the two tests. It makes that for the test of volatilization (agitation + bubble aeration) the value of the ratio F for PAHs is of the order 0.2 (far from F_{th} -value) whilst for the test of stirring is already 0,8 (same order as F_{th} -value).

According to the mass-transport theory, the ratio F for high-volatility compounds, where liquid phase mass-transport resistance determines the volatilization rate, should be:

$$F = \left(\frac{D_{Org}}{D_{Ref}} \right)^n \quad \text{Eq. VII-2}$$

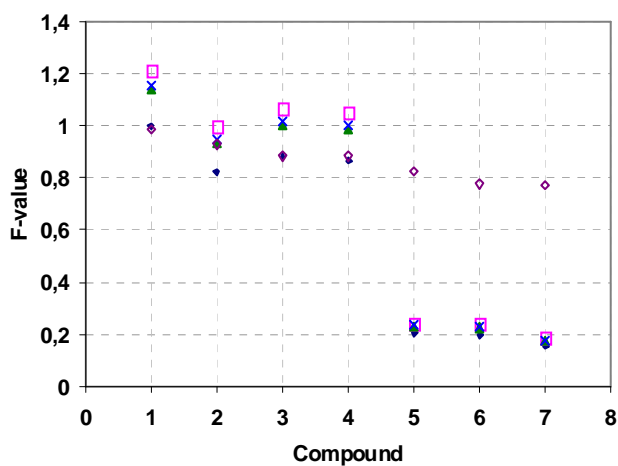
where D is the diffusion coefficient of solute in solution and n is a constant with $n = 1$ for the film theory, $n = 1/2$ for both penetration and surface renewal theory, and $n = 2/3$ for the boundary-layer theory. It is well known that the diffusion coefficient is dependent on the temperature and viscosity of the solution. Then, the reference substance concept will hold only when the effects of temperature and viscosity cancel and the ratio of two diffusion coefficients depends only on the physical properties of the solutes.

Figure A-III c represents the ratio F calculated by Eq. VII-2 where n is 1 (film theory). For all compounds (BTEX and PAHs), F -value calculated by Eq. VII-2 are near to F_{th} .

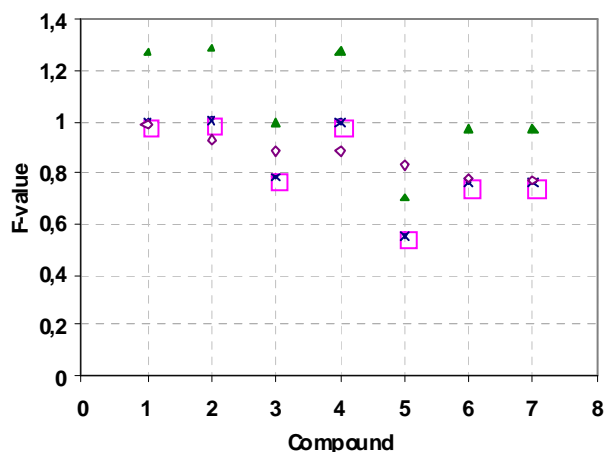
When comparing experimental F -values for the test of only stirring (Fig. VII.8(b)) with F -values determined by Eq. VII-2 (Fig. VII.8(c)), the same tendency is observed. Moreover, F -value calculated with ethylbenzene as reference compound is always higher than the F calculated with the other compounds as reference compound. It is logical considering that ethylbenzene is the compound with lower diffusivity. It is also seen that the lowest F -values in Fig VII.8(b) and (c) corresponds to ethylbenzene for BTEX and to naphthalene for PAHs whose diffusivity is also the lowest.

Results seem to indicate that not only the kinetic constant of volatile compounds transferred by surface aeration but also the ratio of kinetic constants F depend on diffusivity as main solute property.

In the other hand, for the test of volatilization (surface + bubble aeration), the ratio F seems to vary directly proportional with Henry's law constant, H for both BTEX and light PAHs. Hence, the thermodynamic property, H , could be considered as a main solute property influencing not only the volatilization kinetic constant but also the ratio of kinetic rate constants F . Experimental results are coherent with the volatilization model developed in this work. In this model, k_{bub} is directly proportional to H and contribution of k_{bub} is seen higher than k_{stir} and hence k_{vol} , the sum of both is also directly proportional to H . This dependency is also supported by the modified Knudsen theory.



◆ $K_{\text{org}}/k_{\text{ben}}$ □ $K_{\text{org}}/k_{\text{tol}}$ ▲ $k_{\text{org}}/k_{\text{eth}}$ × $k_{\text{org}}/k_{\text{xy}}l$ ◇ F_{th}



◆ $K_{\text{org}}/k_{\text{ben}}$ □ $K_{\text{org}}/k_{\text{tol}}$ ▲ $k_{\text{org}}/k_{\text{eth}}$ × $k_{\text{org}}/k_{\text{xy}}l$ ◇ F_{th}

