

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI
INSTITUT DE CHIMIE

ALI
3206

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat d'Etat
En Chimie Industrielle

EVALUATION DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DÛ AU SO₂ ET
BIOEPURATION DE GAZ CHARGES EN METHYLE ETHYLE
CETONE

OPTION
GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
ALI-KHODJA Hocine

SOUTENUE LE 12 DECEMBRE 1998

Devant le jury :

Président :	D. MESSADI	Prof.	Univ. ANNABA
Rapporteur :	B. KEBABI	M.C.	Univ. DES FRERES MENTOURI
Examineurs :	A. HELLAL	M.C.	I.N.A. ALGER
	M.M. BELLAL	M.C.	I.N.A. ALGER
	M. AFRID	M.C.	Univ. DES FRERES MENTOURI

A mes parents,
pour leur aide morale inestimable.

Remerciements,

Au terme de ce travail, je tiens à remercier tous ceux, en Algérie comme en Belgique qui ont permis la réalisation de cette thèse.

Merci à mon collègue et promoteur de thèse, le Docteur B. Kebabi. Qu'il trouve dans cette page l'expression de mes plus vifs remerciements pour ses conseils, ses encouragements, sa confiance et son exigence.

Merci aux Professeurs Naveau, Agathos et Nyns pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire au sein de l'Unité de Génie Biologique (Faculté des Sciences Agronomiques, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique) et de m'avoir prodigué de si nombreux conseils aussi encourageants que précieux.

Merci au Professeur Malchaire de l'Unité d'Hygiène et Physiologie du Travail pour m'avoir autorisé à effectuer ce travail et pour sa disponibilité à toute épreuve.

Un grand merci à Emmanuelle Hellin pour m'avoir épaulé avec patience et pour ses innombrables et enrichissantes interventions.

Merci aux membres du jury qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Merci à mes nombreux collègues et amis, qui par leur disponibilité, se sont montrés des alliés très importants.

Merci à l'AGCD pour leur prise en charge financière de deux ans dans le cadre du Cours International en Hygiène, Sécurité et Environnement en Belgique.

Merci à mon épouse pour son soutien et sa compréhension durant la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION GENERALE - CADRE DE TRAVAIL – OBJECTIFS</u>	1
<u>PARTIE A : EVALUATION DE L'IMPACT DE LA POLLUTION PAR LE SO₂ AU VOISINAGE DU COMPLEXE DES ENGRAIS AZOTES ET PHOSPHATES DE ANNABA</u>	

<u>CHAPITRE I. SIMULATION DE LA DISPERSION DE SO₂ A TOUR DE L'UNITE D'ACIDE SULFURIQUE A ANNABA ET EVALUATION DES DEPOTS DE SO₂ PAR VOIE HUMIDE ET SECHE</u>	7
--	---

I. SIMULATION DE LA DISPERSION DE SO ₂	9
1.1. INTRODUCTION	
1.2. LA MODELISATION DE LA DISPERSION	
1.3. DESCRIPTION DU SITE	
1.4. EVALUATION DE L'IMPACT DE LA POLLUTION PAR LE SO ₂ SUR LA QUALITE DE L'AIR	
1.5. RESULTATS	
1.6. CONCLUSIONS	
II. EVALUATION DES DEPOTS DE SO ₂ PAR VOIE SECHE ET PAR VOIE HUMIDE	34
II.1. INTRODUCTION	
II.2. LES PLUIES ACIDES	
II.3. DESCRIPTION DU SITE	
II.4. LE MODELE	
II.5. RESULTATS ET DISCUSSION	
II.6. CONCLUSIONS	

PARTIE B : BIOEPURATION DE GAZ CHARGES EN METHYLE ETHYLE

<u>CHAPITRE II. REVUE DE LA LITTERATURE</u>	50
I. INTRODUCTION	52

II. LE POLLUANT : LA METHYLE ETHYLE CETONE	57
II.1. DENOMINATION ET CARACTERISTIQUES	
II.2. RISQUES POUR LA SANTE HUMAINE	
II.3. APPLICATIONS INDUSTRIELLES	
II.4. NORMES DE REJET DE LA MEK DANS L'ATMOSPHERE	
II.5. CHOIX DE LA METHYLE ETHYLE CETONE	
III. ETAT DE LA QUESTION	61
III.1. CONSIDERATIONS FONDAMENTALES A PROPOS DES SYSTEMES A CELLULES IMMOBILISEES	
III.2. LES PROCEDES BIOLOGIQUES DE TRAITEMENT DES GAZ	
III.3. ORIENTATIONS DE CHOIX	
III.4. COMPARAISON DU REACTEUR DTB AVEC LES BIOTECHNOLOGIES ACTUELLES D'EPURATION	
IV. BASES THEORIQUES	83
IV.1. INTRODUCTION	
IV.2. LA THEORIE DU TRANSFERT GAZEUX	
IV.3. CARACTERISATION DYNAMIQUE DU REACTEUR	
IV.4. LA DIFFUSION DU POLLUANT DANS LE BIOFILM	
IV.5. DEGRADATION DU POLLUANT DANS LE BIOFILM	
IV.6. DISCUSSION	
<u>CHAPITRE III. MATERIEL ET METHODES</u>	103
I. MATERIEL	104
I.1. STRUCTURE GENERALE	
I.2. TYPE DE CONTACT GAZ-LIQUIDE	
I.3. L'ALIMENTATION EN GAZ COMPRIME ET EN SOLUTION NUTRITIVE	
I.4. L'APPORT EN SUBSTRAT GAZEUX	
I.5. ESTIMATION VISUELLE DU POURCENTAGE DE COLONISATION DU REACTEUR	
II. METHODES ANALYTIQUES	109
II.1. ECHANTILLONS GAZEUX	
II.2. ECHANTILLONS LIQUIDES	
III. METHODE POUR LA REALISATION DES BILANS	112
III.1. EQUATION DE BILAN DE MASSE	

III.2. METHODE DE PRELEVEMENT	
IV. ISOLEMENT ET DENOMBREMENT DES BACTERIES	114
V. DISCUSSION	115

**CHAPITRE IV. CARACTERISATION DE LA BIOMASSE
MICROBIENNE AU SEIN DU REACTEUR DTB-MEK** 120

I. INTRODUCTION	121
II. EVOLUTION DE LA COMPOSITION MICROBIOLOGIQUE DU BIOFILM	121
II.1. INOCULATION DU REACTEUR DTB	
II.2. CONDITIONS INITIALES DE FONCTIONNEMENT DU REACTEUR	
II.3. SUIVI DE LA COLONISATION DU REACTEUR PAR LE BIOFILM	
III. SUIVI DU pH	128
IV. COMPORTEMENT DU BIOFILM : CYCLE DE DETACHEMENT-RENOUVELLEMENT	131
V. DISCUSSION-CONCLUSION	135
V.1. DISCUSSION	
V.2. CONCLUSIONS	
VI. PERSPECTIVES	143

**CHAPITRE V. BIODEGRADATION DE LA MEK :
COMPORTEMENT STATIONNAIRE** 144

I. INTRODUCTION	145
II. SUIVI TEMPOREL DE L'ACTIVITE DU BIOFILM	145
III. ANALYSE DU CYCLE DE DETACHEMENT-RENOUVELLEMENT DU BIOFILM	148
III.1. INTERET DE L'ANALYSE	
III.2. ANALYSE DE L'ACTIVITE DU BIOFILM EN RAPPORT AVEC LE POURCENTAGE DE LA SURFACE COLONISEE : CAS D'UNE CHARGE DE CROISIERE DE $3,5 \text{ kg m}_l^{-1} \text{ j}^{-1}$	
III.3. ANALYSE DE L'ACTIVITE DU BIOFILM EN RAPPORT AVEC LE POURCENTAGE DE LA SURFACE COLONISEE : CAS D'UNE CHARGE DE CROISIERE DE $6,0 \text{ kg m}_l^{-1} \text{ j}^{-1}$	

IV. EFFET DU pH DU LIQUIDE NUTRITIF	160
V. EFFET D'UNE VARIATION DE CHARGE	162
V.1. VARIATION DE CHARGES (CHARGE DE CROISIERE = $4.8 \text{ kg m}_e^{-2} \text{ j}^{-1}$)	
V.2. VARIATION DE CHARGES (CHARGE DE CROISIERE = $1.6 \text{ kg m}_e^{-2} \text{ j}^{-1}$)	
V.3. COMPARAISON DES PERFORMANCES DU REACTEUR DTB-MEK AVEC LA LITTERATURE	
VI. EFFET DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE	168
VII. EFFET DU DEBIT GAZEUX	170
VIII. EFFET DU DEBIT LIQUIDE	172
IX. DISCUSSION	174
IX.1. INFLUENCE DU CYCLE DE DETACHEMENT-RENOUVELLEMENT DU BIOFILM	
IX.2. INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DU BIOFILM, DE SA DYNAMIQUE DE CROISSANCE ET D'ORGANISATION	
IX.3. COMPORTEMENT DU BIOFILM FACE A DES FLUCTUATIONS DE CHARGES	
IX.4. EFFET DU pH ET DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE	
X. CONCLUSIONS	

CHAPITRE VI. BIODEGRADATION DE LA MEK :

<u>COMPORTEMENT TRANSITOIRE</u>	187
I. INTRODUCTION	188
II. EFFET DE L'ASSECHEMENT DU BIOFILM ET DE L'ABSENCE DE BROUILLARD DANS LE REACTEUR	188
II.1. EFFET DE L'ASSECHEMENT DU BIOFILM SUR LES PERFORMANCES DU REACTEUR	
II.2. EFFET DE LA REPRISE DE L'ALIMENTATION EN SOLUTION NUTRITIVE	
III. EFFET D'UN CHOC DE CHARGE	191
IV. COMPORTEMENT DYNAMIQUE	193
V. DISCUSSION-CONCLUSION	195

<u>CHAPITRE VII. COMPARAISON DES CINÉTIQUES DE LA CROISSANCE ET DE LA DÉGRADATION EN RÉACTEUR BATCH ET EN RÉACTEUR CONTINU</u>	197
I. INTRODUCTION	198
II. ESTIMATION DU TAUX DE CROISSANCE SPÉCIFIQUE EN BIOREACTEUR	199
III. ESTIMATION DE LA DIFFUSIVITÉ EFFECTIVE DE L'AMK AU SEIN DU BIOFILM ET DE SA PROFONDEUR DE PÉNÉTRATION	202
IV. DISCUSSION-CONCLUSION	208
<u>CHAPITRE VIII. LE TRANSFERT DE MASSE</u>	216
I. DISCUSSION DES CARACTÉRISTIQUES DU CONCEPT	217
II. LE TRANSFERT DE MASSE	218
II.1. CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE DU TRANSFERT DE MASSE	
II.1.1. Détermination des capacités de transfert du brouillard	
II.1.2. Détermination des capacités de transfert au sein du réacteur DFB-MEK	
II.2. DÉTERMINATION DU RÉGIME LIMITANT	
II.2.1. Détermination de V_m	
II.2.2. Estimation du coefficient de transfert K_L	
II.3. RECHERCHE D'UNE ÉQUATION GÉNÉRALISÉE DE PERFORMANCE POUR UN ÉCOULEMENT INFINIMENT MÉLANGE	
III. DISCUSSION	230
III.1. ASPECTS DE TRANSFERT DE MASSE	
III.2. ASPECTS BIOLOGIQUES	
IV. CONCLUSION	233
<u>CHAPITRE IX. PERSPECTIVES ET CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	235
I. PERSPECTIVES	235
II. CONCLUSION GÉNÉRALE	236
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	239
ANNEXE 1 : ABBREVIATIONS, SYMBOLES ET UNITÉS	257

INTRODUCTION GENERALE - CADRE DE TRAVAIL

L'unité d'acide sulfurique du complexe des engrais azotes et phosphates Asmidal de la ville de Annaba émet des quantités importantes de SO_2 qui portent atteinte non seulement à la qualité de l'environnement mais à la santé des habitants de la ville également. Une évaluation de l'impact de ce polluant en termes de concentrations à court, à moyen et à long terme ainsi que l'estimation des quantités déposées par voie humide et sèche autour de la ville permettent d'apprécier l'importance de cette pollution. Une telle approche pourrait être appliquée aussi bien à des composés organiques qu'inorganiques. Ceux-ci peuvent être impliqués dans des problèmes d'odeurs et ont des effets sur la santé humaine. De plus, certains composés contribuent au smog photochimique, à l'effet de serre et aux pluies acides (Van Groenestijn et Hesselink, 1993).

Face à la problématique de la pollution de l'air, les industriels disposent de techniques physico-chimiques de traitement des émissions gazeuses telles que la combustion, l'adsorption, l'absorption et la condensation. Parallèlement à ces technologies réputées coûteuses et en général adaptées à des gaz fortement chargés en polluant, l'épuration biologique est en pleine expansion. Actuellement, trois techniques apparaissent comme bien établies sur le marché du traitement biologique des gaz et se posent en concurrentes ou en complément des méthodes physico-chimiques. Ces techniques présentent, outre un intérêt économique certain, l'avantage de ne pas transférer la pollution vers une autre phase. Ce sont la biofiltration, le biolavage et le lit bactérien. La biofiltration fait certainement l'objet du plus grand nombre d'applications à l'échelle industrielle. Elle permet d'affranchir les micro-organismes de toute phase liquide. Elle est sans nul doute parfaitement adaptée aux substrats gazeux, cependant la nature active, organique et complexe des supports utilisés se traduit par une gestion difficile et par une impossibilité de caractérisation parfaite. Dans ce cadre, notre travail s'est poursuivi à l'Unité de Génie Biologique de la Faculté des Sciences Agronomiques de l'Université Catholique de Louvain en Belgique et a porté sur le traitement d'un composé organique volatil, la méthyle éthyle cétone. En effet, l'Unité de Génie Biologique s'est investie à la mise au point d'une unité d'épuration biologique de gaz chargés en composés organiques volatils (COV) à l'aide d'un consortium bactérien. Cette technologie s'inspire des technologies existantes et tend à concrétiser un quadruple objectif :

- L'utilisation d'une communauté microbienne mixte compétente pour dégrader le COV, colonisant le réacteur sous forme d'un biofilm adhérent à la paroi d'un tube en Pyrex. L'absence de

support à l'intérieur de la colonne évite toute perte de charge due au colmatage.

- La limitation de la présence de la phase liquide aux stricts besoins des micro-organismes, à savoir, l'utilisation d'un co-substrat liquide pour humidifier le biofilm et alimenter les micro-organismes en composés non carbonés (azote, soufre, potassium, phosphate,...) injecté sous forme d'un brouillard de micro-gouttelettes ayant un diamètre moyen de 50 μm . Le brouillard est instantanément saturé en polluant à dégrader grâce à la surface spécifique d'échange importante entre le gaz et les gouttelettes. De plus, la division du liquide en fines gouttelettes permet une certaine stagnation du brouillard dans le réacteur et minimise l'épaisseur de la couche de liquide couvrant le biofilm. Ce dernier avantage laisse augurer un meilleur transfert de substrat de la phase gazeuse vers le biofilm et la possibilité de traiter des polluants peu solubles (c'est-à-dire à constante d'Henry élevée¹) au moyen de ce réacteur.

- Le troisième objectif est de contrôler de façon aisée et maximale le système. Pour cela, les phases gazeuse et liquide et l'apport en COV doivent être gérés de façon indépendante et précise.

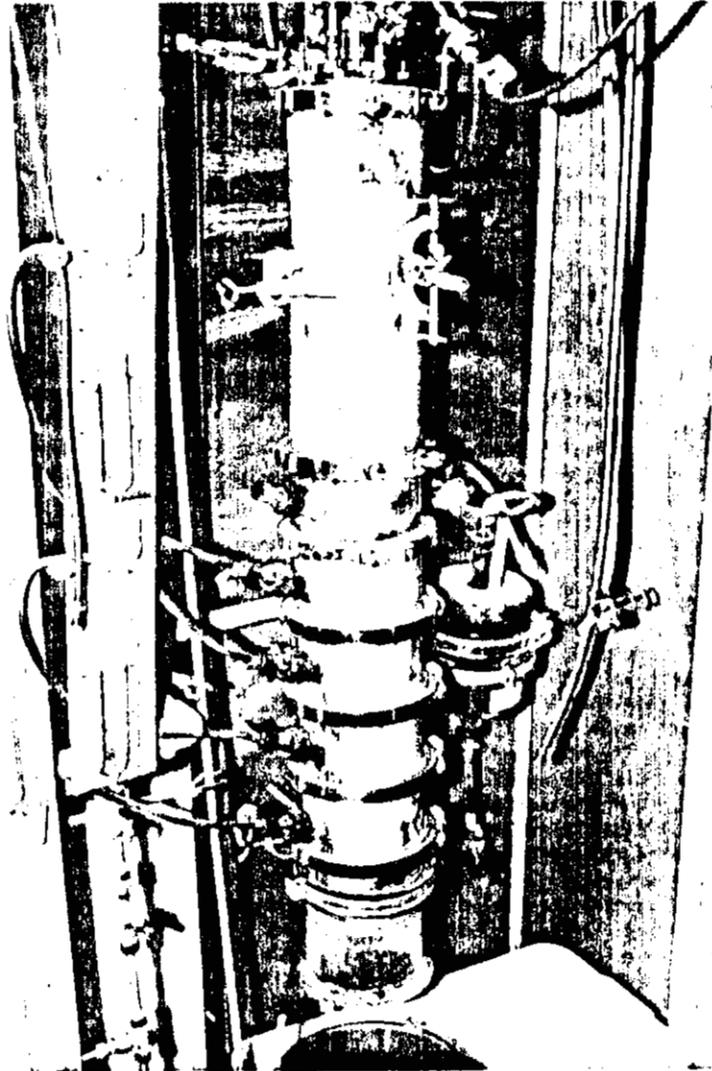
- Le dernier objectif recherché est la simplicité du réacteur dans un souci de transposition d'échelle éventuelle.

Progressivement, cette technologie, baptisée à l'origine "Mist-Foam" a, au cours des différentes améliorations apportées, cédé sa place à un design de réacteur tubulaire dénommé "bioreacteur tubulaire essentiellement à phase gazeuse" (DTB)².

De façon succincte, la structure actuelle de celui-ci se présente comme suit (voir photo). Il s'agit d'un simple tube segmentable en verre Pyrex dans lequel un liquide nutritif est divisé en fines

¹ La constante de Henry adimensionnelle représente le rapport entre les concentrations en COV dans les phases gazeuse et liquide à l'équilibre. Elle dépend de la solubilité du gaz dans le liquide, de sa tension de vapeur et de la température. Elle peut être calculée par l'équation : $H_{\text{adim}} = C_g/C_l = 16,04.P.PM/(T.S)$ où P = pression partielle à saturation à la température considérée (mm Hg) PM = poids moléculaire (g mol^{-1}), T = température (K) et S = solubilité maximum (mg l^{-1}) (Matter-Müller, 1981). $H_{\text{adim}}^{30^\circ\text{C}} = 3,3.10^{-4}$ pour le méthanol (Ancia, 1993). $H_{\text{adim}}^{30^\circ\text{C}} = 5.10^{-3}$ pour la méthyle éthyle cétone (Deseveaux, 1995).

² DTB désigne en abrégé "Dry Tubular Bioreactor", c'est-à-dire, en français et de façon plus explicite, le réacteur tubulaire essentiellement à phase gazeuse.



Le réacteur tubulaire essentiellement à phase gazeuse

gouttelettes formant un brouillard généré au moyen d'un pulvérisateur à air comprimé (Lechhler type 156.330.30.16 à cône plein, mélange externe et effet Venturi) (Anonyme, 1995). Dans ce réacteur se développe la biomasse sous la forme d'un biofilm à partir de l'unique charge carbonée introduite. L'utilisation de cet atomiseur permet de contrôler indépendamment les débits de gaz et de liquide de façon à obtenir un transfert de polluant et une activité des micro-organismes optimaux.

Dans un premier temps, ce réacteur a été testé pour la dégradation d'un substrat non volatil et très soluble, le citrocol (résidu de production de l'acide citrique). Les micro-organismes d'une boue de station d'épuration utilisés pour cette application étaient capables de dégrader la moitié de la charge volumique appliquée, soit $1,5 \text{ kg de DCO m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Cependant, la mousse de polyuréthane utilisée comme support et placée transversalement au centre du tube finissait par colmater suite à la croissance excessive de la biomasse, réduisant ainsi le passage du gaz (Thalasso, 1993). Suite à cet essai, le réacteur a été appliqué au méthanol, composé organique volatil modèle. Des vitesses volumiques et rendements de dégradation très élevés ont été obtenus. Cependant, les mêmes problèmes de colmatage sont survenus. Ayant constaté qu'un biofilm se développait sur les parois en verre du réacteur surplombant le support en mousse (d'où l'installation d'un interstice de récupération) et ayant montré que celui-ci était responsable de la majeure partie de l'activité, il a été décidé d'enlever le support. Dans ces conditions, jusqu'à $46 \text{ kg}_{\text{méthanol}} \text{ m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ ont été dégradés avec une efficacité proche de 100 % et sans plus aucun problème de perte de charge (Thalasso, 1993). Ces performances correspondent à d'excellentes capacités de transfert de méthanol et d'oxygène. Elles ont été obtenues dans les conditions suivantes: un temps de séjour du gaz de 44 s, une surface spécifique d'échange d'au moins 27 m^{-1} et un débit volumique de liquide de $0,8 \text{ m}^3 \text{ m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$.

Fort de ce succès, l'Unité de Génie Biologique a transposé le réacteur à un polluant gazeux plus réel, la méthyle éthyle cétone (MEK). L'objectif de cette thèse est, outre une évaluation de certains aspects de l'impact environnemental du SO_2 émis par le complexe Asmidal, de démontrer la faisabilité du traitement d'un polluant modèle, la méthyle éthyle cétone, au moyen de ce bioreacteur et de déterminer le ou les facteurs qui limitent le procédé de façon à optimiser in fine son fonctionnement.

OBJECTIFS

Ce travail vise, dans une première étape à évaluer certains aspects de l'impact environnemental du SO_2 rejeté par l'unité d'acide sulfurique du complexe des engrais azotes et phosphates de Annaba. D'une part, une simulation de la dispersion atmosphérique de ce polluant a été effectuée autour du complexe Asmidal en utilisant un modèle de dispersion Gaussienne, ensuite, les dépôts par voie humide et sèche ainsi que les pH des précipitations ont été évalués au-dessus de la ville de Annaba. Dans une deuxième étape, une méthode de traitement biologique est proposée en utilisant un composé organique volatil, la méthyle éthyle cétone. Une étude critique d'un réacteur tubulaire essentiellement à phase gazeuse utilisé pour la dégradation de ce polluant est ensuite présentée. L'accent a été mis en particulier sur les aspects microbiologiques, cinétiques et l'influence des paramètres de gestion du bioréacteur.

Le choix de la méthyle éthyle cétone comme polluant modèle découle du plus grand intérêt à éliminer des substances chimiques nocives dans les effluents gazeux plutôt que la dégradation de composés malodorants d'un gaz.

Le travail réalisé est divisé en deux parties distinctes : la première partie comporte le chapitre I qui est consacré à l'évaluation de l'impact environnemental du SO_2 au voisinage du complexe Asmidal de Annaba.

La deuxième partie traite, elle, du problème du traitement par voie biologique d'un polluant modèle: la méthyle éthyle cétone. Bien que la bioépuration de gaz chargés en composés organiques volatils ne puisse être transposée au traitement de composés inorganiques tel que le SO_2 , étant donné que la dégradation du substrat se fait en aérobiose dans le premier cas et en anaérobiose dans le second cas, d'une part, et que le type de bactéries compétentes pour la dégradation de ces composés n'est pas le même, il serait toutefois intéressant de tester les capacités du bioréacteur étudié en vue d'une désulfatation biologique après l'oxydation du SO_2 en acide sulfurique.

Un état de la question concernant la bioépuration est présenté au chapitre II suivi d'un passage en revue des bases et des concepts nécessaires à la réalisation de ce travail. Les facteurs et les grandeurs de gestion et de conception pouvant limiter les performances d'un bioréacteur à biofilm y sont présentés ainsi qu'un aperçu des technologies d'épuration biologique existantes. Les étapes de

transfert, de diffusion et de biodégradation du polluant sont également discutées en détail.

Au chapitre IV, une étude descriptive critique du comportement de la biomasse intégrée dans le bioréacteur est réalisée afin d'élucider le lien entre la dynamique de son développement et les performances du réacteur. Une caractérisation microbiologique du biofilm du réacteur continu est faite afin de suivre l'évolution de sa composition et sa cinétique de dégradation par rapport à la biomasse de départ.

Les chapitres V et VI rapportent, quant à eux, des données de performance à l'état stationnaire et transitoire respectivement. Les effets de paramètres opératoires importants tels que la charge en polluant, les débits liquide et gazeux, les variations et chocs de charge, le pH du milieu, la concentration en oxygène ainsi que l'effet de l'assèchement du biofilm sont discutés.

Le chapitre VII traite des résultats concernant les cinétiques de croissance du biofilm et de dégradation du substrat en réacteur continu. Une comparaison de ces cinétiques en réacteur batch et en réacteur continu est faite.

Le chapitre VIII vise la caractérisation du transfert de masse, non seulement au sein du brouillard mais également au sein du réacteur tubulaire. Une équation généralisée de performance y est également développée pour prédire la performance du réacteur recevant des substrats différents mais présentant une biodégradabilité.

Finalement, au chapitre IX, les résultats obtenus sont mis à profit afin d'identifier les perspectives à explorer et des conclusions appropriées sont énoncées.

PARTIE A : EVALUATION DE L'IMPACT DE LA POLLUTION PAR LE SO₂ AU VOISINAGE DU COMPLEXE DES ENGRAIS AZOTES ET PHOSPHATES DE ANNABA

L'objectif de ce travail est d'évaluer certains aspects de l'impact environnemental du SO₂. D'une part, une simulation de la dispersion atmosphérique du SO₂ basée sur les paramètres de l'émission et les données météorologiques locales est faite afin d'estimer l'ampleur de la pollution au voisinage du complexe. D'autre part, une méthode originale d'évaluation de l'impact du polluant sur les dépôts acides par voie humide et sèche est utilisée en vue d'apprécier le risque d'atteinte à l'environnement. Par ailleurs, le calcul du pH annuel moyen au sein des précipitations permettra de démontrer l'existence ou l'absence d'une acidité excessive. Le but de cette partie est de mettre en exergue une approche originale d'évaluation des effets d'un rejet gazeux sur la qualité de l'air.

CHAPITRE I. SIMULATION DE LA DISPERSION DE SO₂ AUTOUR DE L'UNITE D'ACIDE SULFURIQUE A ANNABA ET EVALUATION DES DEPOTS DE SO₂ PAR VOIE HUMIDE ET SECHE

I. SIMULATION DE LA DISPERSION DE SO ₂	9
I.1. INTRODUCTION	9
I.2. LA MODELISATION DE LA DISPERSION	10
I.2.1. Développement de l'équation de dispersion	
I.2.1.1. Relâchement instantané (nuage de gaz) – cas en une, deux et trois dimensions	
I.2.1.2. Source ponctuelle continue (régime permanent)	
I.2.2. Dispersion à partir d'une cheminée en régime permanent	
I.2.3. Coefficients de dispersion σ_x et σ_y	
I.2.4. Détermination de la stabilité atmosphérique	
I.3. DESCRIPTION DU SITE	18
I.3.1. Paramètres à l'émission	
I.3.2. Données météorologiques	
I.4. EVALUATION DE L'IMPACT DE LA POLLUTION PAR LE SO ₂ SUR LA QUALITE DE L'AIR	24

1.4.1. Détermination des concentrations de SO ₂ à moyen et à long terme	
1.4.2. Détermination de la concentration horaire moyenne	
1.5. RESULTATS	28
1.5.1. Qualité probable de l'air	
1.5.1.1. Concentrations à moyen terme	
1.5.1.2. Concentrations à long terme	
1.5.2. Scénario d'impact le plus polluant	
1.6. CONCLUSIONS	34
II. EVALUATION DES DEPOTS DE SO ₂ PAR VOIE SECHIE	
ET PAR VOIE HUMIDE	34
II.1. INTRODUCTION	34
II.2. LES PLUIES ACIDES	36
II.2.1. Effets des pluies acides	
II.2.2. Mécanismes d'acidification	
II.3. DESCRIPTION DU SITE	37
II.3.1. Description du procédé de production	
II.3.2. Topographie et météorologie	
II.4. LE MODELE	38
II.4.1. Le pH	
II.4.2. Détermination des dépôts de SO ₂ par voie humide	
II.4.2.1. Absorption de SO ₂ par une gouttelette aqueuse en régime transitoire	
II.4.2.2. Estimation de C _s	
II.4.2.3. Estimation du temps d'absorption	
II.4.3. Dépôt par voie sèche	
II.5. RESULTATS ET DISCUSSION	44
II.5.1. Le pH	
II.5.2. Dépôt par voie humide	
II.5.3. Dépôt par voie sèche	
II.6. CONCLUSIONS	47

PARTIE A : EVALUATION DE L'IMPACT DE LA POLLUTION PAR LE SO₂ AU VOISINAGE DU COMPLEXE DES ENGRAIS AZOTES ET PHOSPHATES DE ANNABA

CHAPITRE I. SIMULATION DE LA DISPERSION DE SO₂ AUTOUR DE L'UNITE D'ACIDE SULFURIQUE A ANNABA ET EVALUATION DES DEPOTS DE SO₂ PAR VOIE HUMIDE ET SECHE

I. SIMULATION DE LA DISPERSION DE SO₂

I.1. INTRODUCTION

Le complexe des engrais phosphatés et azotes Asmidal est situé à environ 3 km au Sud-Est de Annaba qui est l'une des villes les plus peuplées et les plus industrialisées en Algérie et émet des quantités non négligeables de SO₂. Ce dernier réduit la visibilité atmosphérique, endommage divers matériaux et cultures et est néfaste pour la santé humaine. Lorsqu'il est oxydé et hydrolysé, il donne naissance aux pluies acides. L'impact de celles-ci sur les écosystèmes aquatiques et la lithosphère ainsi que l'acidification des lacs sont bien connus. L'estimation quantitative des moyennes à long terme a été effectuée pour l'année 1990. Les concentrations à court terme de SO₂ sont tout aussi importantes étant donné leurs effets aigus sur l'environnement et ont donc été calculées pour la même année. L'impact de cette pollution sur la qualité de l'air est évalué par l'utilisation d'un modèle de dispersion Gaussienne. Les modèles de dispersion permettent la détermination quantitative des concentrations de polluants dans l'air ambiant en fonction des paramètres à l'émission et des conditions météorologiques et sont très utilisés dans l'aménagement urbain, l'analyse de l'impact des sources existantes et nouvelles et dans l'évaluation des options de traitement.

Dans cette étude, une estimation des concentrations de SO₂ à court terme est faite pour diverses distances en aval de la source et pour diverses conditions météorologiques. Les données météorologiques fournies par la station météorologique de Annaba ont également été utilisées pour réaliser des contours de pollution à long terme, c'est-à-dire, à l'échelle saisonnière et annuelle autour du complexe. Finalement, l'impact le plus important de cette pollution a été estimé en supposant des conditions atmosphériques défavorables.

1.2. LA MODELISATION DE LA DISPERSION

Les deux principales méthodes de traitement du problème de la diffusion turbulente sont l'approche Eulérienne et l'approche Lagrangienne. La méthode Eulérienne est basée sur la réalisation d'un bilan de matière dans une région infinitésimale fixe dans l'espace, tandis que l'approche Lagrangienne est basée sur le mouvement du produit polluant suivant en principe le gaz transporteur dans sa diffusion.

Les lois physiques qui régissent le comportement de particules ou de groupes de particules dans l'atmosphère sont, d'une part, la diffusion moléculaire due au mouvement aléatoire et incessant des molécules et la diffusion turbulente due au champ de turbulence de l'atmosphère, d'autre part. L'effet de la turbulence du milieu est de remplacer la lente diffusion moléculaire par un processus agissant beaucoup plus vite et à une plus grande échelle.

1.2.1. Développement de l'équation de dispersion

Considérons une personne se déplaçant avec le panache (point de vue Lagrangien). Ce déplacement a lieu sous le vent à partir du point d'émission de la cheminée. La concentration initiale $b = 0$. (Si $b > 0$, l'ajouter à la valeur modélisée). Pour cerner le problème de la dispersion du panache sous l'effet de la turbulence atmosphérique, il faut réaliser un bilan de matière autour d'un petit cube près de l'axe du panache (Figure 1.1). Considérons une substance qui n'est ni créée ni détruite dans l'atmosphère. Donc,

$$(\text{Taux d'accumulation}) = \sum(\text{Entrées}) - \sum(\text{Sorties}) \quad (1.1)$$

Le taux d'accumulation est la dérivée par rapport au temps de la quantité contenue dans le cube et qui n'est autre que le produit de la concentration du polluant par le volume du cube. Etant donné que le volume du cube est constant, il s'ensuit que :

$$\text{Taux d'accumulation} = \frac{\partial}{\partial t}(CV) = \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.2)$$

Il n'y a pas de transfert par convection vers ou à partir du cube car celui-ci se déplace avec le vent. Cependant, il y a des flux par les six faces du cube sous l'effet des turbulences atmosphériques. On

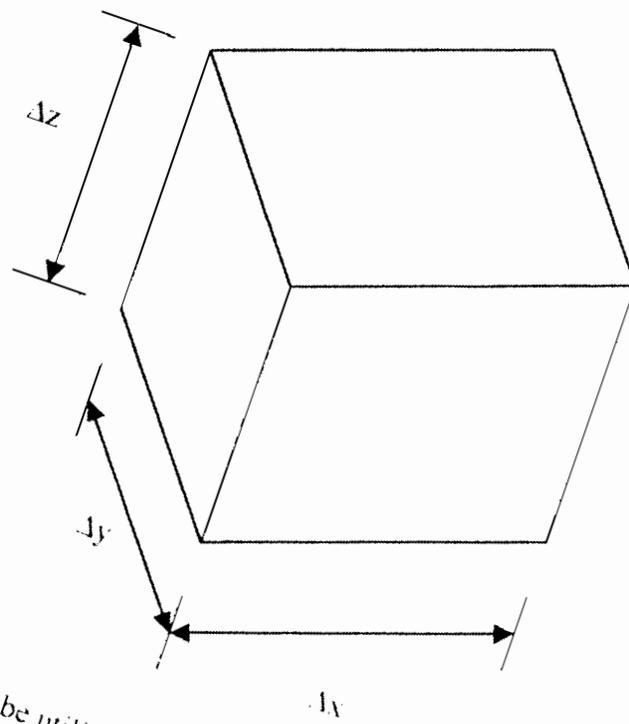


Figure 1.1. Cube utilisé pour le bilan de matière

ne peut pas avoir une image claire et complète du processus complexe de la turbulence du point de vue physique et mathématique mais on peut toutefois dire que le flux de matière traversant une face quelconque est donné par (de Nevers, 1995):

$$\text{Flux} = \left(\begin{array}{l} \text{débit massique} \\ \text{par unité de surface} \end{array} \right) = -K \frac{\partial C}{\partial n} \quad (1.3)$$

où

C = concentration

n = distance dans la direction considérée (normalement x, y ou z)

K = coefficient de diffusion

Etant donné que le flux doit avoir des unités de masse/temps (ex : $\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}$) et $\delta C / \delta n$ s'exprime en unités de masse/longueur, K doit s'exprimer en unités de longueur/temps (ex : $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Ces unités sont les mêmes que celles de la diffusivité moléculaire ou thermique et on verra que les formules de dispersion auront la même forme que les équations concernant la conduction de chaleur ou la diffusion moléculaire. Le signe moins dans l'équation (1.3) indique que le flux évolue des concentrations élevées aux faibles concentrations.

Le cube possède deux faces normales à l'axe des x. Chacune de celles-ci a une surface $\Delta y \Delta z$. En utilisant deux fois l'équation (1.3), on peut décrire le flux massique net dû à la diffusion turbulente à travers ces deux faces comme suit :

$$\left(\begin{array}{l} \text{Flux net dans le cube} \\ \text{dans la direction des x} \end{array} \right) = \left[\left(\frac{-K \partial C}{\partial x} \right)_{a_x} - \left(\frac{-K \partial C}{\partial x} \right)_{a_{x+\Delta x}} \right] \Delta y \Delta z \quad (1.4)$$

On peut généraliser cette équation aux quatre faces restantes, en divisant par $\Delta x \Delta y \Delta z$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\left(\frac{K \partial C}{\partial x} \right)_{a_{x+\Delta x}} - \left(\frac{K \partial C}{\partial x} \right)_{a_x}}{\Delta x} + \frac{\left(\frac{K \partial C}{\partial y} \right)_{a_{y+\Delta y}} - \left(\frac{K \partial C}{\partial y} \right)_{a_y}}{\Delta y} + \frac{\left(\frac{K \partial C}{\partial z} \right)_{a_{z+\Delta z}} - \left(\frac{K \partial C}{\partial z} \right)_{a_z}}{\Delta z} \quad (1.5)$$

Mais,

$$\limite_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\left(\frac{K \partial C}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} - \left(\frac{K \partial C}{\partial x} \right)_{x}}{\Delta x} = \frac{K \partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.6)$$

Donc, si on prend la limite d'un cube infiniment petit, l'équation (1.5) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = K \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + K \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + K \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1.7)$$

Les données expérimentales de la diffusion turbulente au sein de l'atmosphère indiquent que les valeurs de K ne sont pas les mêmes dans les trois directions. Par conséquent, on écrira les valeurs de K ainsi : K_x , K_y et K_z .

Pour résoudre cette équation, on considère principalement deux cas :

- relâchement instantané d'une quantité Q (kg) et
- relâchement continu d'une quantité Q' (kg s⁻¹)

1.2.1.1. Relâchement instantané (nuage de gaz) : cas en une, deux et trois dimensions

L'équation du panache Gaussien est applicable à la dispersion des polluants en une, deux ou trois dimensions. Pour illustrer ces trois cas, on résout l'équation (1.7) dans les trois cas. Les concentrations résultantes dans les trois types de dispersion sont (de Nevers, 1995) :

$$C = \frac{Q}{2(\pi t)^{1/2} K_x^{1/2}} \exp \left[- \left(\frac{1}{4t} \right) \left(\frac{x^2}{K_x} \right) \right] \quad \text{cas en une dimension} \quad (1.8)$$

$$C = \frac{Q}{4(\pi t)(K_x K_y)^{1/2}} \exp \left[- \left(\frac{1}{4t} \right) \left(\frac{x^2}{K_x} + \frac{y^2}{K_y} \right) \right] \quad \text{cas en deux dimensions} \quad (1.9)$$

$$C = \frac{Q}{8(\pi t)^{3/2} (K_x K_y K_z)^{1/2}} \exp \left[- \left(\frac{1}{4t} \right) \left(\frac{x^2}{K_x} + \frac{y^2}{K_y} + \frac{z^2}{K_z} \right) \right] \quad \text{cas en trois dimensions} \quad (1.10)$$

où

Q = masse de polluant émis (kg)

x, y, z = distances selon l'axe du vent, l'axe latéral et l'axe vertical respectivement (m)

L'équation (1.8) a une forme Gaussienne (distribution normale) de variance $2 K_x t$, c'est-à-dire que le rapport C/Q est une distribution normale de variance $2 K_x t$ et de moyenne 0.

1.2.1.2. Source ponctuelle continue (régime permanent)

On choisit un système de coordonnées fixe au point d'émission. Le terme $\partial C / \partial t$ de l'équation (1.7) peut s'écrire $U \partial C / \partial x$. En négligeant la diffusion selon "x" ($K_x \partial^2 C / \partial x^2$) devant l'advection ($U \partial C / \partial x$), on obtient l'équation suivante :

$$U \frac{\partial C}{\partial x} = K_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1.11)$$

avec les conditions suivantes :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} UC dy dz = Q'$$

$C \rightarrow 0$ pour $x, y, z \rightarrow \infty$

En posant $\sigma_x^2 = 2 K_x (x/U)$, on obtient la solution suivante :

$$C = \frac{Q'}{2\pi\sigma_y\sigma_z} \frac{1}{U} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (1.12)$$

où
 σ_y et σ_z sont les coefficients de dispersion horizontale et verticale (m)
 U = vitesse du vent à la hauteur du panache ($m s^{-1}$)

1.2.2. Dispersion à partir d'une cheminée en régime permanent

L'équation (1.12) suppose que l'origine du système de coordonnées est située au point d'émission. En pratique, on préfère avoir l'origine à la base de la cheminée. L'équation (1.12) devient alors :

$$C = \frac{Q'}{2\pi\sigma_y\sigma_z} \frac{1}{U} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (1.13)$$

où

H = hauteur effective de l'émission égale à la hauteur de la cheminée plus l'élevation initiale du panache.

Cette dernière équation, tout comme l'équation (I.12) est valide pour une dispersion verticale infinie. Or, le sol représente une barrière à la diffusion verticale. On utilise alors la méthode de la source virtuelle pour pallier à cet inconvénient. Cette méthode consiste à supposer une réflexion totale du panache au sol (Turner, 1969; Détrie, 1969). L'équation de dispersion avec réflexion au sol s'écrit donc comme suit :

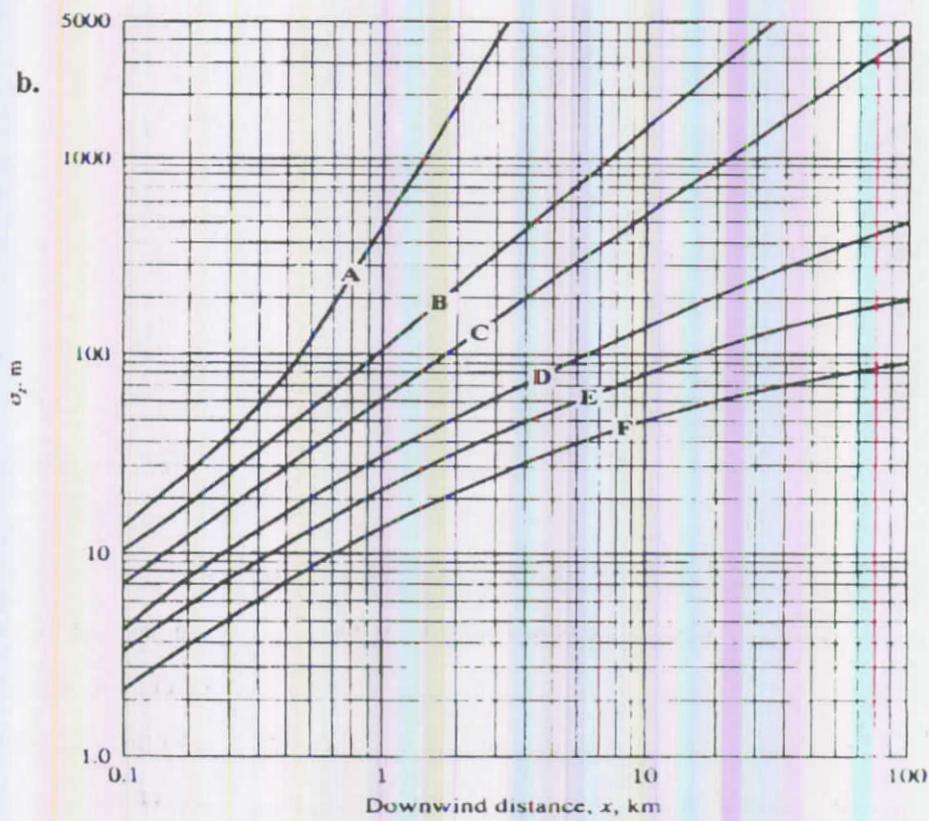
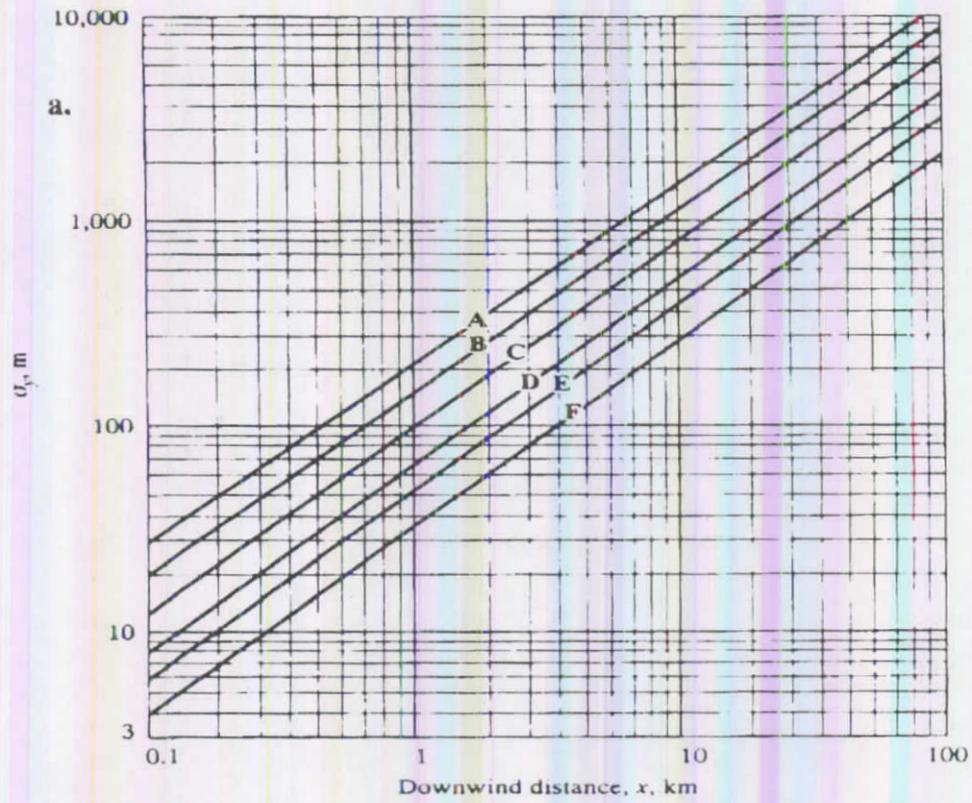
$$C(x,y,z,H) = \frac{Q}{2\pi\sigma_x\sigma_y U} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \left[\exp\left[-0,5\left(\frac{z-H}{\sigma_z}\right)^2\right] + \exp\left[-0,5\left(\frac{z+H}{\sigma_z}\right)^2\right] \right] \quad (I.14)$$

Rappelons que les hypothèses ayant servi de fondement au modèle de dispersion Gaussien sont les suivantes :

- Les émissions ainsi que le débit massique sont uniformes
- L'état de régime permanent est considéré.
- Le vent est uniforme, c'est-à-dire qu'il n'a pas de changement de direction ni de vitesse dans tout le domaine.
- La diffusion selon l'axe du vent est négligeable devant l'advection (dilution) par le vent.
- Le polluant ne subit aucune transformation chimique et sa vitesse d'élimination
- et de transformation ne sont pas prises en considération.

1.2.3. Coefficients de dispersion σ_x et σ_y

Dans le développement des équations de dispersion, on a supposé que les "K" étaient constants et on a obtenu que les écarts-types du profil horizontal et du profil vertical des concentrations varient selon $(2 Kt)^{1/2}$, où t est le temps de parcours ($x:U$ pour le cas continu). Cette forme est valide pour la diffusion moléculaire et n'est pas observée dans l'atmosphère eu égard au phénomène complexe de la turbulence. Les données disponibles sont présentées sous forme de courbes reliant $\log \sigma_x$ et $\log \sigma_y$ à $\log x$ (Figures I.2. a et b).



Figures 1.2.a et b. Coefficients de dispersion horizontal σ_y et vertical σ_z , en fonction de la distance de la source pour diverses classes de stabilité (De Nevers, 1995).

On doit considérer σ_y et σ_z comme des valeurs expérimentales qu'on ne peut démontrer théoriquement. Cependant, cette méthode est la plus utilisée pour les calculs de routine de la dispersion atmosphérique des polluants. Les observations des profils de concentration perpendiculaires à la vitesse du vent montrent que les profils sont à peu près Gaussiens. On conserve donc la forme de l'équation de dispersion, mais on utilise des coefficients de dispersion (écarts-types) expérimentaux obtenus pour différentes classes de stabilité en fonction de la distance de la source. Ces coefficients ont été déterminés selon la méthode prescrite par Turner (1969). Pour cela, il a été nécessaire de déterminer les classes de stabilité en fonction des données tri-horaires de la vitesse du vent et de la radiation solaire (Pasquill et Smith, 1983). La surélévation de cheminée, quant à elle, est déterminée selon la formule proposée par le comité ASME (1973)

$$\Delta h = d \left(\frac{V_s}{U} \right)^{1.4} \quad (1.15)$$

où

Δh = surélévation du panache (m)

V_s = vitesse de sortie du gaz (m s^{-1})

d = diamètre interne de la cheminée (m)

U = vitesse du vent au niveau du panache (m s^{-1})

1.2.4. Détermination de la stabilité atmosphérique

L'identification des classes de stabilité est basée sur la méthode développée par Pasquill (1962). Les six catégories de stabilité atmosphérique sont désignées par A, B, C, D, E et F ou A correspond à des conditions très instables et F à des conditions très stables. La catégorie D est valable quelle que soit la vitesse du vent, de jour et de nuit, par temps nuageux.