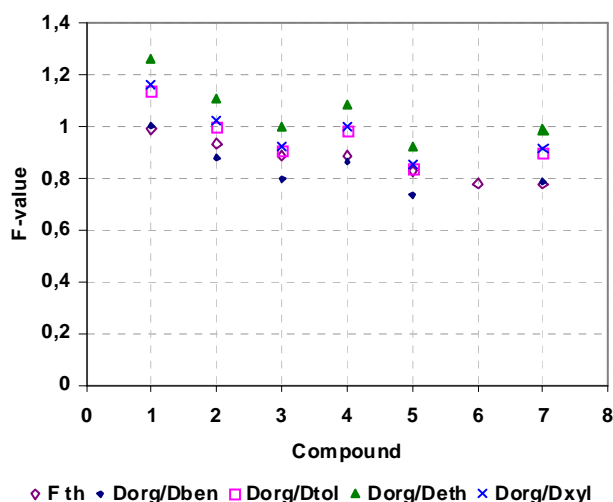


Figure VII.8(a) F-value calculated with kinetic constants of test 2 (surface + bubble aeration) ($F = k_{vol-org} / k_{vol-ref}$) (b) F-value calculated with kinetic constants of test 1 (surface aeration) ($F = k_{stir-org} / k_{stir-ref}$) (c) F-value calculated as $F = D_{org} / D_{ref}$ for: 1-Benzene, 2-Toluene, 3-Ethylbenzene, 4-p-Xylene, 5-Naphtalene, 6-Acenaphthylene, 7-Acenaphthene

However, the relationship between the volatilization rate and both S and V_b is difficult to identify. Fig. VII.9 shows the correlation between the ratio F and different solute properties (solubility, molecular weight and molar volume) under different environmental conditions (Lee et al., 2004). The data of low- S compounds are not included in Fig. VII.9 due to the high variation of the ratio F .

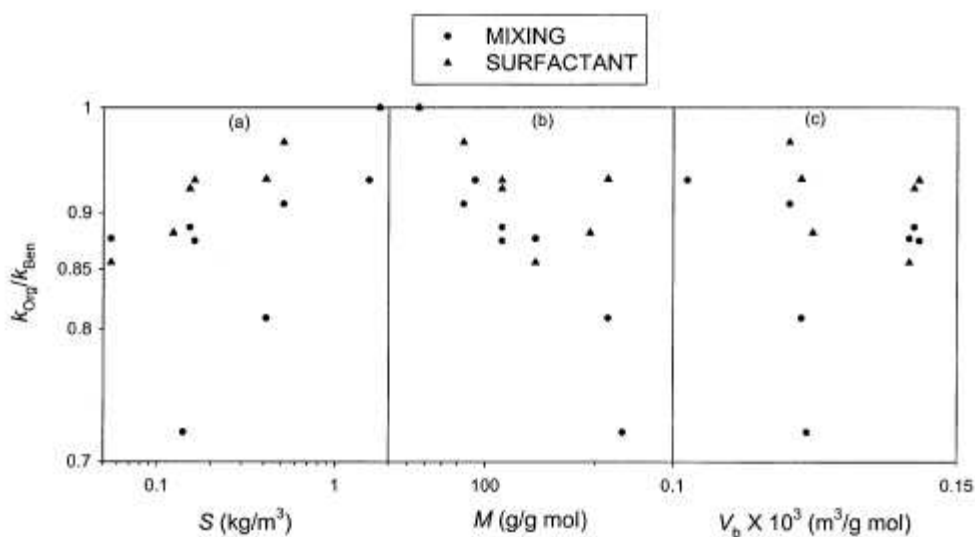


Fig. VII.9: Ratio F as a function of solute properties in a log-log scale: (a) solubility, (b) molecular weight, and (c) molar volume at normal boiling point. (C.-K. Lee et al. / Water Research 38 (2004) pg. 371)

In this study (Lee et al., 2004), it is also proposed that volatilization rates of BTEX are proportional to the S , M^{-1} ; and V_b^{-1} . Only when interaction between the solute properties and environmental conditions (such as mixing, surfactant presence or thermal effects) is weak, the reference substance concept (F) will hold. Moreover, depending on the interaction between solute properties and environmental conditions different solute properties could be the dominating factor in volatilization. Then, when selecting solute properties for assessing solute volatilization rates, it must be treated with care and no general expression could be specified.

Resuming, a study of the influence of the aeration conditions in the volatilization kinetic constants of BTEX and slight PAHs and on the ratio of the solute rate to that of a reference compound (within BTEX), F , has been carried out. Temperature has been fixed and maintained constant during both tests and the same feed and agitation speed has been also maintained constant. Hence, no thermal effects or influence of different dissolved chemicals have to be considered. Environmental conditions have been modified mainly concerning turbulence and mechanisms of liquid-gas transfer.

As already mentioned, the reference substance approach is based on the assumption that the effects of environmental conditions on the volatilization rates of different solutes are the same, namely, the ratio F depends only on the solute properties. However, this assumption may be appropriate only when the interaction between solute properties and environmental settings is small. In this work, it has been verified that the F value for BTEX remain always near to 1 under different aeration conditions, it means that effectively, all VOCs are quantitatively affected in almost a same grade by external conditions. Consequently, the ratio F is seen little influenced by the level and type of aeration, indeed kinetic constants values are rather modified. For the tested conditions, it has been verified that F depends on the solute properties (mainly H for volatilization, surface and bubble aeration, and D for stirring). Furthermore, a relation between the kinetic constant of volatilization and the boiling temperature and between the stirring kinetic constant and the diffusivity of the compound have been found.

However, the concept of the reference substance, F , is difficult to apply to the low- H compounds since the relation between the volatilization rate and the solute properties are different from that of high- H compounds. Effectively, in the opposite side, the ratio F for PAHs when the reference compound is a BTEX takes different values under different aeration conditions. It is due to that PAHs are not affected by environmental conditions in the same way as BTEX.