Il suffit de disposer de données concernant la vitesse du vent, l'ensoleillement et la nébulosité (Tableau 1.1). le fort ensoleillement correspond à une altitude solaire supérieure à 60° et un ciel clair. Un ensoleillement modéré correspond à une position solaire comprise entre 35° et 60° ou à une élévation solaire dépassant 60° avec un ciel partiellement couvert. Un ensoleillement faible correspond à une élévation solaire comprise entre 15° et 35° quand le ciel est clair.

Tableau I.1. Catégories de stabilité de Pasquill

Vitesse du vent (à 10 m) (m/s)	Jour			Nuit	
	insolation			C.N. \geq 5/10	C.N. \leq 5/10
	Forte	Modérée	Faible		
0-2	A	A-B	B	-	-
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
\geq 6	C	D	D	D	D

Nuit : 1 heure avant le coucher du soleil à 1 heure après le lever du soleil

C.N. : couvert nuageux

1.3. DESCRIPTION DU SITE

1.3.1. Paramètres à l'émission

L'unité d'acide sulfurique utilise le procédé de contact pour produire l'acide sulfurique nécessaire pour réagir avec les phosphates. Sa production maximale est de l'ordre de 1500 tonnes par jour. Les autres données relatives à la source d'émission de SO_2 sont :

- La hauteur de cheminée = 62 m
- Le diamètre du sommet de la cheminée = 2,5 m
- La vitesse moyenne de sortie des gaz = 18 m s^{-1}
- Le taux moyen d'émission de $\text{SO}_2 = 900 \text{ kg h}^{-1}$

1.3.2. Données météorologiques

Les données météorologiques relatives à la vitesse et la direction du vent ainsi qu'à la couverture nuageuse ont été recueillies auprès de la station météorologique de Annaba pour l'année 1990. Ces données sont tri-horaires.

La vitesse mensuelle moyenne ainsi que la répartition des vents pour la décennie 1980-1989 sont présentées aux Figures I.3 et I.4. En général, les directions prédominantes du vent sont :

- d'ouest et de sud-ouest en hiver
- du nord et du nord-est en été.

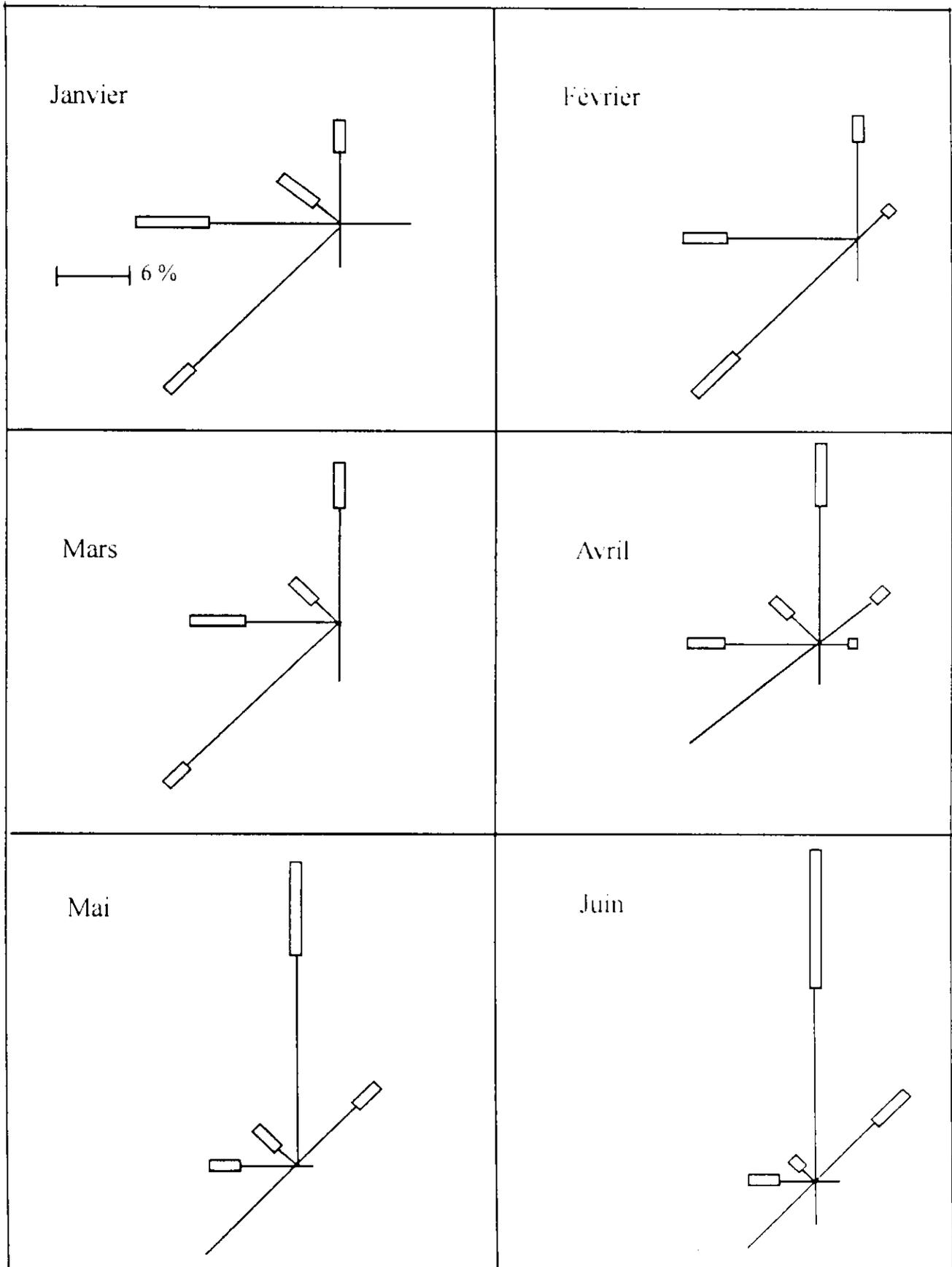


Figure 1.3. Roses des vents de la période 1980-1989

— Vitesse de vent comprise entre 1 et 5 m s⁻¹
 — Vitesse de vent comprise entre 6 et 12 m s⁻¹

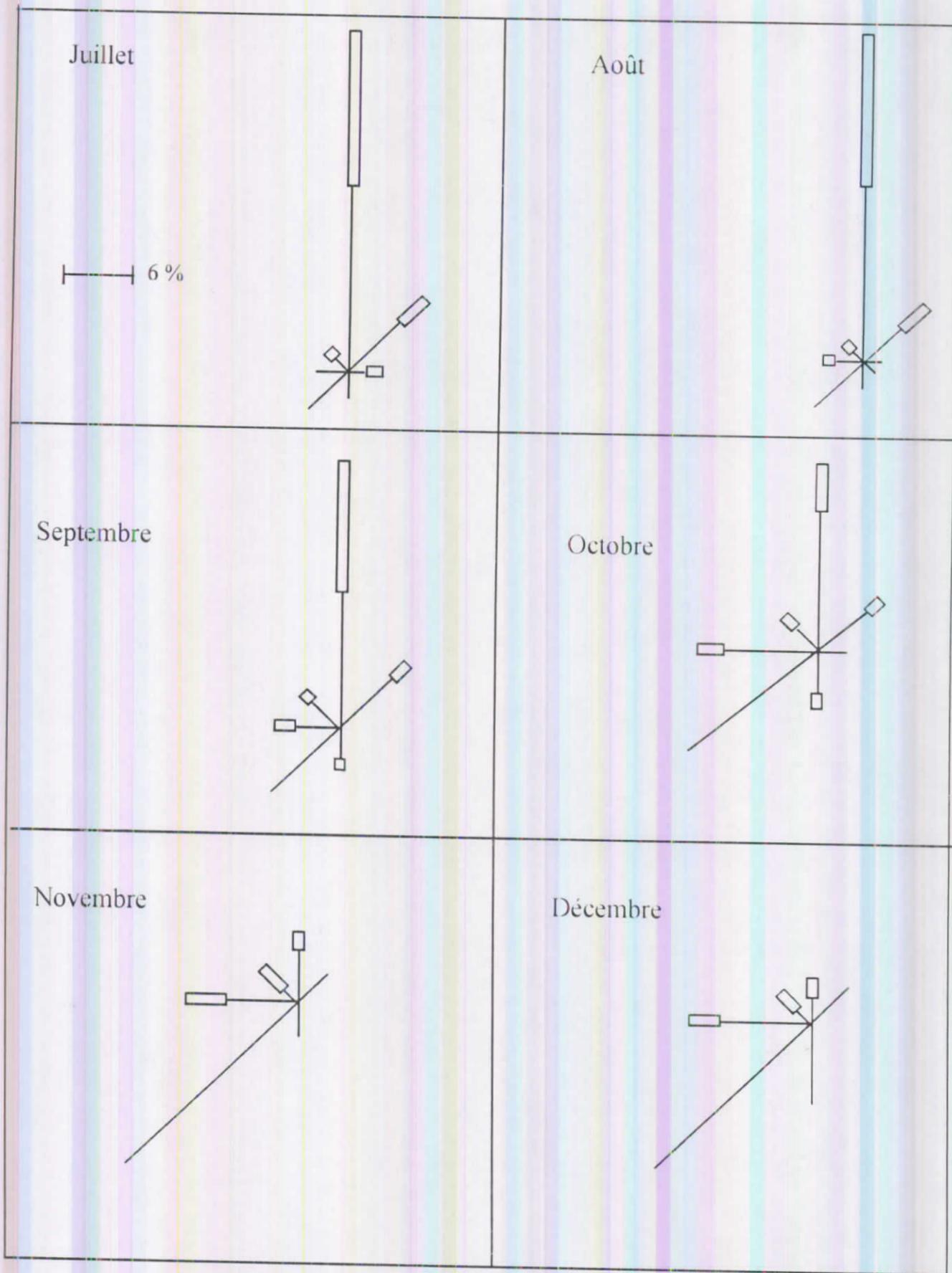


Figure I.4. Roses des vents de la période 1980-1989

 Vitesse de vent comprise entre 1 et 5 m s⁻¹
 Vitesse de vent comprise entre 6 et 12 m s⁻¹

Durant les saisons intermédiaires (printemps et automne), un changement graduel de la direction des vents de l'ouest-sud-ouest vers le nord-nord-est est observé et vice-versa en automne. En ce qui concerne la vitesse du vent, deux classes ont été considérées : 1-5 m s⁻¹ et 6-12 m s⁻¹.

I.4. EVALUATION DE L'IMPACT DE LA POLLUTION PAR LE SO₂ SUR LA QUALITÉ DE L'AIR

L'impact sur la qualité de l'air a été évalué en considérant deux types de scénarios d'impact. Le premier type de scénario est basé sur les concentrations moyennes à court ou long terme; il sert de base de comparaison avec les normes car il est le plus probable. L'estimation de la concentration à court terme a été effectuée pour quatre journées consécutives correspondant au milieu des mois de Janvier, Mai, Juillet et Novembre de l'année 1990. Bien que les journées sélectionnées ne soient pas forcément représentatives de toutes les conditions météorologiques observées au cours du mois correspondant, on admet qu'elles peuvent toutefois permettre de les représenter (Naik, 1991). Chacun de ces quatre mois est à son tour représentatif des conditions climatiques prévalant pendant la saison correspondante.

L'évaluation de la concentration à long terme (saisonnier et annuelle) autour du complexe a été effectuée pour l'année 1990. Les concentrations à court et à long terme ont été déterminées à des intervalles de 100 m depuis la source jusqu'à une distance de 0,5 km, ensuite à des intervalles de 500 m aux distances comprises entre 0,5 et 2 km et finalement à des intervalles de 1000 m entre 2 et 10 km.

Le deuxième type de scénario d'impact est lié à l'existence de conditions atmosphériques défavorables, en l'occurrence, une forte instabilité atmosphérique correspondant à la classe de stabilité A et correspondant à une forte insolation et une vitesse du vent de 2 ou 3 m s⁻¹. Ce scénario d'impact le plus polluant permet d'évaluer l'impact maximal.

I.4.1. Détermination des concentrations de SO₂ à court et à long terme

Les conditions de dispersion (vitesse et direction du vent) varient en continu et l'estimation des concentrations moyennes à court et à long terme doit tenir compte de ces variations. Si on effectue les calculs de manière détaillée, on doit déterminer les concentrations tri-horaires moyennes et les

Tableau I.2. Fréquence d'apparition (%) de diverses classes de stabilité à Annaba au cours des quatre saisons de l'année 1990.

Classes de stabilité	Saison			
	Hiver	Printemps	Ete	Automne
Très instable (catégories AB)	0,0	0,0	9,82	4,84
Instable (catégorie C)	0,0	3,87	30,05	18,28
Neutre (catégorie D)	65,0	74,58	38,74	31,18
Stable (catégories EF)	35,0	21,55	21,39	45,70
Total	100 %	100 %	100 %	100 %

additionner en différents endroits autour de la source afin d'obtenir des données à plus ou moins long terme. Bien que cette approche soit faisable, on peut, sans trop sacrifier la précision des résultats, classer les conditions de dispersion en quatre groupes conformément au Tableau 1.2, déterminer les directions et vitesses du vent moyennes associées à chaque groupe pour la période de temps considérée (mois, saison ou année) et résumer les résultats sous forme de tableau (Tableaux 1.3.a, b, c et d).

Les données tri-horaires de la vitesse et de la direction du vent pour l'année 1990 permettent d'estimer les concentrations mensuelles, saisonnières et annuelles moyennes de SO₂ à n'importe quelle distance de la source d'émission. La rose des vents permet d'obtenir pour une période de temps et une classe de stabilité données la fréquence d'occurrence du vent dans chaque secteur de direction considéré correspondant à un intervalle de 10 degrés et la vitesse du vent moyenne correspondante. On suppose que le panache est limité à un secteur et qu'il y est uniformément réparti. L'équation de calcul de la concentration moyenne à long terme s'écrit :

$$C(x, \phi, f) = \frac{360 f Q}{100 \phi \pi^{1/2} \sqrt{2} \sigma_z U_N x} \exp\left(-\frac{H^2}{2 \sigma_z^2}\right) \quad (1.16)$$

où

$C(x, \phi, f)$ est la concentration mensuelle, saisonnière ou annuelle moyenne

f est la fréquence (%) d'occurrence du vent dans un secteur donné pour une classe de stabilité et une catégorie de vent données

U_N est la vitesse de vent moyenne représentative de la catégorie considérée

ϕ est l'angle d'un secteur du vent (10 degrés)

x est la distance en aval de source et dans la direction du vent (m)

H est la hauteur effective de cheminée (m)

σ_z est le coefficient de dispersion vertical (m)

L'estimation de la concentration moyenne à long terme pour un secteur et une distance données peut être faite en résolvant l'équation (1.16) pour toutes les classes de stabilité et en additionnant toutes les concentrations ainsi obtenues mais en les pondérant selon la fréquence d'occurrence de la classe de stabilité correspondante.

Tableau I.3.a. Fréquences d'occurrence (%) et vitesses du vent dans différents secteurs autour de l'unité d'acide sulfurique pour chaque catégorie de stabilité pendant l'hiver.

Secteur	Classes de stabilité							
	Stable (EF)		Neutre (cas D)		Instable (cas C)		Très instable (cas AB)	
	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)
1	0,00	-	0,00	-	1,61	3,00	0,40	2,00
2	0,00	-	0,00	-	2,42	4,66	0,40	3,00
3	0,00	-	0,00	-	4,44	6,09	0,00	-
4	0,00	-	0,00	-	4,03	5,70	0,40	2,00
5	0,00	-	0,00	-	3,23	5,50	0,40	3,00
6	0,00	-	0,00	-	1,21	3,67	1,61	2,50
7	0,00	-	0,00	-	0,40	5,00	1,21	1,33
8	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,00	-
9	0,00	-	0,00	-	0,81	3,50	0,40	1,00
10	0,00	-	0,00	-	0,40	4,00	0,40	1,00
11	0,00	-	0,00	-	2,42	4,33	3,23	2,25
12	0,00	-	0,00	-	10,08	4,72	6,85	2,29
13	0,00	-	0,00	-	12,90	4,87	4,84	2,08
14	0,00	-	0,00	-	4,44	5,45	4,84	1,92
15	0,00	-	0,00	-	3,23	3,87	2,42	2,33
16	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,81	3,00
17	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,00	-
18	0,00	-	0,00	-	0,81	5,50	0,00	-
Vent calme	0,00	-	0,00	-	4,03	-	15,32	-
Total	0,00	-	0,00	-	56,45	-	43,55	-

¹ Fréquence d'apparition du vent dans le secteur considéré

² Vitesse moyenne du vent

Tableau I.3.b. Fréquences d'occurrence (%) et vitesses du vent dans différents secteurs autour de l'unité d'acide sulfurique pour chaque catégorie de stabilité pendant le printemps.

Secteur	Classes de stabilité							
	Stable (EF)		Neutre (cas D)		Instable (cas C)		Très instable (cas AB)	
	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)
1	0,00	-	0,00	-	5,42	7,46	0,42	3,00
2	0,00	-	0,00	-	3,33	6,75	1,25	1,66
3	0,00	-	0,83	5,00	8,75	6,04	0,42	2,00
4	0,00	-	0,83	3,50	2,92	5,57	0,00	-
5	0,00	-	0,00	-	2,50	6,83	0,83	2,50
6	0,00	-	0,00	-	0,83	5,00	0,83	1,00
7	0,00	-	0,42	1,00	0,42	4,00	0,83	2,50
8	0,00	-	0,00	-	1,25	5,66	0,83	2,00
9	0,00	-	0,00	-	0,42	8,00	0,42	2,00
10	0,00	-	0,00	-	0,83	3,50	0,00	-
11	0,00	-	0,00	-	0,42	4,00	1,67	1,75
12	0,00	-	0,00	-	1,67	4,25	2,50	2,66
13	0,00	-	0,00	-	7,08	5,11	1,25	2,66
14	0,00	-	0,42	1,00	4,58	4,90	2,08	2,60
15	0,00	-	0,42	4,00	10,42	6,36	1,67	2,00
16	0,00	-	0,00	-	2,50	8,00	0,42	3,00
17	0,00	-	0,00	-	0,42	4,00	0,42	2,00
18	0,00	-	0,00	-	2,50	8,33	20,83	2,00
Vent calme	0,83	-	2,08	-	0,83	-	20,83	-
Total	0,83	-	5,00	-	57,08	-	37,08	-

¹ Fréquence d'apparition du vent dans le secteur considéré

² Vitesse moyenne du vent

Tableau I.3.c. Fréquences d'occurrence (%) et vitesses du vent dans différents secteurs autour de l'unité d'acide sulfurique pour chaque catégorie de stabilité pendant l'été.

Secteur	Classes de stabilité							
	Stable (EF)		Neutre (cas D)		Instable (cas C)		Très instable (cas AB)	
	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moy} ² (m s ⁻¹)
1	0,40	1,00	0,00	-	5,42	7,46	0,42	3,00
2	1,61	3,75	0,00	-	3,33	6,75	1,25	1,66
3	1,21	3,00	0,83	5,00	8,75	6,04	0,42	2,00
4	0,40	2,00	0,83	3,50	2,92	5,57	0,00	-
5	0,81	3,00	0,00	-	2,50	6,83	0,83	2,50
6	0,00	-	0,00	-	0,83	5,00	0,83	1,00
7	0,40	3,00	0,42	1,00	0,42	4,00	0,83	2,50
8	0,00	-	0,00	-	1,25	5,66	0,83	2,00
9	0,40	2,00	0,00	-	0,42	8,00	0,42	2,00
10	0,00	-	0,00	-	0,83	3,50	0,00	-
11	0,00	-	0,00	-	0,42	4,00	1,67	1,75
12	0,40	4,00	0,00	-	1,67	4,25	2,50	2,66
13	0,81	2,00	0,00	-	7,08	5,11	1,25	2,66
14	0,00	-	0,42	1,00	4,58	4,90	2,08	2,60
15	0,00	-	0,42	4,00	10,42	6,36	1,67	2,00
16	0,40	1,00	0,00	-	2,50	8,00	0,42	3,00
17	0,00	-	0,00	-	0,42	4,00	0,42	2,00
18	2,02	-	0,00	-	2,50	8,33	20,83	2,00
Vent calme	8,87	-	2,08	-	0,83		20,83	-
Total	0,83	-	5,00	-	57,08		37,08	-

¹ Fréquence d'apparition du vent dans le secteur considéré

² Vitesse moyenne du vent

Tableau I.3.d. Fréquences d'occurrence (%) et vitesses du vent dans différents secteurs autour de l'unité d'acide sulfurique pour chaque catégorie de stabilité pendant l'automne

Secteur	Classes de stabilité							
	Stable (EF)		Neutre (cas D)		Instable (cas C)		Très instable (cas AB)	
	(%) ¹	U _{moj} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moj} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moj} ² (m s ⁻¹)	(%) ¹	U _{moj} ² (m s ⁻¹)
1	0,00	-	1,21	5,33	2,82	8,00	0,40	5,00
2	0,40	4,00	1,61	5,75	4,84	6,91	0,81	4,00
3	0,40	4,00	2,02	5,00	4,03	7,10	2,42	3,50
4	0,00	-	0,81	5,00	2,82	6,00	1,21	4,66
5	0,00	-	0,40	3,00	1,21	6,33	0,40	2,00
6	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,40	2,00
7	0,00	-	0,00	-	0,40	3,00	0,00	-
8	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,81	2,00
9	0,40	1,00	0,00	-	0,40	4,00	0,40	2,00
10	0,40	2,00	0,40	3,00	0,00	-	0,81	3,00
11	0,40	3,00	0,81	3,50	0,00	-	2,02	3,00
12	0,40	2,00	1,61	4,25	1,61	7,00	11,69	3,44
13	0,00	-	1,61	4,50	0,81	6,50	5,65	3,42
14	0,40	3,00	0,40	5,00	1,61	5,75	4,44	3,09
15	0,40	4,00	2,02	5,60	1,21	7,33	1,61	3,00
16	0,00	-	0,40	5,00	0,81	7,50	0,40	4,00
17	0,00	-	0,00	-	0,40	6,00	0,40	3,00
18	0,40	3,00	0,40	2,00	0,40	7,00	0,40	3,00
Vent calme	4,03	-	0,40	-	0,00	-	20,56	-
Total	7,66	-	14,11	-	23,93	-	54,84	-

¹ Fréquence d'apparition du vent dans le secteur considéré

² Vitesse moyenne du vent

1.4.2. Détermination de la concentration horaire moyenne

L'équation (I.14) est utilisée afin de calculer les concentrations horaires moyennes de SO₂ autour du complexe et de prédire le scénario d'impact le plus polluant.

1.5. RESULTATS

1.5.1. Qualité probable de l'air

1.5.1.1. Concentrations à court terme

Les distributions des concentrations à court terme de SO₂ sont présentées aux Figures 1.5. a, b, c et d. Ces résultats obtenus par le biais de l'équation (I.16) sont résumés au Tableau I.4. Ce dernier indique la localisation des zones les plus touchées. Les concentrations de SO₂ les plus élevées sont indiquées dans la colonne de droite.

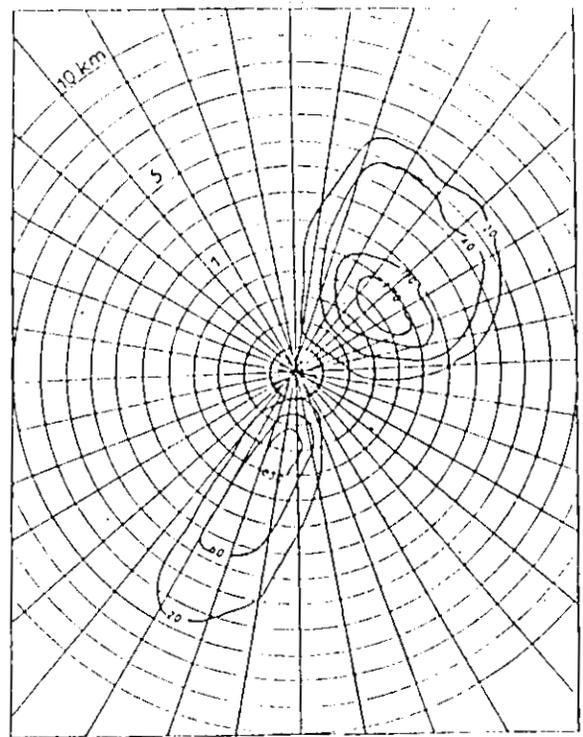
Tableau I.4. Localisation des zones les plus touchées par la pollution et niveaux de pollution correspondants pour quatre mois représentatifs des quatre saisons.

Mois	Zone la plus polluée (km)	Secteur	Gamme des concentrations
Janvier	0,3-2	22 (S-SO)	240-630
Mai	0,2-1	4 et 6 (N-NE)	240-930
Juillet	0,2-2	4 et 6 (N-NE)	185-960
Novembre	0,3-1	24 (SO)	215-275

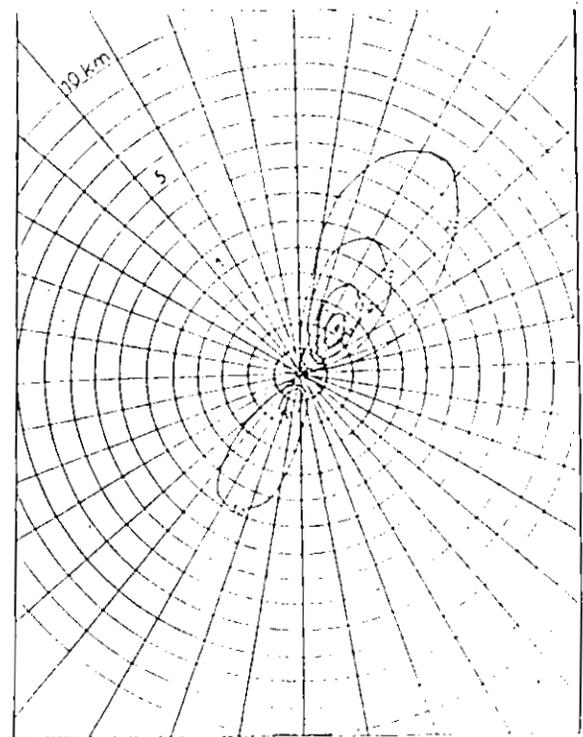
La norme de la qualité de l'air ambiant pour le SO₂ pendant 24 heures telle que stipulée par l'EPA (1971) est de 365 µg m⁻³. Cette valeur ne peut être dépassée plus d'une fois par année. La concentration moyenne de SO₂ pendant quatre jours est, elle, comprise entre 185 et 225 µg m⁻³, selon le même organisme. Guldmann et Shafer (1980) préconisent une concentration critique moyenne sur trois à quatre jours comprise entre 300 et 500 µg m⁻³. On peut conclure que la concentration moyenne pendant quatre jours est non seulement excessive au vu de la norme imposée par l'EPA (Environmental Protection Agency) pendant les quatre mois considérés mais elle dépasse le seuil critique compris entre 300 et 500 µg m⁻³ pendant les mois de janvier, Mai



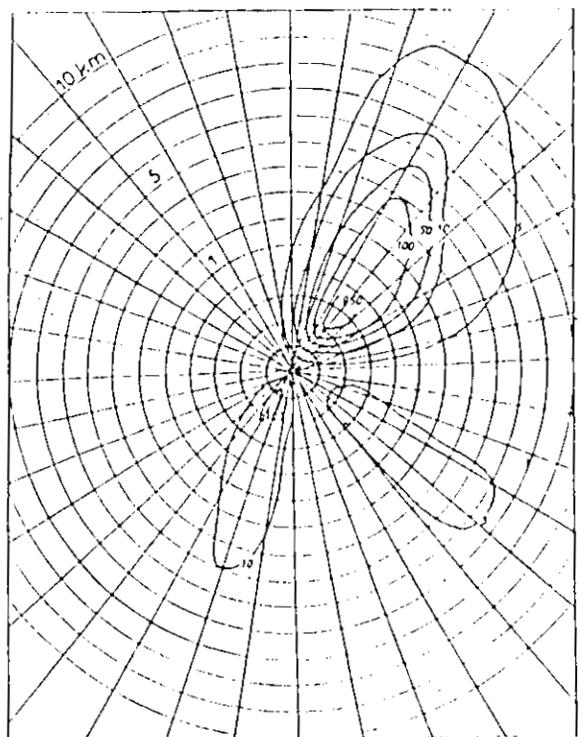
a.



b.



c.



d.

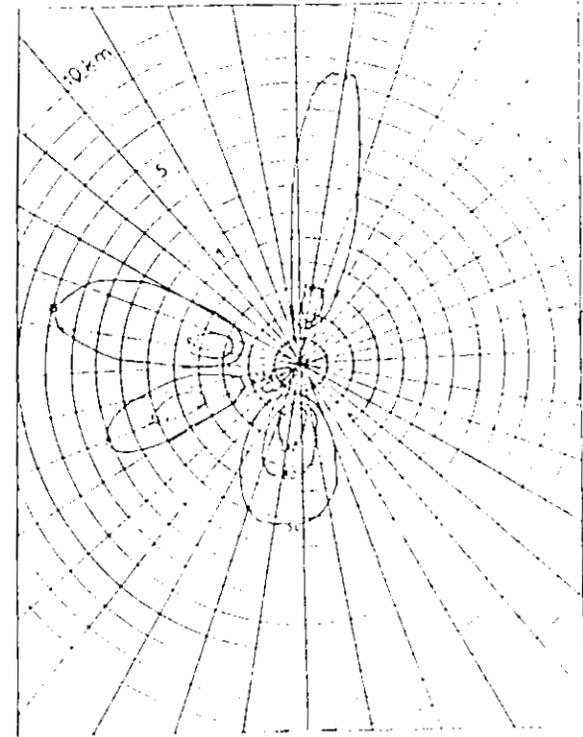


Figure 1.5. a, b, c, d. Concentrations moyennes à court terme de SO_2 ($\mu\text{g m}^{-3}$) calculées pendant quatre jours et représentatives des mois de janvier (a), Mai (b), Juillet (c) et Novembre (d) 1990.

et Juillet 1990.

1.5.1.2. Concentrations à long terme

Les contours de pollution saisonnière par le SO_2 ont été établis pour l'année 1990 (Figures 1.6. a, b, c et d.). Une carte illustrant les contours de pollution annuelle a, à partir de ces résultats, a été établie (Figure 1.7). Ces contours, obtenus toujours au moyen de l'équation (1.16) indiquent deux zones où les concentrations sont maximales. Ces deux zones sont situées dans les secteurs nord-est de la source pendant l'hiver et sud à sud-ouest pendant l'été. La pollution maximale est localisée à 1200 m et 400 m respectivement de la source dans les secteurs mentionnés. Ces résultats sont conformes avec la prédominance des vents du sud-ouest à l'ouest pendant l'hiver et du nord au nord-est durant l'été.

Pendant les saisons intermédiaires (printemps et automne), on assiste aux mêmes phénomènes décrits ci-dessus, selon lesquels les zones les plus polluées sont les zones exposées aux vents dominants (voir section 1.3.2). Cependant, les niveaux de pollution maximale sont nettement moindres que les niveaux précédents.

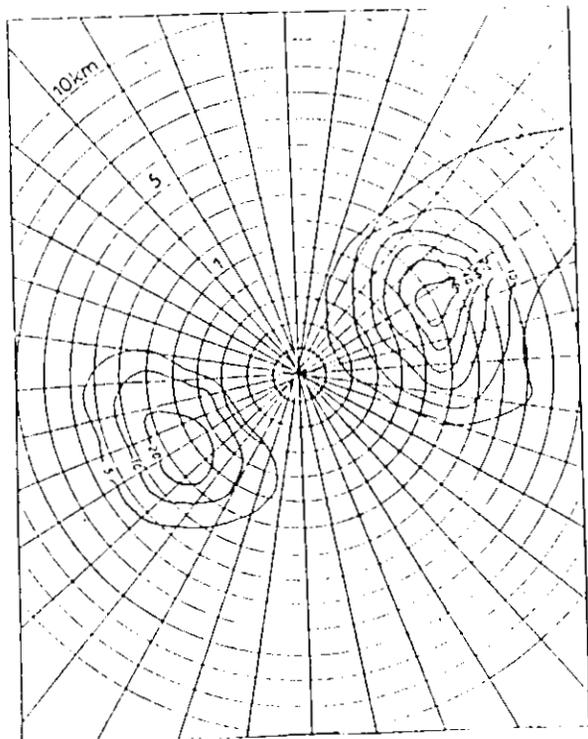
Les concentrations annuelles moyennes de SO_2 les plus élevées sont naturellement localisées dans les zones de pollution maximale en hiver et en été. Cependant, ces concentrations sont inférieures à la norme de la qualité de l'air annuelle établie par l'EPA et qui est de $60 \mu\text{g m}^{-3}$.

1.5.2. Scénario d'impact le plus polluant

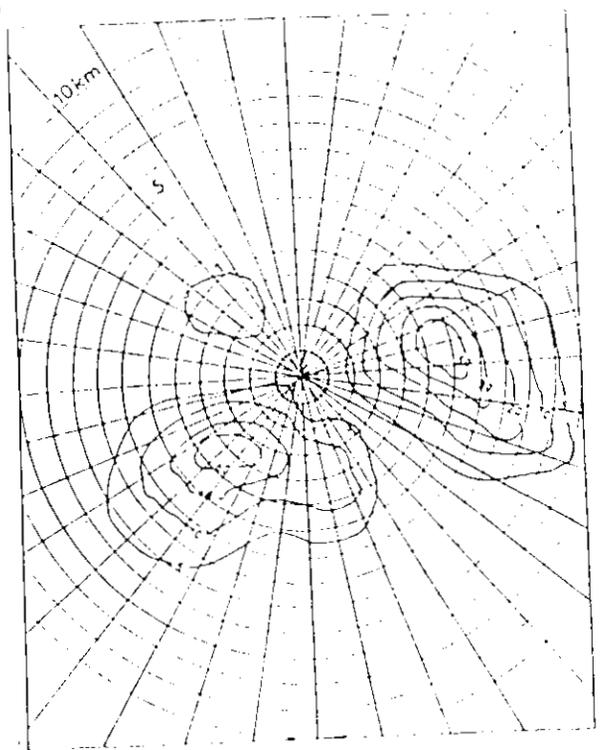
Une forte instabilité thermique liée à une forte insolation et une faible vitesse du vent entraîne des niveaux de pollution plus importants suite à un brassage intense du polluant dans le sens vertical. Par conséquent, les concentrations horaires moyennes de SO_2 ont été calculées en fonction de la distance sous le vent jusqu'à une distance de 2 km en présence de conditions atmosphériques très instables (classe de stabilité A). Les courbes A et B de la Figure 1.8 illustrent les concentrations de SO_2 calculées à diverses distances de la source pour des vitesses de vent de 2 et 3 m s^{-1} respectivement dans ces conditions atmosphériques. On constate que les concentrations les plus élevées et qui sont de 1905 et 1552 $\mu\text{g m}^{-3}$ sont atteintes à une distance de 0,4 km de l'unité pour des vitesses de vent de 2 et 3 m s^{-1} respectivement (courbes a et b). Dans les deux cas considérés, les



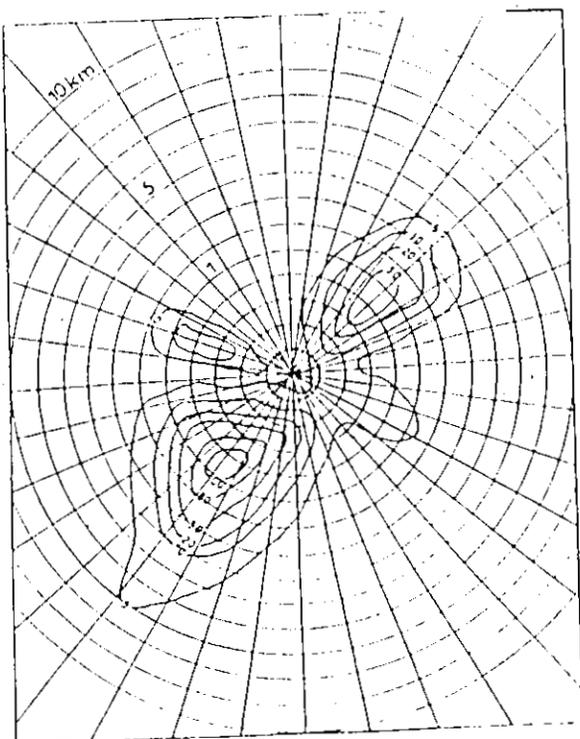
a.



b.



c.



d.

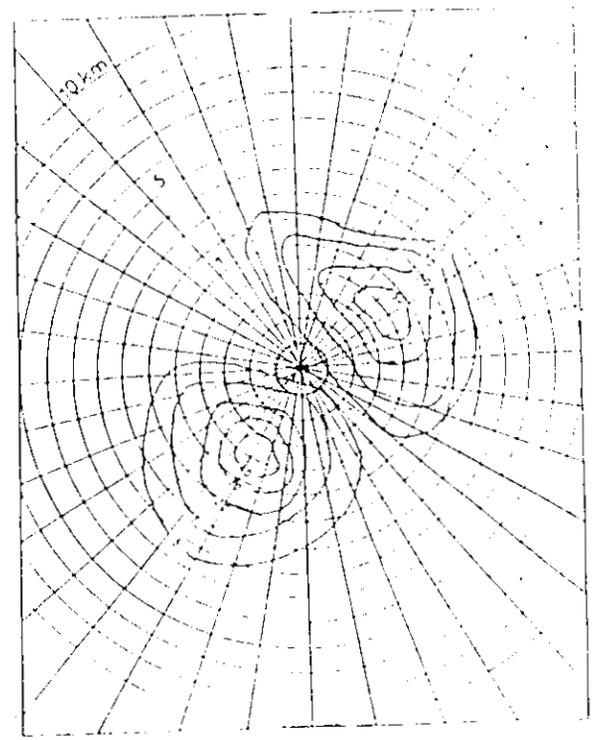


Figure 1.6. a, b, c, d. Concentrations moyennes a long terme de SO_2 ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Hiver (a), Printemps (b), Ete (c) et Automne (d) 1990.

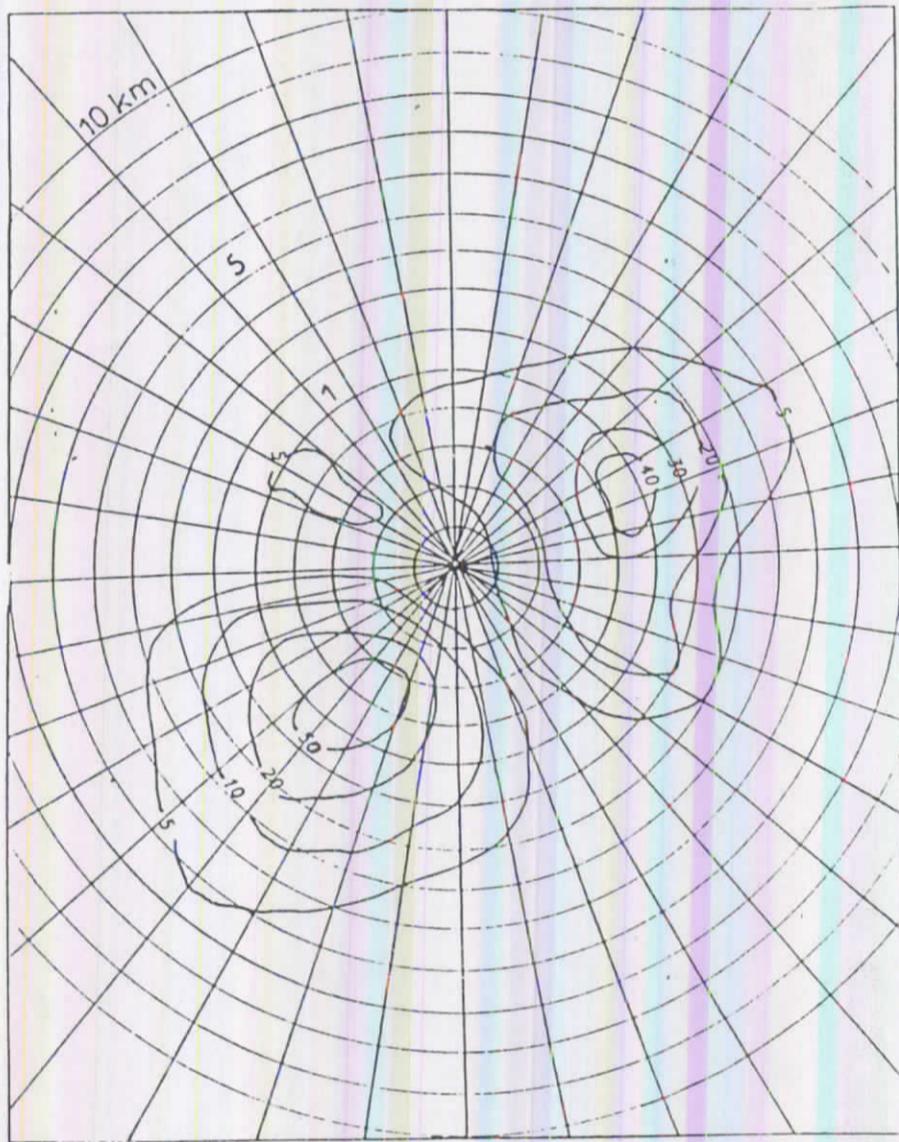


Figure I.7. Concentrations annuelles moyennes de SO₂ (µg m⁻³) pour l'année 1990.

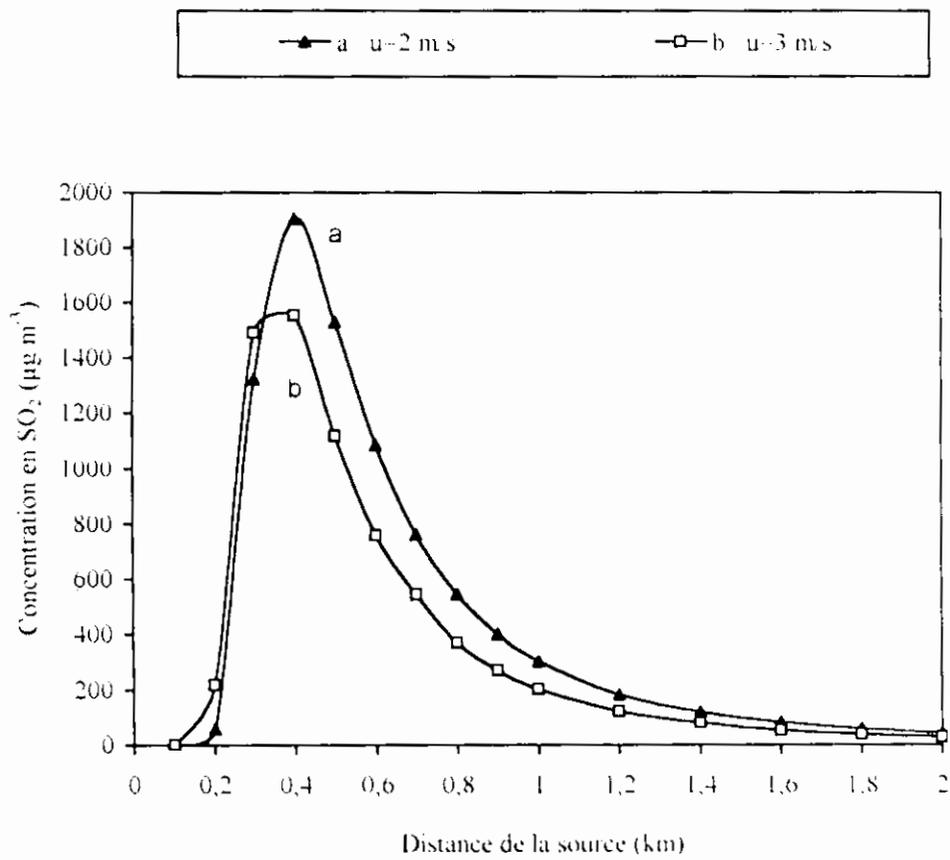


Figure 1.8. Evolution de la concentration en SO₂ en fonction de la distance de la source pour des conditions de forte instabilité atmosphérique (classe A) et pour des vitesses de de vent de 2 et 3 m s⁻¹

SO₂ dépassent la norme horaire de 1300 µg m⁻³ établie par l'EPA (de Nevers, 1995). De telles teneurs de SO₂ peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine, les plantes sensibles et la visibilité. Par conséquent, lors de conditions de forte instabilité thermique couplées à une faible vitesse du vent, l'unité d'acide sulfurique du complexe des engrais azotés et phosphatés Asmidal aurait probablement un impact sérieux sur un rayon compris entre 0,3 et 0,6 km.

I.6. CONCLUSIONS

Cette étude a révélé que :

- La concentration annuelle moyenne de SO₂ au sol est inférieure à la norme de la qualité de l'air (60 µg m⁻³).
- Les zones les plus touchées par la pollution due au SO₂ sont celles où les concentrations à moyen terme dépassent la norme de la qualité de l'air de l'EPA (185-225 µg m⁻³, moyenne de quatre jours) et ceci a lieu pendant les mois de Janvier, Mai et Juillet.
- En cas de forte instabilité atmosphérique liée à une forte insolation et une faible vitesse du vent, l'unité d'acide sulfurique aurait un impact sérieux à des distances comprises entre 0,3 et 0,5 km sous le vent (1905 et 1552 µg m⁻³).

II. EVALUATION DES DEPOTS DE SO₂ PAR VOIE SECHE ET PAR VOIE HUMIDE

II.1. INTRODUCTION

Lorsque le SO₂ se dissout dans les précipitations, il se peut que sa conversion en acide sulfurique ne puisse avoir lieu en raison d'un temps de réaction insuffisant. Les réactions de dissociation en phase aqueuse peuvent, cependant, contribuer à l'acidification des eaux de pluie. La plupart des études sur les pluies acides ont porté sur la relation existant entre l'acidité des précipitations et les sulfates (SO₄²⁻) résultant des émissions anthropiques de SO₂ (Brook *et al.*, 1993). Certaines approches ont été basées sur les modèles de récepteurs faisant appel aux données statistiques afin d'établir une relation entre les concentrations en sulfates et les quantités de SO₂ émises. Plusieurs autres modèles ont également été proposés afin d'étudier le transfert atmosphérique des polluants, les dépôts par voie sèche et par voie humide ainsi que les phénomènes réactionnels au sein des nuages et des précipitations. Tous les modèles font l'objet d'études de sensibilité des dépôts en fonction de divers

facteurs tels que les concentrations en polluants et les processus physico-chimiques et dynamiques se déroulant au sein des nuages.

L'objet de la présente étude est d'évaluer le pH des précipitations lié aux émissions de SO_2 par l'unité d'acide sulfurique et les quantités de SO_2 déposées par voie humide et par voie sèche au voisinage de la ville de Annaba pendant l'année 1995. L'estimation de SO_2 lessivé par les précipitations a été faite en utilisant un modèle de calcul de la quantité de gaz absorbé par des gouttes d'eau en fonction du temps (Seinfeld, 1986). Le seul mécanisme d'acidification simulé a été celui de l'absorption de SO_2 gazeux par des gouttes de pluie en mouvement entre la base des nuages et le sol. On considère généralement que ce mécanisme ne contribue que très peu à l'acidification des eaux de pluies vu que). En effet, la conversion de SO_2 en sulfates ne peut avoir lieu pendant le laps de temps trop court que dure la chute des gouttes de pluie entre les nuages et le sol (quelques dizaines de secondes seulement). Le pH des précipitations a, néanmoins, été calculé sur la base des réactions de dissociation subies par le SO_2 en phase aqueuse pour démontrer l'effet de celles-ci sur l'acidification. Les deux processus d'acidification reconnus comme étant les plus importants sont ceux qui se déroulent au sein des nuages et sont, notamment, l'oxydation de SO_2 en phase aqueuse et l'entraînement de particules d'aérosols nucléées à base de sulfates (Seinfeld, 1986). Ces deux processus n'ont pu être envisagés dans cette étude étant donné que le panache de SO_2 n'atteint pas les nuages situés à une altitude minimale de 3000 m au dessus de la ville de Annaba. En outre, l'entraînement par les précipitations d'aérosols de sulfates formés en phase gazeuse au dessous des nuages n'est pas considéré non plus vu que sa contribution à l'acidification des pluies est négligeable (Daum *et al.*, 1983; Tanner *et al.*, 1981).

L'autre mode d'entraînement de SO_2 au sol est le dépôt par voie sèche. Le SO_2 est très soluble dans l'eau et peut donc être très rapidement absorbé par les voies respiratoires de l'homme, pouvant entraîner de ce fait la bronchite chronique. Le SO_2 est également connu pour son action phytotoxique. La quantité de SO_2 déposée par voie sèche peut être estimée à partir des concentrations dans l'air et de la vitesse de dépôt du polluant gazeux (Sirois et Fricke, 1992). La détermination du pH des précipitations et l'estimation des quantités de SO_2 déposées par voie humide et sèche a pu être faite grâce à l'utilisation du modèle de dispersion Gaussienne qui a permis de calculer les concentrations horaires moyennes du polluant.

II.2. LES PLUIES ACIDES

Une fois émis dans l'atmosphère, le SO_2 peut être converti en sulfates par des processus en phase gazeuse et aqueuse à la fois. En outre, le SO_2 et les aérosols de sulfates peuvent être entraînés au sol par les eaux de pluie. Les aérosols de sulfates peuvent servir de noyaux de condensation aux gouttelettes de pluie. Il en résulte que le SO_2 atmosphérique peut être incorporé sous forme de sulfates dans les précipitations. Le SO_2 peut également se déposer par voie sèche. Le point de chute du polluant peut être plus ou moins proche de la source d'émission selon la hauteur de la cheminée, l'importance des précipitations, la composition chimique de l'atmosphère, etc. Bien que l'expression "pluies acides" implique l'élimination du polluant par voie humide seulement, il faut noter que les effets attribuables à ces pluies sont en fait le résultat de la combinaison des dépôts par voie humide et par voie sèche.

L'acidité naturelle des eaux de pluie correspond à un pH de 5,6 qui est celui de l'eau en équilibre avec la concentration atmosphérique globale de CO_2 (330 ppm) (Seinfeld, 1986). L'existence de pH inférieurs à 5,0 au sein des précipitations dénote l'existence d'influences anthropiques certaines. Cependant, seules les précipitations ayant un pH inférieur à 4,5 présentent un risque d'atteinte aux plantes et à la vie aquatique (de Nevers, 1995).

II.2.1. Effets des pluies acides

Les effets des pluies acides sur les écosystèmes ne sont pas encore tout à fait élucidés, excepté peut-être en ce qui concerne le mécanisme d'atteinte à la vie aquatique. Quelques uns des effets qui pourraient être invoqués sont :

- L'attaque directe des forêts peut provoquer une nécrose des feuilles entraînant une détérioration de la santé des arbres. La pénétration directe de certains polluants tel que le SO_2 par les stomates peut s'accompagner d'une destruction des chloroplastes (réservoirs de chlorophylle).
- Les pluies lessivent les feuilles et entraînent les polluants vers le sol où leur acidité dissout et évacue les éléments majeurs dont se nourrissent les racines (magnésium surtout) provoquant une carence alimentaire (Ronneau, 1993).
- Un excès d'acidité peut dissoudre l'aluminium du sol qui devient alors toxique pour les racelles chargées de puiser dans le sol eau et nutriments. Cet aluminium est également responsable de l'asphyxie des poissons suite à une détérioration de leurs branchies (Schofield *et*

al., 1982).

La détérioration des écosystèmes ne peut avoir lieu, selon Seinfeld (1986), que lorsque la quantité de SO_2 déposée par voie humide dépasse $20 \text{ kg hectare}^{-1} \text{ an}^{-1}$.

II.2.2. Mécanismes d'acidification

Les trois principaux mécanismes d'acidification des précipitations sont par ordre d'importance

- La conversion de SO_2 en acide sulfurique en phase aqueuse au sein du nuage.
- La chute de particules d'aérosols nucléées au sein des nuages et renfermant des sulfates.
- Le lessivage d'aérosols de sulfates par les précipitations au dessous des nuages.
- La quatrième voie d'acidification des pluies est due à la formation de sulfates au sein des gouttelettes en mouvement de la base des nuages vers le sol. Ce mécanisme n'est généralement pas considéré car l'intervalle de temps le caractérisant ne permet pas l'oxydation du SO_2 en sulfates.

II.3. DESCRIPTION DU SITE

II.3.1. Description du procédé de production

L'unité d'acide sulfurique utilise le procédé de contact en présence de pentoxyde de vanadium afin de produire l'acide sulfurique nécessaire à l'attaque du minerai de phosphate. Sa capacité de production est de 1500 tonnes par jour. Le principe du procédé repose sur la combustion du soufre à une température de 1100°C suivie d'une oxydation catalytique du SO_2 en SO_3 . Généralement, 96 à 98,5 % de dioxyde de soufre est converti en trioxyde de soufre dans la chambre de combustion. Finalement, le SO_3 est absorbé dans une solution aqueuse de H_2SO_4 .

Les gaz émis par la tour d'absorption contiennent principalement du SO_2 non converti, du SO_3 non absorbé et un aérosol de H_2SO_4 . Ce dernier se forme principalement lorsque l'humidité résiduelle des effluents gazeux se combine avec le SO_3 de la tour de conversion et quand la température descend en dessous du point de rosée du SO_3 . L'aérosol d'acide sulfurique ainsi formé est éliminé avant le rejet de l'effluent gazeux vers l'atmosphère. Un filtre approprié dénommé "demister"

permet de se débarrasser des gouttelettes d'acide très fines. Cependant, le SO₂ sortant de la tour d'absorption est rejeté par une cheminée vers l'atmosphère.

II.3.2. Topographie et météorologie

Le complexe de engrais phosphatés et azotés est situé à 3 km de la ville de Annaba. L'unité d'acide sulfurique au sein de ce complexe constitue la source principale de pollution au voisinage de la ville en sus d'autres foyers industriels. A l'exception de quelques collines dans le secteur nord à nord-ouest, le sol est assez plat.

Les données tri-horaires concernant la quantité, la localisation et la durée des précipitations ainsi que la direction et la vitesse du vent ont été recueillies auprès de la station météorologique de Annaba pour l'année 1995. Les classes de stabilité ont été déterminées comme au point 1.2.4.

Les paramètres à l'émission ont déjà été cités au point 1.3.1. Les données statistiques concernant les moyennes arithmétiques ainsi que les valeurs maximales et minimales des concentrations horaires moyennes de SO₂ calculées dans l'axe du panache pendant et hors des périodes des précipitations sont reprises aux Tableaux 1.5 et 1.6.

II.4. LE MODELE

II.4.1. Le pH

En supposant que les principaux gaz atmosphériques sont le SO₂ et le CO₂, la concentration d'ions hydrogène dans les eaux de pluie peut être calculée à partir de l'équation d'électroneutralité suivante:

$$[H^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (1.17)$$

et la loi des gaz parfaits

$$P_{SO_2} = C R T \quad (1.18)$$

où

C est la concentration de SO₂ en phase gazeuse (mole l⁻¹)

Tableau I.5. Moyennes arithmétiques et valeurs maximales et minimales des concentrations horaires moyennes de SO₂ calculées dans l'axe du panache, nombre et quantité des précipitations coïncidant avec le panache dans les secteurs situés à l'Est de la côte durant l'année 1995.

Secteurs	SO ₂ (µg m ⁻³)			Nombre des précipitations coïncidant avec le panache (1995)	Quantité de précipitations (mm)
	Moy (DS*)	Max	Min		
1	236 (133)	462	91	5	53
2	458 (524)	1484	36	7	15.26
3	369 (293)	1029	112	7	10.66
4	498 (382)	1029	147	3	5.38
6	178 (98)	317	106	3	25.53
7	663 (605)	43	1484	3	32.77
9	389.5	462	317	2	8.90
10	317	317	317	1	3.96
11	596	596	596	1	0.24
12	416 (435)	1029	72	3	5.64
13	106	106	106	1	1.95
14	199	199	199	2	5.58
15	571	1029	112	2	1.56
18	173	198	147	2	7.17
19	106	106	106	1	0.022
20	649 (594)	1484	147	3	0.47
21	633 (494)	1484	106	6	3.09
22	382 (415)	1484	72	12	59.98
23	627 (474)	1484	72	12	22.82
24	338 (245)	1029	106	24	60.18
25	462 (449)	1484	91	19	59.48
26	369 (344)	1484	91	29	83.07
27	390 (304)	1029	54	30	60.29
28	716 (579)	1484	147	11	28.99
29	416 (358)	1029	147	8	15.43
30	285 (266)	1029	106	10	15.39
31	215	215	215	1	1.01
32	210 (60)	273	112	4	4.5
33	295	317	273	2	4.12
34	312 (87)	462	241	4	2.64
35	228	241	215	2	7.21
36	225 (68)	317	91	13	56.2

* DS est la déviation standard de toutes les valeurs des concentrations horaires moyennes de SO₂

Tableau I.6. Moyennes arithmétiques et valeurs maximales et minimales des concentrations horaires moyennes de SO₂ calculées dans l'axe du panache utilisées pour l'estimation de la quantité de SO₂ déposée par voie sèche dans chacun des secteurs pendant l'année 1995.

Secteurs	SO ₂ (µg m ⁻³)			Fréquence d'occurrence du vent au sein de chaque secteur (%)
	Moy (DS*)	Max	Min	
18	845 (1293)	4230	94	17
19	1607 (1818)	6344	124	13
20	1704 (2090)	6344	12	26
21	1749 (2008)	6344	94	67
22	1275 (1748)	6344	8	107
23	984 (1258)	4230	12	87
24	955 (1296)	6344	12	123
25	1032 (1658)	6344	12	42
26	452 (395)	1645	12	26
27	688 (1159)	6344	8	33
28	490 (376)	1645	124	17
29	637 (671)	1235	124	11
30	468 (494)	1645	152	7
31	752 (775)	2466	298	6
32	1309	2466	152	2
33	930 (1355)	4230	183	7
34	318 (128)	518	183	10
35	604 (594)	1645	94	10
36	375 (306)	1645	38	72
1	254 (139)	518	47	40

* DS est la déviation standard de toutes les valeurs des concentrations horaires moyennes de SO₂

R est la constante universaelle des gaz parfaits = 0,082 atm l mole⁻¹ K

T est la température ambiante (K)

En utilisant le produit ionique de l'eau et les constantes d'équilibre de l'hydrolyse du SO₃⁻ et du CO₃⁻ ainsi que les constantes d'équilibre de dissociation du SO₂ et du CO₂ dissous, on obtient

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_{hs} K_{s1} P_{SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{hs} K_{s1} K_{s2} P_{SO_2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{hc} K_{c1} P_{CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{hc} K_{c1} K_{c2} P_{CO_2}}{[H^+]^2} \quad (1.19)$$

ou

K_w, le produit ionique de l'eau = 10⁻¹⁴ à 25 °C

K_{hs}, la constante d'équilibre de l'hydrolyse du SO₂

K_{hc}, la constante d'équilibre de l'hydrolyse du CO₂

K_{s1}, la première constante de dissociation d'équilibre du SO₂ dissous = 1,29 × 10⁻⁷ mole l⁻¹

K_{s2}, la deuxième constante de dissociation d'équilibre du SO₂ dissous = 6,014 × 10⁻⁸ mole l⁻¹

K_{c1}, la première constante de dissociation d'équilibre du CO₂ dissous = 4,283 × 10⁻⁷ mole l⁻¹

K_{c2}, la deuxième constante de dissociation d'équilibre du SO₂ dissous = 4,687 × 10⁻⁸ mole l⁻¹

P_{CO₂}, pression partielle de CO₂ = 330 ppm

P_{SO₂}, pression partielle de SO₂

T, température ambiante = 298 K

La concentration de protons H⁺ est calculée pour chacune des périodes de coïncidence des précipitations avec le panache au courant de l'année 1995 selon l'équation (1.19), puis, elle est multipliée par la hauteur des précipitations. Les concentrations surfaciques ainsi obtenues sont additionnées dans chaque secteur et le résultat est divisé par la profondeur annuelle totale des précipitations croisant le panache afin d'obtenir la concentration annuelle moyenne de H⁺. Cette dernière est ensuite convertie en pH.

II.4.2. Détermination des dépôts de SO₂ par voie humide

II.4.2.1. Absorption de SO₂ par une gouttelette aqueuse en régime transitoire

L'utilisation du modèle de dispersion Gaussienne a permis, par le biais d'un programme en Fortran, d'estimer les concentrations horaires moyennes de SO₂ sous le vent à n'importe quelle distance de la

source d'émission selon les données météorologiques tri-horaires de l'année 1995. Ces concentrations permettent de prédire le pH des précipitations et les dépôts de SO₂ par voie humide et par voie sèche. En outre, l'estimation du pH et de la quantité de SO₂ lessivé suppose la détermination de toutes les périodes de coïncidence spatiale entre les précipitations et le panache. Si on admet que la loi de Henry et la loi des gaz parfaits sont applicables, on peut écrire (Seinfeld, 1986) :

$$M(t) = \frac{4}{3} \frac{H R_p^3 D_g R C_\infty}{x_{\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{3 D_g x_{\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}}}{R_p^2 H R T} \left(t + \frac{2 R_p \sqrt{t}}{\sqrt{D_g}} \right) \right) \right] \quad (1.20)$$

où

M(t) est la quantité de SO₂ absorbée par une goutte de l'eau (moles)

H est la constante de Henry (mole l⁻¹ atm⁻¹)

x_{SO₂,H₂O} est la fraction molaire de SO₂ dans la phase liquide

R_p est le rayon de la goutte de liquide (cm)

D_g est le coefficient de diffusion du SO₂ en phase gazeuse (cm² s⁻¹)

R est la constante universelle des gaz parfaits (atm cm³ mole⁻¹ K⁻¹)

C_∞ est la concentration de SO₂ dans la phase gazeuse (mole l⁻¹)

t est la durée du processus d'absorption (s)

T est la température de la phase gazeuse (K)

II.4.2.2. Estimation de C_x

C_x représente la concentration moyenne de SO₂ à travers l'épaisseur du panache pour un temps d'échantillonnage de 1 heure. Elle peut être écrite comme suit :

$$C_x = \frac{\int_{H_1}^{H_2} C(x, y, z, H) dz}{H_p} \quad (1.21)$$

où

H est la hauteur effective de cheminée (m)

H₁ est la limite supérieure du panache (m)

H₂ est la limite inférieure du panache (m)

H_p est l'épaisseur verticale du panache (m)

$C(x,y,z)$ est la concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) telle que calculée par l'équation du panache Gaussien (1.14) à une position de coordonnées (x, y, z)

L'épaisseur verticale du panache H_p est donnée par Turner (1969) comme suit :

$$H_p = 4\sigma_z \quad (1.22)$$

II.4.2.3. Estimation du temps d'absorption

Plusieurs expressions peuvent être utilisées pour calculer la vitesse de chute terminale $V(t)$ en fonction de la taille de la goutte (Calvert et Stockwell, 1984). La corrélation suivante sera utilisée

$$V(t) = 958 \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{D}_p}{0.1710}\right)^{1.147} \right] \quad (1.23)$$

où \bar{D}_p est le diamètre de goutte moyen (cm) et $V(t)$ est en cm s^{-1} . Le rayon de goutte moyen est, selon, l'agence météorologique de Annaba, de l'ordre de 0.1 cm et on supposera qu'il est le même pour toutes les gouttes.

La durée du processus d'absorption de SO_2 correspond au temps mis par la goutte pour traverser le panache et s'écrit :

$$t = \frac{\text{hauteur du panache}}{\text{vitesse terminale}} \quad (1.24)$$

II.4.3. Dépôt par voie sèche

On suppose que la vitesse de dépôt de SO_2 dans l'atmosphère est de 1 cm s^{-1} . Bien que la vitesse de chute dépende de plusieurs facteurs dont l'insolation, la stabilité atmosphérique, la température, l'humidité, la vitesse du vent, etc., une valeur proche de 1 cm s^{-1} pour le SO_2 est souvent rapportée dans la littérature (National center for Atmospheric Research, 1982). Etant donné que les données météorologiques sont tri-horaires, la quantité de SO_2 déposée par voie sèche est déterminée pour des périodes de trois heures comme suit :

$$Q = \sum_{i=1}^n 10800 \cdot C \cdot V \cdot 10^{-5} \quad (1.25)$$

où

Q est la quantité de SO₂ déposée par voie sèche (kg ha⁻¹ an⁻¹)

C est la concentration horaire moyenne de SO₂ (µg m⁻³)

V est la vitesse de dépôt de SO₂ (m s⁻¹)

n est le nombre de périodes de trois heures sans précipitations au courant de l'année 1995.

II.5. RESULTATS ET DISCUSSION

II.5.1. Le pH

Les valeurs estimées du pH indiquent que les pluies affectées par le panache de SO₂ sont acides (Figure I.9). Malgré que la conversion de SO₂ en H₂SO₄ ne puisse avoir lieu au cours du lessivage du polluant par les précipitations qui ne dure que quelques dizaines de secondes, les réactions de dissociation en phase aqueuse au sein des gouttes de pluie conduisent à des valeurs de pH comprises entre 4,2 et 4,7. Les valeurs de pH dans les secteurs 5, 8, 16 et 17 représentent l'acidité naturelle de l'eau de pluie qui ne croise pas le panache de SO₂. Les structures métalliques et les constructions en béton risquent donc de subir les effets de la corrosion dans de telles conditions. Eu égard aux faibles quantités de précipitations acides, le risque d'acidification des cours d'eau par voie humide est à écarter, cependant.

II.5.2. Dépôt par voie humide

Les quantités de SO₂ déposées par voie humide sont indiquées pour les différents secteurs entourant l'unité d'acide sulfurique à la Figure I.10. Les quantités déposées varient de 0,05 à 0,41 kg hectare⁻¹ an⁻¹. La quantité moyenne de SO₂ déposée dans tous les secteurs est de 0,128 kg hectare⁻¹ an⁻¹. Ces valeurs sont faibles car le panache n'atteint pas les nuages qui, selon les données de la station météorologique locale sont le plus souvent situés au delà d'une altitude de 3000 m au dessus de la ville de Annaba. Cette situation est responsable de l'absence des deux principaux mécanismes d'incorporation d'acide sulfurique dans les précipitations au sein des nuages, à savoir, l'oxydation de SO₂ en H₂SO₄ en phase aqueuse et la formation de particules d'aérosols

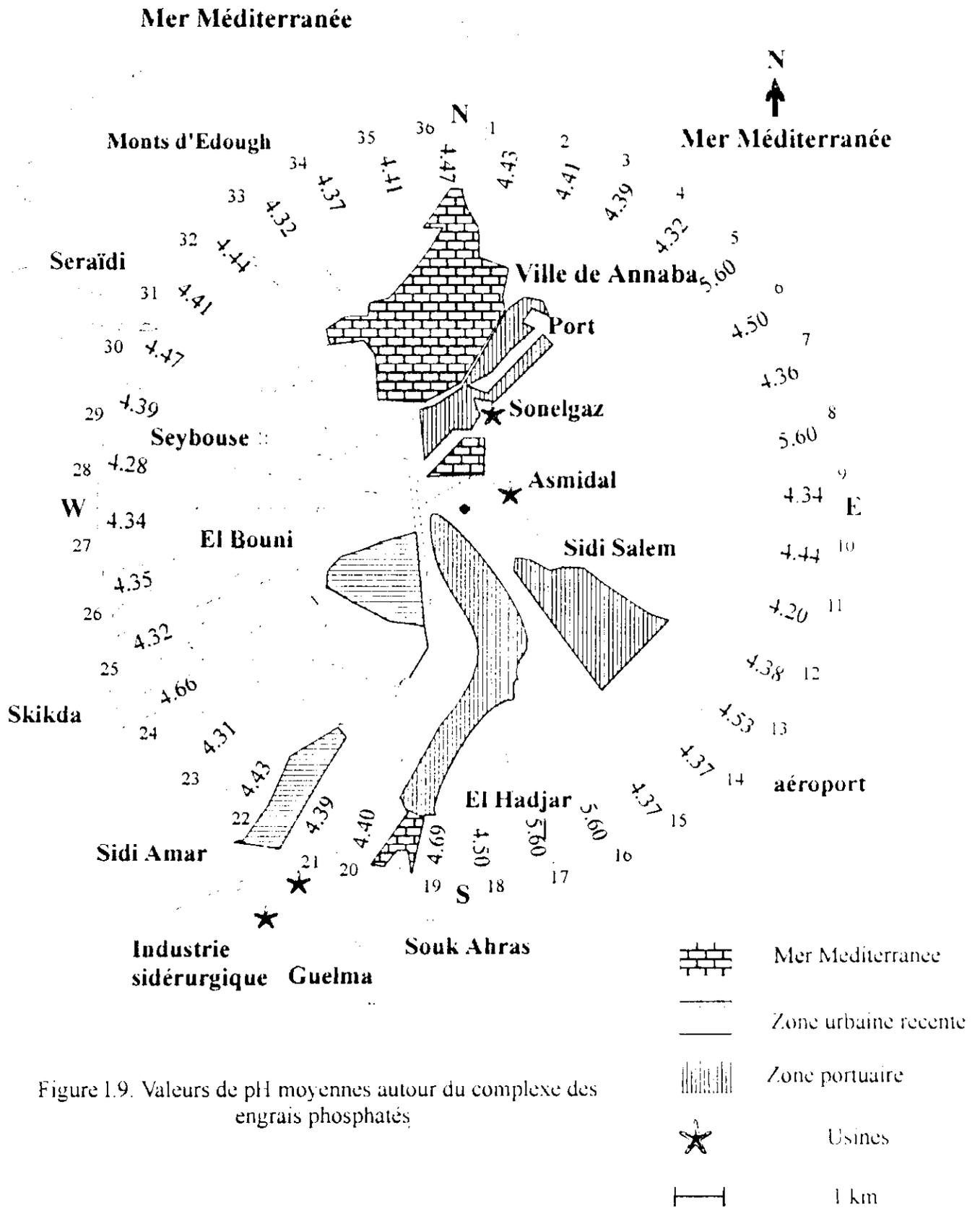


Figure 1.9. Valeurs de pH moyennes autour du complexe des engrais phosphatés

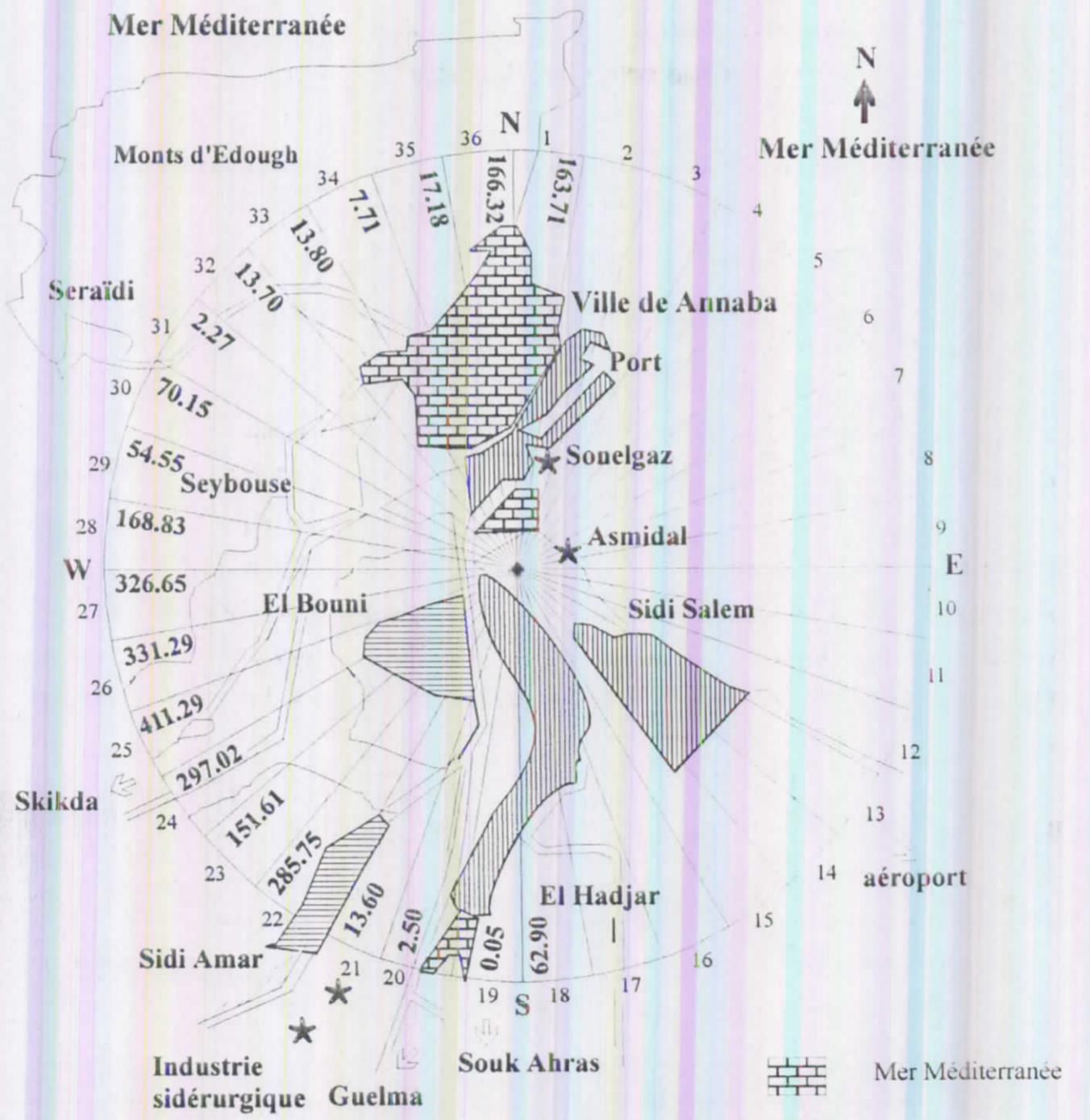


Figure I.10. Quantités annuelles de SO₂ déposées par voie humide autour du complexe des engrais phosphatés (kg ha⁻¹ an⁻¹ x 10³).

nucléées renfermant des sulfates (Hegg, 1983; Kleinmann, 1984). En outre, comme on l'a souligné, les particules d'aérosol de sulfates résultant de l'oxydation de SO₂ en phase gazeuse ne contribuent pas significativement à l'acidification des pluies (Daum *et al.*, 1983). L'échelle de temps du quatrième mécanisme considéré dans cette étude, c'est-à-dire, la production d'acide sulfurique au sein des gouttes en cours de chute, est nettement moindre que celle de l'oxydation se déroulant au sein des nuages. Malgré que ce mécanisme d'acidification est d'importance mineure en regard des autres processus d'incorporation des sulfates, il exerce néanmoins une influence certaine sur le pH des pluies dont la valeur maximale est de 4,7.

II.5.3. Dépôt par voie sèche

La charge de SO₂ déposée par voie sèche a été calculée pour les vingt secteurs (18-1) qui englobent la ville de Annaba et la zone très peuplée de El-Bouni. Les secteurs 2 à 17 n'ont pas été considérés car ils sont situés sur la côte Est de la région entourant l'unité d'acide sulfurique. Les résultats sont repris à la Figure I.11. Les valeurs calculées indiquent que la zone la plus touchée est celle se trouvant au Sud Ouest. Le dépôt sec moyen est de $3,73 \cdot 10^3$ kg hectare⁻¹ an⁻¹. Le rapport des dépôts humide et sec dans les secteurs considérés est de $29 \cdot 10^3$. Par conséquent, les quantités de SO₂ déposées par voie humide ne reflètent pas le risque de déséquilibre de l'écosystème dans cette région.

II.6. CONCLUSIONS

Sur la base des résultats de cette étude, on peut conclure que, hormis la pollution de fond, le dépôt de SO₂ par voie humide ne représente que 0,0035 % de la quantité totale de SO₂ déposée au voisinage de la ville de Annaba. Les raisons de cette faible contribution sont :

- Les faibles quantités de précipitations pendant la période considérée,
- La faible distance séparant la ville de Annaba de l'unité d'acide sulfurique (3 km) et par conséquent la surélévation insuffisante du panache qui ne peut de ce fait pénétrer dans les nuages et déclencher les mécanismes de production de sulfates les plus importants mentionnés plus haut,
- Les réactions chimiques dans l'atmosphère qui entraînent la conversion des NO_x et des composés organiques volatils en composés acides et la contribution de la brume et de la rosée au dépôt par voie humide n'ont pas été pris en considération.

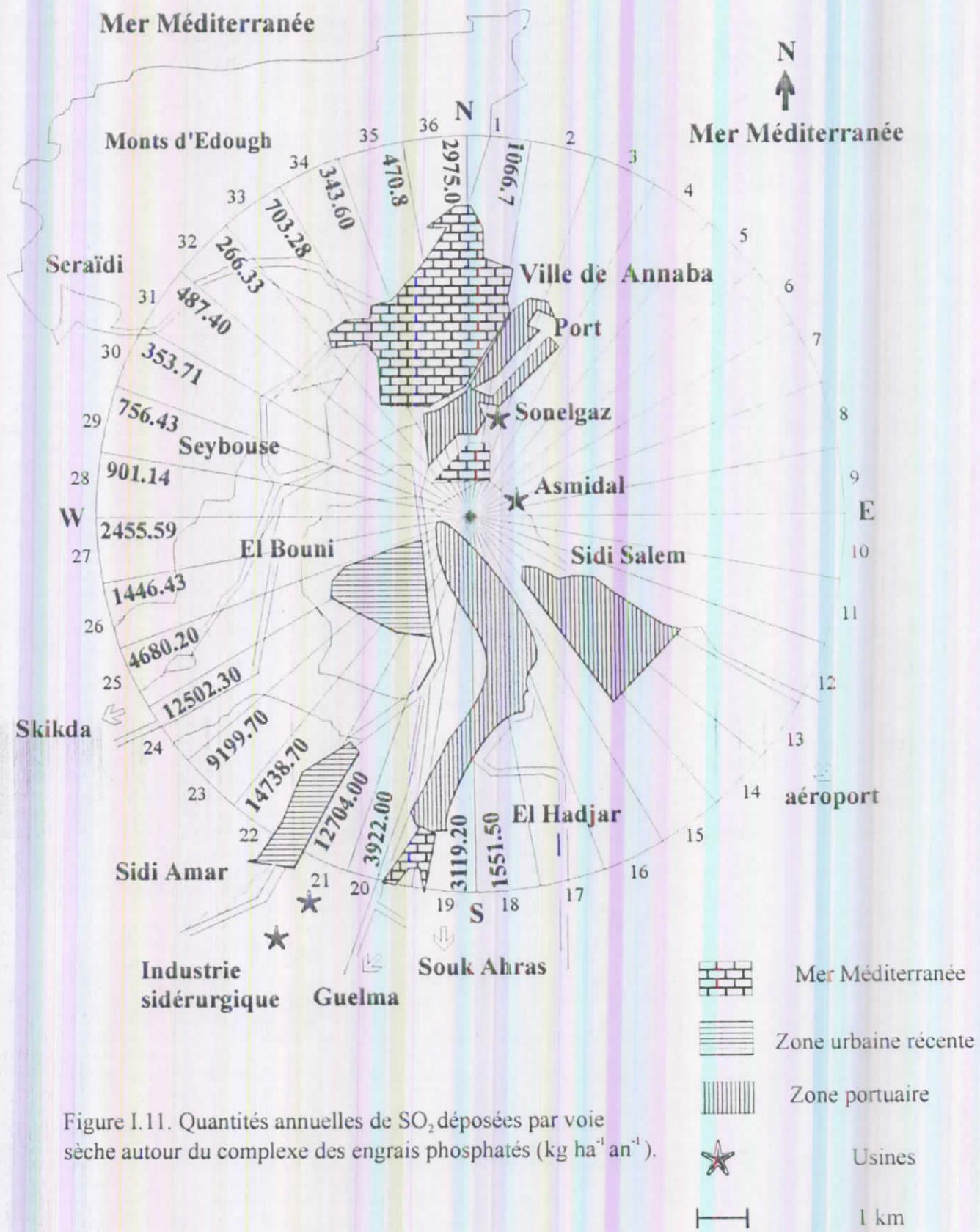


Figure I.11. Quantités annuelles de SO₂ déposées par voie sèche autour du complexe des engrais phosphatés (kg ha⁻¹ an⁻¹).

Cependant, les valeurs de pH prédites au sein des précipitations démontrent clairement le rôle joué par les réactions de dissociation du SO_2 en phase aqueuse ayant lieu entre les nuages et le sol même si on suppose l'absence de production de sulfates. Ces valeurs suggèrent qu'une plus grande quantité de SO_2 est susceptible d'être déposée au delà de la ville de Annaba suite aux processus d'acidification majeurs ayant lieu au sein des nuages.

Faisant suite à l'évaluation de la pollution par le SO₂, la question du traitement constitue la deuxième partie de ce travail. Parmi les techniques de contrôle existantes, la bioépuration représente une option intéressante. Etant donné l'impossibilité matérielle d'étudier le traitement de ce polluant en Algérie, et vu que les travaux se sont poursuivis dans un laboratoire à l'étranger qui n'envisageait que le traitement biologique de composés organiques volatils, nos efforts se sont orientés vers la maîtrise de ce procédé pour le traitement de la méthyle éthyle cétone. L'épuration biologique des gaz est une technologie en plein développement. L'idée d'utiliser les micro-organismes pour la dépollution des gaz est motivée par leur capacité à dégrader un grand nombre de composés organiques et inorganiques et par les coûts que nécessitent les techniques chimiques de dépollution.

CHAPITRE II. REVUE DE LA LITTÉRATURE

I. INTRODUCTION	52
II. LE POLLUANT : LA METHYLE ETHYLE CETONE	57
II.1. DENOMINATION ET CARACTERISTIQUES	
II.2. RISQUES POUR LA SANTE HUMAINE	
II.3. APPLICATIONS INDUSTRIELLES	
II.4. NORMES DE REJET DE LA MEK DANS L'ATMOSPHERE	
II.5. CHOIX DE LA METHYLE ETHYLE CETONE	
III. ETAT DE LA QUESTION	61
III.1. CONSIDERATIONS FONDAMENTALES A PROPOS DES SYSTEMES A CELLULES IMMOBILISEES	
III.1.1. Intérêt des biofilms	
III.1.2. Aspects cinétiques : régime cinétique et diffusionnel	
III.1.3. Facteurs limitant la dégradation d'un COV dans un réacteur à phase gazeuse	
III.1.3.1. La communauté microbienne	
III.1.3.2. Le support et les conditions physiologiques	
III.1.3.3. Le débit liquide	
III.1.3.4. L'oxygène	

III.1.3.5. Facteurs influençant le transfert	
III.1.3.6. Conclusion	
III.2. LES PROCÉDES BIOLOGIQUES DE TRAITEMENT DES GAZ	
III.2.1. Les biofiltres	
III.2.2. Les lits bactériens	
III.2.3. Les biolaveurs	
III.3. ORIENTATIONS DE CHOIX	
III.4. COMPARAISON DU REACTEUR DTB AVEC LES BIOTECHNOLOGIES ACTUELLES D'ÉPURATION	
IV. BASES THÉORIQUES	83
IV.1. INTRODUCTION	
IV.2. LA THÉORIE DU TRANSFERT GAZEUX	83
IV.2.1. La théorie du double film	
IV.2.2. Discussion	
IV.2.2.1. La surface d'échange	
IV.2.2.2. Les coefficients de transfert	
IV.3. CARACTÉRISATION DYNAMIQUE DU REACTEUR	
IV.4. LA DIFFUSION DU POLLUANT DANS LE BIOFILM	
IV.5. DÉGRADATION DU POLLUANT DANS LE BIOFILM	
IV.5.1. Cinétique de biodegradation	
IV.5.2. Réaction stœchiométrique	
IV.5.3. Demande biologique en oxygène	
IV.5.4. Voies biologiques de la dégradation de la MEK	
IV.6. DISCUSSION	

PARTIE B : ETUDE D'UNE METHODE DE TRAITEMENT BIOLOGIQUE EN UTILISANT LA METHYLE ETHYLE CETONE COMME POLLUANT

CHAPITRE II. REVUE DE LA LITTERATURE

I. INTRODUCTION

La pollution de l'environnement fait l'objet d'une préoccupation croissante de la part des autorités tant nationales qu'internationales et plusieurs pays imposent aux pollueurs des normes d'émission de plus en plus sévères. Celles-ci offrent à la bioépuration, économe en énergie et de mise en œuvre facile, de nouvelles perspectives. Cette technologie est adéquate pour le traitement des effluents gazeux de faibles concentrations, de forts débits et de températures peu élevées.

Une contribution importante à la pollution de l'air provient de l'émission de composés organiques volatils (COV)³ et inorganiques (CIV). Ceux-ci sont impliqués dans des problèmes d'odeurs et ont des effets sur la santé. De plus, certains composés organiques volatils affectent la couche d'ozone et contribuent au smog photochimique, à l'effet de serre et aux pluies acides (Van Groenestijn et Hesselink, 1993).

Le principe de la bioépuration des effluents gazeux n'est pas nouveau. En 1923, l'élimination biologique de H₂S dans les stations d'épuration des eaux faisait déjà l'objet d'une étude (Ottengraf et Diks, 1992). En 1934, l'un des brevets les plus anciens dans ce domaine était exploité en vue de l'épuration de gaz contenant des composés odorants biodégradables. Cependant, l'utilisation à l'échelle industrielle de biofiltres à lit de sol ne date que du début des années cinquante. L'intérêt pour les procédés d'abattement par voie biologique réside dans un souci de trouver des méthodes acceptables économiquement pour le traitement des effluents gazeux malodorants. Ces derniers sont en effet souvent caractérisés par des débits très importants dans lesquels on retrouve

³ Selon Tchobanoglous et Burton (1991), tout composé organique admettant un point d'ébullition inférieur ou égal à 100 °C et/ou une pression de vapeur supérieure à 1 mm de Hg à 25 °C peut être considéré comme un COV.

des mélanges complexes de composés très odorants à de faibles concentrations. Vu que les composés les plus odorants proviennent souvent de sources organiques naturelles soumises à des conditions anaérobies (traitement des eaux, élevage d'animaux) ou à des températures élevées (industrie agro-alimentaire), les composés volatils émis sont en principe biodégradables. Ainsi, une première génération de systèmes d'épuration biologique des gaz orientée vers ces types d'application ont vu le jour. Depuis, le domaine d'application s'est étendu à l'élimination de composés xénobiotiques comme le chlorure de vinyle, le dichloréthane et le dichlorométhane. Cette technique se propose de nos jours d'être une alternative aux traitements existants, type adsorption sur charbon actif, ou un complément qui permettrait d'atteindre les seuils limites de pollution imposés. Elle présente l'avantage que les polluants ne sont pas transférés dans une autre phase mais sont finalement éliminés via une conversion biologique.

Un avantage de l'épuration biologique est de pouvoir traiter à la fois les composés organiques (COV) et inorganiques (H_2S , NH_3 , SO_2 ...) contenus dans les effluents gazeux.

Ce procédé est utilisable pour les composés facilement biodégradables tels que les alcools, les esters, les cétones, etc. Ces composés sont en général dégradés par un consortium de micro-organismes provenant d'une boue de station d'épuration d'eaux urbaines ou industrielles. Les composés peu biodégradables tels que les hydrocarbures chlorés et aromatiques requièrent généralement une inoculation par des souches spécifiques (Jol et Dragt, 1988).

Trois grands types de procédés biologiques sont actuellement utilisés : les biofiltres, les lits bactériens et les biolaveurs (Figures II.1. a, b et c.). Ils se différencient par la présence ou l'absence d'une phase liquide mobile et le type de phase biologique (bioflocs ou biofilms). Parmi ces trois techniques, la biofiltration fait certainement l'objet du plus grand nombre d'applications à l'échelle industrielle. Cette dernière n'est économiquement envisageable que dans certains cas et principalement pour le traitement d'importants volumes faiblement chargés (Figure II.2).

L'avantage essentiel des épurateurs biologiques par rapport aux techniques physico-chimiques est leur faible coût aussi bien à l'investissement qu'à l'exploitation (voir Tableau II.1 et Figure II.3). Cependant, leur nombre total reste encore très limité. Une explication est que les méthodes biologiques sont grevées d'un certain nombre d'inconvénients importants, tels que le colmatage du support traversé par le gaz suite à la croissance excessive des micro-organismes (biofiltration et lit

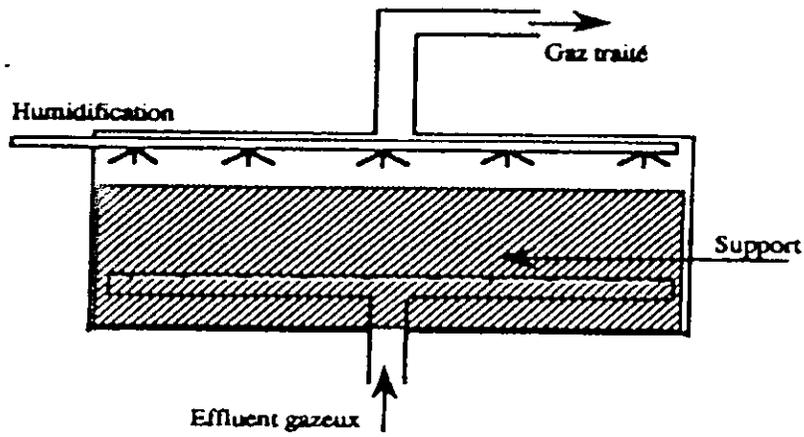


Figure II.1.a. Schéma de principe d'un biofiltre

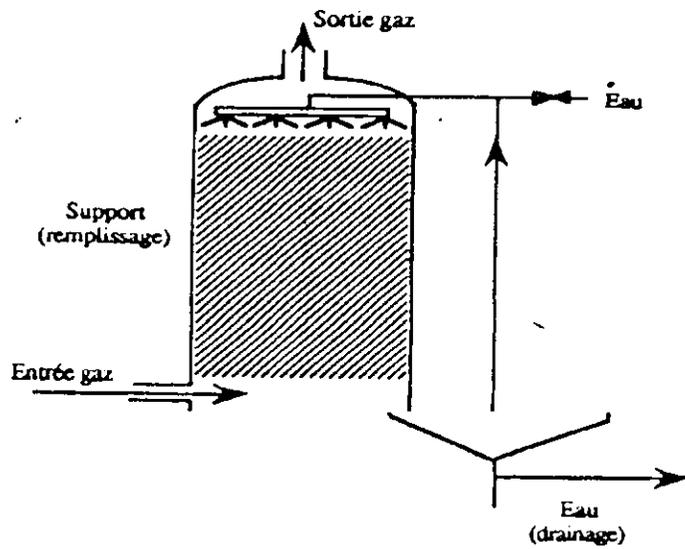


Figure II.1.b. Schéma de principe d'un lit bactérien

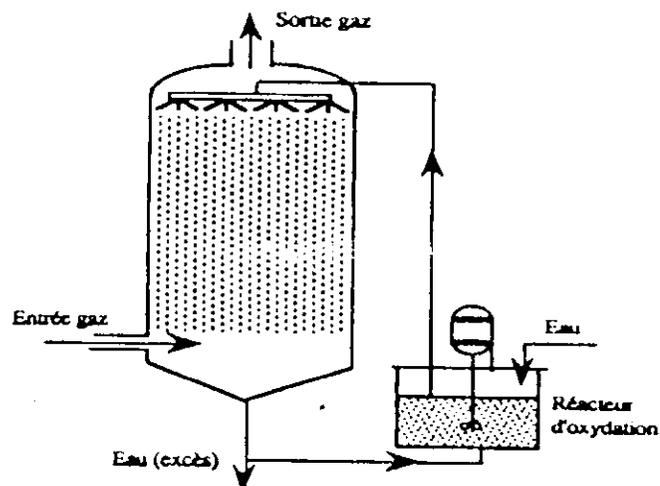


Figure II.1.c. Schéma de principe d'un biolavueur

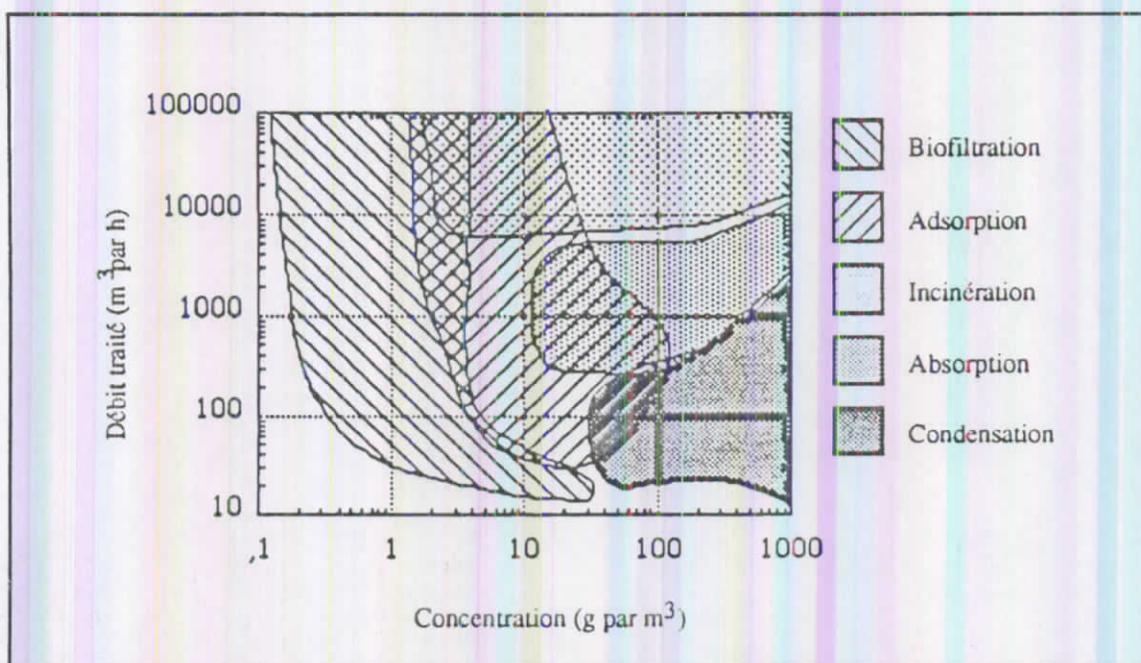


Figure II.2. Zones de faisabilité économique des principaux procédés d'épuration de gaz (D'après Dragt, 1992).

Tableau II.1. Coûts d'investissement et de fonctionnement des procédés de traitement des gaz (Ottengraf et Diks, 1992).

Procédés	Investissement (\$/1000 m ³)	Fonctionnement (\$/1000 m ³)	Coût total (\$/1000 m ³)	Coût total (\$/1000 m ³)
Références	Maurer (1979)	Maurer (1979)	Jager et Jager (1978)	Lith (1990)
Incinération thermique	8,0-9,3	0,9-1,1	6,0	4,6-6,0
Incinération catalytique	9,3-10,6	0,8-1,0	-	4-5,3
Adsorption	3,3-13,3	0,3-0,6	1,0 (incluant la régénération par incinération)	9,3-12,0 (incluant la régénération par vapeur)
Absorption	5,3-6,6	0,5-0,6	2,8 (chlorures)	
Ozonation	4-5,3	0,2-0,4	2,8	
Biofiltre				
• Ouvert	2-6,6	0,2-0,3	0,4	
• Fermé				0,3-2

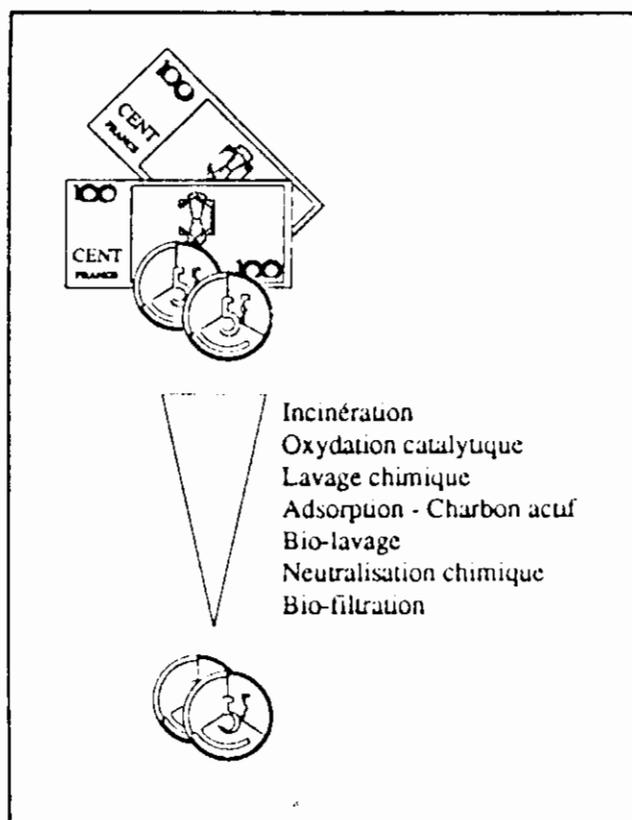


Figure II.3. Classification par coût, des principaux procédés d'épuration de gaz (d'après Bueb et Melin, 1987).

bactérien), le manque de pression sélective dû à la nature organique du support (biofiltration), les problèmes de transfert liés à la présence d'une phase liquide importante et à la constante d'Henry du composé à épurer (biolaveur et lit bactérien), etc..

On relèvera cependant que ces procédés sont délicats d'exploitation : température, humidité, pH, demande en oxygène, alimentation des lits doivent être maintenus constants; des écarts entraînent rapidement des chutes de rendement. De plus, le substrat microbiologique peut s'avérer très sensible à des changements dans la composition de l'effluent. Par exemple, la présence inattendue de composés xénobiotiques dont la dégradation biologique est difficile (composés récalcitrants) voire impossible (composés persistants) peut littéralement tuer le lit. Ceci explique les rendements d'épuration limités constatés en exploitation industrielle (rarement supérieurs à 95 %; voir Tableau II.2). L'encombrement demandé par le procédé est également un désavantage.

En général, il n'existe pas de système d'épuration biologique "universel" qui garantirait un fonctionnement impeccable pour une application donnée. En effet, les bons résultats d'exploitation sont obtenus par essais et observations au cours de la phase de démarrage du lit qui s'étend en général sur toute une année. Les règles de bonne conduite sont donc obtenues (et souvent jalousement gardées) par les exploitants ou les constructeurs.

II. LE POLLUANT : LA METHYLE ETHYLE CETONE

II.1. DENOMINATION ET CARACTERISTIQUES

La méthyle éthyle cétone est une cétone aliphatique qui a pour formule brute C_4H_8O et pour formule structurale $CH_3-CO-CH_2-CH_3$. Sa dénomination peut se retrouver sous diverses formes : méthyl-éthyl-cétone, MEC, 2-butanone, méthyle acétone, ou dans la langue anglaise, methyl ethyl ketone ou MEK. Cette dernière sera utilisée dans cette thèse. Les caractéristiques de la MEK les plus importantes sont reprises au Tableau II.3 (Verschueren, 1983; Perry et Chilton, 1974; LaGrega *et al.*, 1994).

II.2. RISQUES POUR LA SANTE HUMAINE

La MEK est irritante pour les muqueuses et a un effet narcotique lors d'une exposition prolongée ou

Tableau II.2. Exemples d'application d'un biofiltre (Hermia, 1995)

Application	Debit ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	Elimination de	Hauteur du lit (m)	Temps de sejour total du gaz (s)	Efficacite (%)
Production de gélatine	35000	Odeurs	0,8	16,5	81,5
Cacao et chocolaterie	10000	Odeurs	2	22	99
Conditionnement de poisson	40000	Odeurs (230 mg C m^{-3}) Odeurs ($1,5 \text{ mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$)	1	20	70
Industrie du tabac	30000	Nicotine ($3,5 \text{ mg m}^{-3}$)	2	14	95
Station d'épuration des eaux	10000	Odeurs ($10 \text{ mg H}_2\text{S m}^{-3}$)	2	29	92,5
Industrie des parfums	25400	Acetone (8 mg m^{-3})	2	22	98
Production de peinture	11700	Odeurs (10^5 o.u. m^{-3})	2	38	90
Industrie pharmaceutique	75000	COV (1800 mg m^{-3})	3	108	80
Production de films photo	14000	COV dont B i X, chlores	2	30	75
Industrie agro- alimentaire	0	COV (400 mg m^{-3})	2	20	93
Production céramique	9000	Odeurs (10^5 o.u. m^{-3})	1	8	98
Fonderie métallique	30000- 40000	Ethanol, benzene (9 mg m^{-3})	1	30	80
moyenne	38008		1,73	30	88

Tableau II.3. Caractéristiques physico-chimiques de la méthyle éthyle cétone

Propriétés de la MEK		
Formule		C_4H_8O
Forme apparente et odeur		Liquide clair, volatil, à odeur caractéristique et pénétrante
Poids moléculaire	$g\ mole^{-1}$	72,12
Point d'ébullition	$^{\circ}C$	79
Densité à 20 $^{\circ}C$	$kg\ l^{-1}$	0,805
Tension de vapeur à 20 $^{\circ}C$	mm Hg	105
Tension de vapeur à 30 $^{\circ}C$	mm Hg	167
Solubilité dans l'eau à 10 $^{\circ}C$	$g\ l^{-1}$	350
Solubilité dans l'eau à 20 $^{\circ}C$	$g\ l^{-1}$	290
Chaleur de combustion	$kJ\ mole^{-1}$	2435
Limites d'explosivité	% vol.	1,8 – 11,5
Concentration individuelle maximale permise dans les effluents gazeux selon les normes suisses	$g\ m^{-3}$ ppm	0,150 50
Seuil de détection olfactive	$g\ m^{-3}$	0,080
Concentration moyenne admissible (TWA) en Suisse	$g\ m^{-3}$	0,590
Limite d'exposition à court terme (STEL) Valeur aux USA / Suisse	$g\ m^{-3}$	0,885 / 1,180
Constante de Henry adimensionnelle à 35 $^{\circ}C$		0,005 (d'après Deseveaux, 1995)

à de très fortes concentrations en vapeur. Les vapeurs sont irritantes pour les yeux et les voies pulmonaires. Le contact cutané avec la MEK prédispose, suite à son action dégraissante, au développement de dermatite. La nuisance majeure provoquée par la MEK a pour origine son caractère odorant. Le seuil de détection pour l'homme se situe aux environs de 0,03 à 0,08 ppm w/v⁴ (Lauwerys, 1990 ; Browning, 1965).

II.3. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

La production mondiale de MEK dépasse 600 000 tonnes (Deshusses et Hamer, 1993). Elle est souvent utilisée comme solvant dans les huiles, les graisses, les matières plastiques, les résines naturelles et synthétiques ainsi que dans les encres d'imprimerie. On la retrouve encore comme diluant dans les peintures, vernis, laques et colles. Elle est aussi un intermédiaire dans les synthèses organiques et est un extracteur de substances chimiques.

II.4. NORMES DE REJET DE LA MEK DANS L'ATMOSPHERE

Selon la réglementation allemande TA-Luft (Heuselder, 1986), la MEK appartient à la classe de rejet 3. Si le débit de rejet d'une installation industrielle dépasse 3 kg h⁻¹, alors il est interdit de rejeter des effluents gazeux dont la concentration en MEK excède 150 mg m⁻³ d'air (0,18 ppm v/v). La valeur du seuil de protection par inhalation préconisée par l'Agence de Protection Environnementale américaine EPA et désignée sous le nom de R_fD (dose de référence) est de 0,285 mg par kg de poids corporel et par jour (LaGrega *et al.*, 1994).

⁴ La conversion entre les concentrations de MEK w/v et v/v se fait comme suit

$$X \text{ ppm MEK (v.v)} = Y \text{ ppm w/v} \frac{R \cdot T \cdot 10^3}{P \cdot PM}$$

où

R = constante des gaz parfaits (0,08205 l atm mole⁻¹ K⁻¹)

T = température (K), P = pression totale (atm), PM = poids moléculaire du composé (g mol⁻¹) d'où on tire : ppm MEK w/v = 340 ppm MEK v/v.

II.5. CHOIX DE LA METHYLE ETHYLE CETONE

Le choix de la MEK comme polluant réel découle du fait que ce COV est largement produit et utilisé dans l'industrie (Deshusses et Hamer, 1993) et connu pour sa biodégradabilité (Price *et al.*, 1974). Lorsqu'on tente de comparer le type de polluants qui font l'objet d'expérimentations de laboratoire et la gamme importante de COV utilisés dans l'industrie, on constate des écarts importants entre la recherche académique et les besoins réels de l'industrie. Les alcools aliphatiques, l'acétone, le toluène et le xylène ont entre autres, souvent été étudiés alors que peu d'attention a été accordée aux cétones de plus grand poids moléculaire telle que la méthyle éthyle cétone malgré son utilisation répandue et sa désignation comme étant une substance chimique hautement toxique (Mitchell, 1992).

III. ETAT DE LA QUESTION

III.1. CONSIDERATIONS FONDAMENTALES A PROPOS DES SYSTEMES A CELLULES IMMOBILISEES

III.1.1. Intérêt des biofilms

Tout d'abord, par définition, un biofilm se compose d'un ensemble de cellules immobilisées et le plus souvent emprisonnées dans une matrice (appelée aussi glycocalyx) d'exopolymères organiques (le plus souvent des exopolysaccharides, désignés par EPS) d'origine microbienne (Characklis et Marshall, 1990). Le biofilm a en général la consistance d'un gel. La plupart des micro-organismes sont capables de former un biofilm grâce à leur surface collante et à l'excrétion de ces EPS. Ces derniers jouent un rôle dans l'adhésion sur le support. La formation d'un biofilm et sa densité en micro-organismes dépendent de nombreux facteurs, tels que le taux spécifique de croissance des germes qui le composent, les conditions physiologiques et environnementales (pH, force ionique, température, activité de l'eau,...), la disponibilité en nutriments et la nature du support.

La structure interne des biofilms est de mieux en mieux caractérisée (Costerton, 1995). La RMN et la microscopie confocale laser (Nivens *et al.*, 1995; Costerton *et al.*, 1994; De Beer *et al.*, 1994 a et b) ont montré que le biofilm est un ensemble complexe d'aggrégats cellulaires (ou microcolonies) adhérent ou non à la surface du support et séparés par un réseau de canaux (Figure II.4). Ces

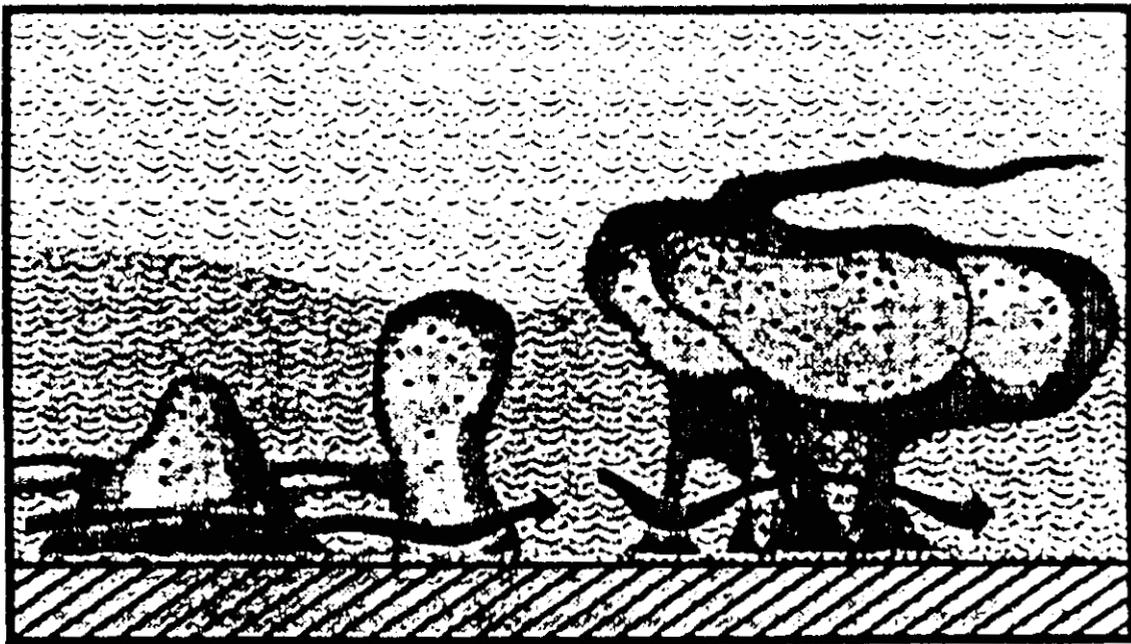


Figure II.4. Schéma représentant la structure interne d'un biofilm bactérien hypothétique, réalisé à partir d'examens par microscopie confocale laser (CLSM). Noter les canaux à eau relativement larges entre les microcolonies au sein desquelles les bactéries sont enfermées dans une matrice d'exopolysaccharides denses. Les flèches indiquent un écoulement convectif au sein des canaux à eau (d'après Costerton *et al.*, 1994).

canaux remplis de liquide débouchent à la surface du biofilm par des pores.

Le principal intérêt des biofilms est qu'ils permettent d'obtenir des densités cellulaires et des vitesses de réaction volumétriques élevées (Bryers et Characklis, 1990). Les autres avantages des biofilms sont une défense accrue contre la phagocytose, les anticorps et les antibiotiques, de meilleures perspectives de croissance dues à des concentrations élevées de nutriments et de produits extracellulaires à l'interface support-biofilm et au sein des microcolonies et un échange génétique favorisé par le rapprochement des cellules (Gilbert *et al.*, 1993). La stabilité génétique peut en être grandement améliorée. L'existence d'un biofilm permet également l'utilisation répétée des cellules supprimant de la sorte la nécessité d'un recyclage cellulaire coûteux (Shuler et Kargi, 1992). Bryers (1993) souligne que les avantages des biofilms proviennent du fait que la population bactérienne est immobilisée et par conséquent le temps de séjour des cellules dans le réacteur est indépendant de celui des phases liquide et gazeuse.

Les autres avantages de l'utilisation de cellules immobilisées sont liés à l'augmentation de la rétention, du nombre et de la concentration des cellules au sein du réacteur. Par le volume restreint qu'il occupe, le biofilm rend possible le passage du gaz. La rétention accrue des cellules permet aux micro-organismes de s'acclimater plus facilement à des composés toxiques. De plus, l'acquisition de propriétés nouvelles dues au rapprochement des cellules (coopération métabolique) et/ou à la formation du biofilm lui-même (protection contre des anti-bactériens ou des toxiques, création de zones anaérobies) constitue encore un avantage (Costerton, 1995; James *et al.*, 1995; Clapp *et al.*, 1994; Costerton *et al.*, 1994; Christensen et Characklis, 1990).

Cependant, Breznak *et al.* (1984) ainsi que Fletcher (1984) signalent que l'attachement des cellules à une surface peut aussi bien conduire à l'augmentation, à la diminution ou encore être sans effet sur leur activité. Un grand désavantage des biofilms découle de l'absence de contrôle de la densité bactérienne et de l'épaisseur du biofilm qui peuvent provoquer des limitations excessives du transfert de masse interne et le détachement potentiel du biofilm.

III.1.2. Aspects cinétiques : régime cinétique et diffusionnel

Les expériences de laboratoire réalisées avec des suspensions de micro-organismes (cultures en milieu liquide) permettent de déterminer des constantes de vitesses de dégradation propres

(microcinétiques). Dans le cas de procédé de purification à biomasse immobilisée, celle-ci se trouve concentrée sur un support.

Les phénomènes cinétiques sont alors substantiellement différents de ceux qui prévalent lors de cultures de micro-organismes en phase aqueuse (cellules libres). Deux processus simultanés, nommément le transfert et la réaction de dégradation contrôlent la vitesse de transfert globale. Cette consommation crée un gradient de concentration en COV qui diffuse à l'intérieur du biofilm, et entretient le transfert du COV depuis la phase gazeuse (Ottengraf, 1987). Le processus le plus lent déterminera l'étape limitante.

Cette double dépendance de la vitesse globale du procédé fait que les macrocinétiques qui le caractérisent sont contrôlées par l'un ou l'autre de ces deux processus en fonction de la charge volumique en polluant appliquée au réacteur (Ottengraf et Van Den Oever, 1983).

La Figure II.5 montre que trois régimes opérationnels peuvent exister selon la charge appliquée :

- Régime I : à très faible charge, ou à faible solubilité, la charge est si faible que l'élimination est assurée à 100 % par un système en sous régime où une partie du biofilm est inactive
- Régime II : à forte charge $C_{g,i} > C_{g,i}^*$, la capacité maximale d'élimination est atteinte, elle est limitée par la vitesse de réaction, (régime limité par la réaction) : il n'y a pas de zone inactive et l'ensemble du biofilm participe à la réaction (courbe 1, Figure II.6)
- Régime III : avec une concentration ($< C_{g,i}^*$) un régime limité par la diffusion s'installe. Ainsi, dans un biofiltre alimenté avec une concentration $C_{g,i}$, de manière ascendante, le bas du filtre est en régime limité par la réaction et au fur et à mesure de la pénétration du flux dans le biofiltre, le régime limité par la diffusion s'instaure. La transition entre ces deux états a lieu quand la concentration critique ($C_{g,i}^*$) est atteinte (courbe 2, Figure II.6) (Le Cloirec *et al.*, 1991)

De ces trois situations, il est déduit que le réacteur est dans des conditions optimales de fonctionnement lorsque la charge en polluant est telle que l'on se situe dans la zone de transition entre les deux régimes juste avant que ne naissent les problèmes d'ordre diffusionnel (Andrews et Noah, 1995; Holubar et Braun, 1995).

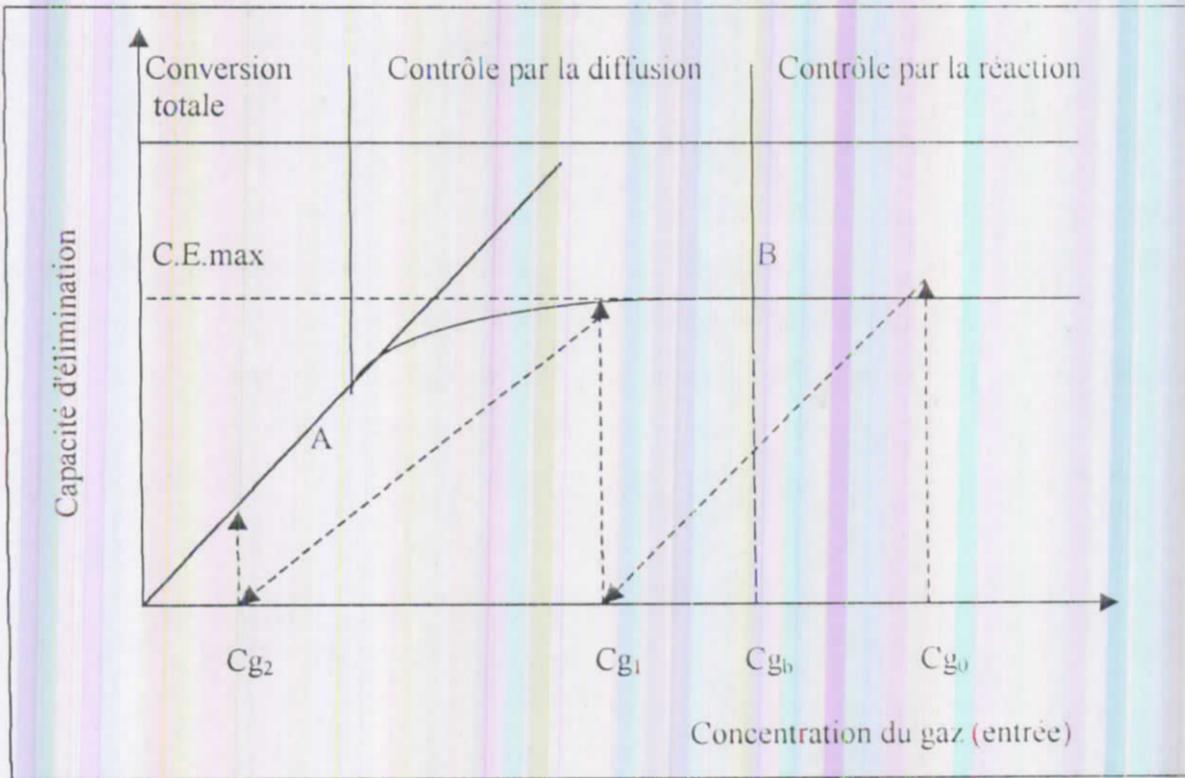


Figure I.5. Evolution de la capacité d'élimination en fonction de la concentration du gaz entrant (Ottengraf et Diks, 1990)

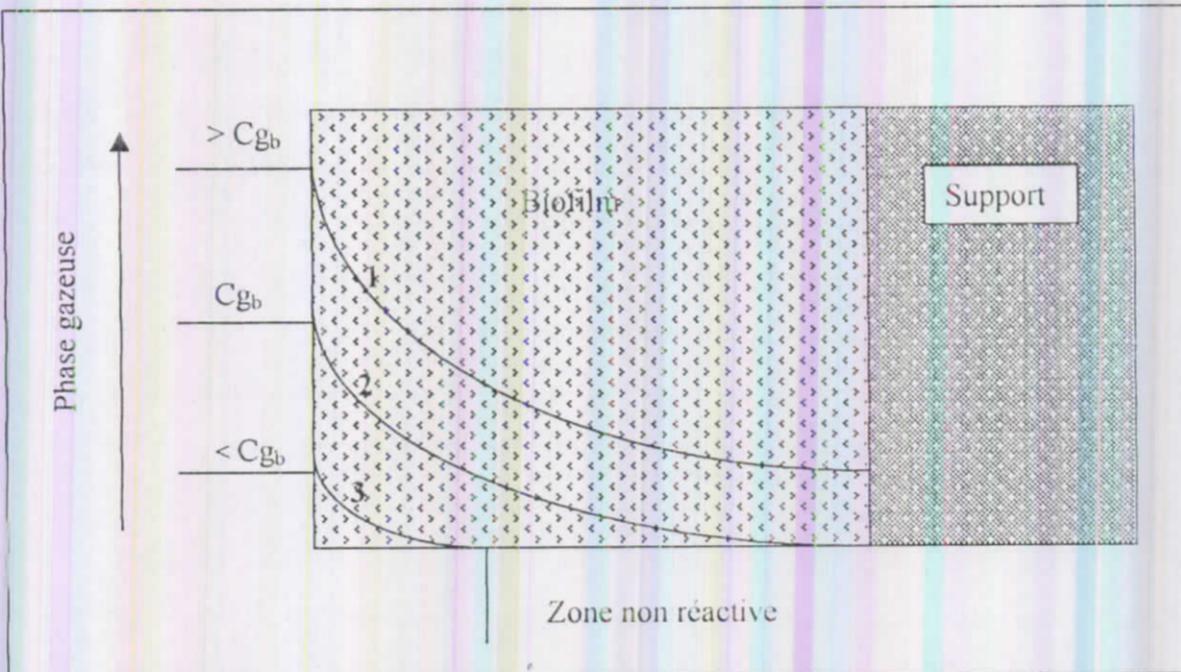


Figure II.6. Modèle biophysique de transport de masse dans un biofiltre (Ottengraf et Diks, 1990)

La nature du substrat est bien entendu le premier facteur intervenant dans la nature de la limitation du processus. D'une part, les caractéristiques physiques du substrat telles que la diffusivité et la solubilité influencent fortement le contrôle diffusionnel du processus. D'autre part, des conditions diffusionnelles favorables n'excluent pas d'éventuelles limitations cinétiques. En effet, la constante de réaération $K_L a$ du système que l'on retrouve dans les équations de transfert a pour corollaire une constante de vitesse $k_{sp,M}$ qui intervient dans la cinétique microbienne. La limitation du processus peut aussi être due à la récalcitrance du substrat à la dégradation qui se traduit par une constante de vitesse faible ou par la toxicité du composé qui se traduit par une possible inhibition de l'activité microbienne. Parallèlement aux caractéristiques du substrat, Harremoës (1978) souligne que le design et la gestion du réacteur jouent un rôle prépondérant dans la nature de la limitation du processus.

Le type de limitation est le résultat d'une combinaison de facteurs dont les principaux sont liés à la nature du substrat, du design du réacteur et de sa gestion.

III.1.3. Facteurs limitant la dégradation d'un COV dans un réacteur à phase gazeuse

Un bioreacteur est un système complexe. Il est composé d'une enceinte contenant trois phases : une phase solide, constituée du support et de la composante biologique, une phase liquide et une phase gazeuse apportant le substrat et l'oxygène nécessaire à la dégradation. La dégradation peut être limitée par un certain nombre de facteurs observés expérimentalement sur des biofiltres et des biolaveurs. Cinq facteurs entravant la dégradation peuvent ainsi être délimités : la communauté bactérienne, le support et les conditions physiologiques, l'apport en liquide, le transfert du polluant et le transfert de l'oxygène de la phase gazeuse au biofilm. Ces domaines sont représentés sur le schéma de la Figure II.7.

III.1.3.1. La communauté microbienne

Le principe qui conduit à l'utilisation de micro-organismes au sein de systèmes de traitement repose en premier lieu sur les propriétés et les potentialités de ces micro-organismes en matière de dégradation des composés présents dans les gaz, qu'ils soient organiques ou non. Il est évident que la communauté bactérienne doit être capable de dégrader le polluant. L'élimination de substrats organiques par les micro-organismes découle du fait que ces organismes (bactéries pour la plupart,

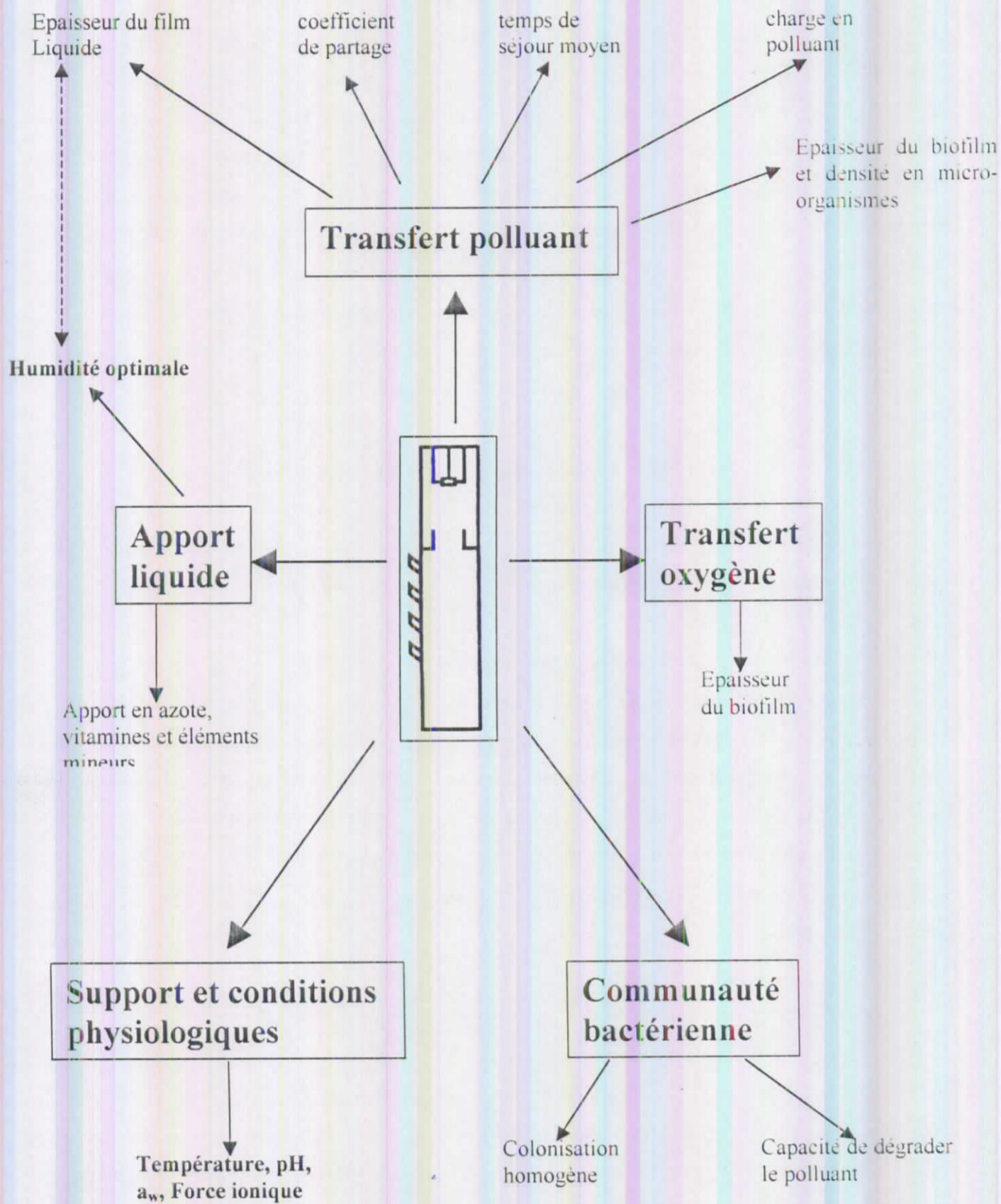


Figure II.7. Facteurs limitants de la dégradation en phase gazeuse

moisissures, levures, ...) utilisent ces composés organiques comme seule source de carbone pour leur propre biosynthèse (anabolisme) et comme seule source d'énergie, indispensable à la dégradation d'un substrat (catabolisme).

L'ensemble de ces micro-organismes peut être d'une même espèce, voire d'une même souche ou constitué d'une large variété d'espèces. Beaucoup de biofiltres à compost ou à tourbe n'ont pas besoin d'être inoculés. La communauté bactérienne est tellement variée qu'il y a presque toujours une ou plusieurs souches adaptées, tant que le polluant n'est pas trop recalcitrant. Pour un grand nombre de polluants, une simple boue de station d'épuration préalablement acclimatée suffit (Zilli *et al.*, 1993). Dans beaucoup de cas, des souches spécialisées doivent être isolées à partir de boues activées, de sols contaminés, voire directement de procédés de traitement de rejets gazeux (Smet *et al.*, 1996; Le Cloirec *et al.*, 1991). Il est souvent nécessaire d'adapter et d'enrichir d'abord une culture bactérienne. Cette procédure peut prendre beaucoup de temps, de quelques semaines à plusieurs mois. Ainsi, pour obtenir un inoculum apte à dégrader la méthyle éthyle cétone, et la méthyle isobutyle cétone, Deshusses et Hamer (1993) ont transféré pendant six mois des bactéries sur des milieux à concentrations croissantes en polluant.

III.1.3.2. Le support et les conditions physiologiques

Le support joue un rôle fondamental durant la phase initiale de l'accumulation du biofilm et peut influencer la vitesse de formation du biofilm et la distribution de la population cellulaire initiale (Characklis et Marshall, 1990).

La rugosité du support favorise un taux d'accumulation cellulaire net plus élevé. Trois raisons ont été invoquées par Escher et Characklis (1990) pour expliquer un taux d'absorption cellulaire probablement plus important à la surface d'un support rugueux :

- Un transfert de matière convectif accru au voisinage du support ;
- La rugosité protège la cellule adsorbée des forces de cisaillement, réduisant ainsi le taux de désorption ;
- La rugosité augmente la surface disponible au contact entre la cellule et le support et favorise ainsi l'adsorption.

Pour maintenir l'activité biologique, certaines conditions physiologiques doivent être observées.

notamment la température, l'activité de l'eau, la force ionique et le pH.

La température ne pose en général pas de problème, même si dans l'industrie, les gaz à traiter sortent souvent à haute température des sites de production. Il s'avère alors nécessaire de les refroidir avant de les injecter dans le bioréacteur. Une température de l'ordre de 35 °C est généralement optimale, la majorité des micro-organismes étant mésophiles.

L'eau exerce une influence déterminante sur la croissance cellulaire. Les micro-organismes réagissent différemment à l'activité de l'eau⁵ comme indiqué au Tableau II.4.

La croissance des bactéries est optimale dans une gamme de pH comprise entre 6 et 8 (Shuler et Kargi, 1990). La majorité des micro-organismes sont capables de croître dans une gamme de quatre unités de pH (Diks et Ottengraf, 1991). Si la bioépuration s'accompagne d'une production d'acides concomitante à la dégradation, des mesures doivent être prises pour contrôler le pH. L'acidification du biofilm peut provoquer une inhibition quasi totale de l'activité des micro-organismes sensibles (Tableau II.5). A des pH faibles, les champignons peuvent envahir le biofilm bactérien et affecter positivement ou négativement la performance d'un biofilm (Cox *et al.*, 1993).

III.1.3.3. Le débit liquide

Dans le cas où des métabolites acides sont produits pendant la dégradation biologique, la présence d'un film liquide peut être bénéfique à deux titres :

- les acides produits sont neutralisés continuellement
- les produits de neutralisation sont drainés à l'extérieur du système.

Une baisse du pH peut être observée suite à la dégradation d'un polluant lorsque le débit liquide est faible. La concentration des composés jouant le rôle de tampon (phosphates, carbonates, etc.) ne peut pas être trop élevée sous peine de provoquer une inhibition de la croissance des micro-organismes. A partir de ce qui précède, un débit liquide élevé paraît donc préférable (Ottengraf et

⁵ La disponibilité en eau dans le biofilm peut être déterminée par la mesure de l'activité de l'eau qu'il contient au moyen d'un humidomètre (Prior, 1979). L'activité de l'eau a_w s'exprime comme le rapport de la pression partielle de l'eau dans une solution et de celle de l'eau pure ($a_w = 1$) à la même température.

Tableau II.4. Activité de l'eau minimale pour le développement de différents types de micro-organismes (d'après Holubar & Braun, 1995 ; Posten & Cooney, 1993).

Types de micro-organismes	a_w min.
Moisissures	0,70 - 0,80
Levures	0,70 - 0,88
Bactéries	0,91 - 0,95

Tableau II.5. Tolérance au pH et pH optimal pour différents types de micro-organismes (d'après Posten & Cooney, 1993).

Types de micro-organismes	Tolérance au pH	pH optimal
Moisissures	3,0 - 8,5	5,0 - 7,0
Levures	3,5 - 7,5	4,0 - 5,0
Bactéries	5,0 - 8,5	6,5 - 7,5

Diks, 1992). Oh et Bartha (1994) ont montré que le débit du milieu nutritif permettait de contrôler efficacement le pH et de maintenir une activité biologique pour le traitement de vapeurs de chlorobenzène et de dichlorobenzène dans un lit bactérien. La valeur optimale de ce débit devrait être recherchée expérimentalement. Cependant, des débits liquides élevés accroissent les coûts énergétiques du procédé et peuvent augmenter la résistance au transfert de masse. Ils peuvent aussi réduire l'épaisseur du biofilm suite à l'érosion résultant de l'accroissement de la contrainte de cisaillement (Stewart, 1993).

III.1.3.4. L'oxygène

La diffusion de l'oxygène dans les films aérobies peut affecter de manière prononcée l'activité globale du biofilm. En effet, on considère en général que la profondeur de pénétration de l'oxygène est de l'ordre de 100 à 200 μm , alors que le biofilm peut avoir une épaisseur de plusieurs millimètres (Le Cloirec *et al.*, 1991). Kirchner *et al.* (1992) ont montré que dans un lit bactérien, la vitesse volumique d'élimination maximale de l'acétone par *Rhodococcus sp.* triplait suite au remplacement de l'air par de l'oxygène. Ces auteurs ont conclu que l'oxygène pénétrait plus loin dans le biofilm en augmentant ainsi son épaisseur active (Figure II.8).

En général, l'oxygène est l'élément limitant la vitesse globale du procédé vu sa très faible solubilité ($H_{\text{udim. } 35\text{ }^\circ\text{C}} = 37,36$). Il faut donc que la concentration en polluant soit très faible pour que celui-ci limite la diffusion (Shareefdeen *et al.*, 1993).

III.1.3.5. Facteurs influençant le transfert

La vitesse de transfert du polluant dépend des facteurs suivants :

- La surface d'échange gaz-biofilm qui dépend de la structure du matériau constituant le support (ex : la rugosité)
- Les caractéristiques de l'écoulement à l'interface gaz-liquide-biofilm
- La diffusion du substrat en phase liquide et au sein du biofilm.

En général, l'augmentation de la charge de substrat, qualifiée de flux de substrat, entraîne l'augmentation de la profondeur de pénétration au sein du biofilm. A une charge en polluant

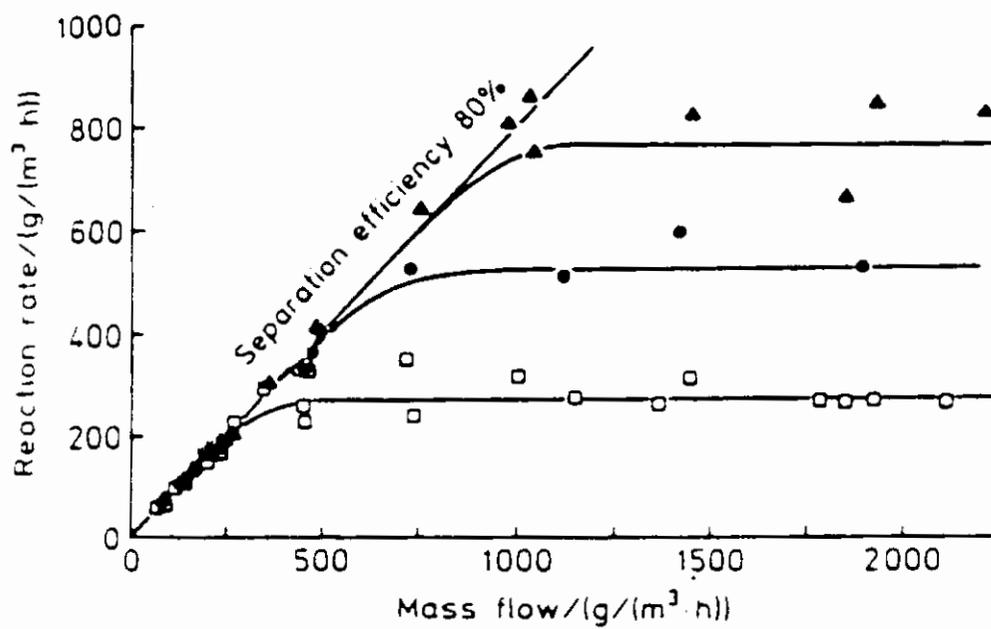


Figure II.8. Effet de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse globale de dégradation de l'acétone par *Rhodococcus* sp. dans un lit bactérien, en fonction de la charge appliquée. Air (□), 60 % O₂ (●), 100 % O₂ (▲) (D'après Kirchner *et al.*, 1992).

suffisamment élevée, le flux de substrat peut atteindre une valeur maximale pour l'une des raisons suivantes (Characklis, Feters and Marshall, 1990):

- L'épaisseur du biofilm dépasse la profondeur de pénétration du substrat dans le biofilm ;
 - L'accepteur d'électron, tel que l'oxygène ou un autre élément nutritif devient limitant.
- La constante d'Henry du COV : Deshusses (1994) souligne que les composés possédant une constante d'Henry supérieure à 10^{-3} sont difficiles à dégrader. Cette constante est extrêmement affectée par la température et la composition de l'eau. La constante d'Henry des hydrocarbures volatils, par exemple, augmente d'un facteur trois environ pour une augmentation de 10°C de la température (LaGrega *et al.*, 1994).
- La concentration en éléments nutritifs : ceux-ci peuvent faire l'objet d'une limitation diffusionnelle qui réduira leur disponibilité. Ceci a souvent pour effet de limiter la croissance de la biomasse. L'ajout de phosphate de potassium ou de calcium peut augmenter l'épaisseur du biofilm (van Groenestijn et Hesselink, 1993) mais sans pour autant augmenter son activité de dégradation en cas d'une limitation de la diffusion des composés carbonés ou de l'oxygène.
- Le temps de séjour moyen : Deshusses et Hamer (1992) ont montré qu'à des charges constantes en méthyle éthyle cétone et méthyle isobutyle cétone, le rendement d'élimination d'un biofiltre croît quand le temps de séjour augmente.
- L'épaisseur du biofilm : elle peut affecter négativement la cinétique de transfert de masse (Veiga *et al.*, 1992). Hoen et Ray (1973) citent les travaux de Kornegay et Andrews ainsi que ceux de Tomlinson et Snaddon qui concluent à l'existence de micro-organismes plus actifs à la surface du biofilm. Selon ces auteurs, la vitesse de dégradation serait constante au-delà d'une épaisseur active limitante qui correspondrait à une efficacité d'élimination maximale. D'autres auteurs (Howell et Atkinson, 1976; La Motta, 1976 a) ont constaté que l'élimination du substrat est directement proportionnelle à l'épaisseur du biofilm tant que celle-ci n'a pas atteint sa valeur critique. Le passage en phase anaérobie de la couche profonde du biofilm entraînerait, selon Sanders (1966), la libération à la surface de celui-ci des métabolites de la fermentation qui serviraient à nourrir partiellement les bactéries aérobies. Une réduction de la dégradation du polluant ciblé en résulte.

Lorsque le biofilm est mince (Figure II.9), le réacteur sera plus probablement en régime biologique qu'en régime diffusionnel pour la même charge en COV appliquée à l'entrée du réacteur.

III.1.3.6. Conclusion

De nombreux facteurs sont susceptibles d'influencer les performances du réacteur DTB. Si, d'une part, ils offrent de nombreuses possibilités d'optimisation du bioreacteur, ils présentent d'autre part de nombreuses difficultés de contrôle.

L'état physiologique de la biomasse devrait être optimisé du point de vue de la concentration en polluant, l'activité de l'eau, le pH et la disponibilité en éléments nutritifs. Les conditions opératoires ont un impact prépondérant sur les capacités de dégradation de la biomasse. Les variations des conditions environnementales (température, humidité, concentration de polluant) et l'arrêt de l'alimentation en substrat pendant le week-end devraient être évitées.

Un compromis devra être trouvé entre ces multiples facteurs de façon à atteindre les performances les plus élevées possibles.

III.2. LES PROCÉDES BIOLOGIQUES DE TRAITEMENT DES GAZ.

Il existe trois classes de procédés biologiques de traitement d'effluents gazeux (Tableau II.6). Ils sont distingués et identifiés selon le caractère mobile ou statique de la phase aqueuse d'une part, et de la biomasse (cellules libres ou immobilisées) d'autre part.

Tableau II.6. Les différents procédés biologiques de traitement des gaz (Ottengraf et Diks, 1990)

Flore microbienne	Phase aqueuse	
	Mobile	Stationnaire
Dispersée	Biolaveur	-
Immobilisée	Lit bactérien	Biofiltre

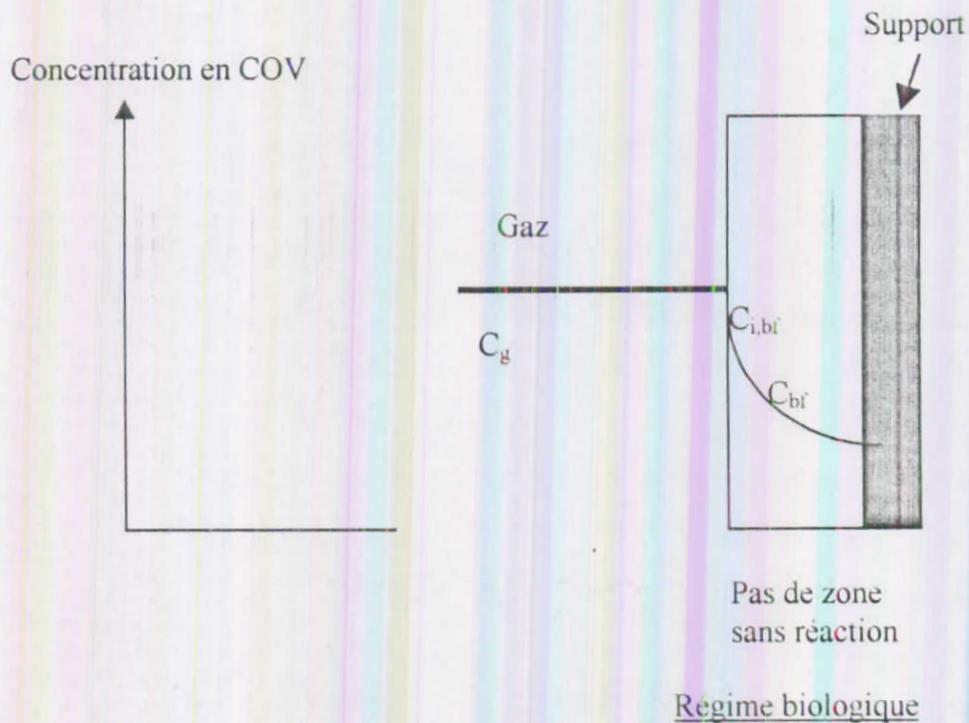
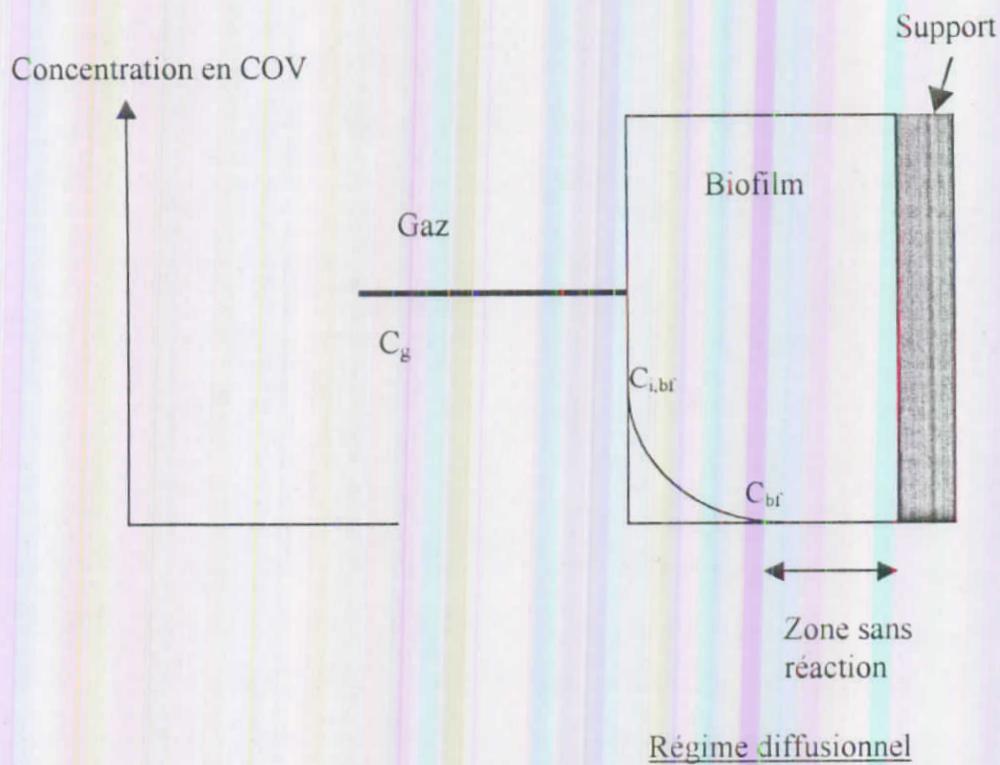


Figure II.9. Modèle biophysique illustrant l'effet de l'épaisseur du biofilm sur le profil de concentration du COV et le régime d'un bioréacteur pour le traitement des effluents gazeux. C_g = concentration du COV en phase gazeuse, C_{bf} = concentration dans le biofilm, $C_{i,bf}$ = concentration à l'interface air-biofilm (C_g et $C_{i,bf}$ sont liés par la loi d'Henry).

III.2.1. Les biofiltres

Le biofiltre est le plus ancien et le plus simple des bioréacteurs utilisés pour le traitement des gaz. La Figure II.1.a illustre une unité de biofiltration où le passage de l'effluent gazeux est forcé au travers d'un matériau filtrant (tourbe, charbon actif, sciure de bois, compost,...) au sein duquel des populations microbiennes propres au matériau ou bien exogènes (à l'aide d'une suspension de micro-organismes compétents) sont immobilisées et se développent. Les matériaux filtrants requis sont déterminés en fonction de la composition du gaz, des métabolites formés et du support employé. Les travaux de recherche et de développement portent principalement sur l'emploi de tourbe, en vrac ou conditionnée, allégée et structurée (Martin, 1993). Des matériaux inertes (argiles, polymères) et des matériaux consommables (carbonates, compost) sont également utilisés. Le charbon actif peut également être utilisé mais il requiert une compétence particulière. Les polluants passant à travers le biofiltre, sont transférés dans le biofilm et sont ensuite dégradés par la biomasse bactérienne (Kirchner *et al.*, 1987). Selon la nature du garnissage, des éléments nutritifs essentiels tels que l'azote, le phosphore et le soufre, nécessaires à la croissance bactérienne peuvent être ajoutés via le système d'arrosage. La taille et le type des particules de garnissage sont deux paramètres essentiels (Andrew et Noah, 1995). Elles doivent être suffisamment petites pour présenter une surface spécifique d'échange élevée, mais pas trop menues pour éviter le colmatage de lit. Certaines particules servent non seulement de support mais également de source de micro-organismes et d'éléments nutritifs pour la croissance (compost d'ordures ménagères, de déchets végétaux, d'écorces...). Les biofiltres sont souvent appelés bioréacteurs à phase gazeuse, impliquant un contact direct des cellules avec le gaz à traiter.

Selon Ottengraf (1987), une activité biologique relativement élevée peut être maintenue pendant plusieurs années avant que le remplacement du matériau filtrant ne s'avère nécessaire. Les pertes de charge peuvent être réduites considérablement et les passages préférentiels évités si le biofiltre possède un comportement hydrodynamique adapté. Des vitesses de gaz de l'ordre de 400 m h⁻¹ et des capacités d'élimination de 100-200 g de carbone organique par mètre cube de réacteur et par heure peuvent être obtenues pour des composés facilement biodégradables.

La plupart des recherches sur les systèmes de traitement biologiques ont été réalisées sur les biofiltres. Dans ces systèmes, la dégradation est principalement due aux bactéries et aux champignons. La croissance et l'activité de ces organismes dépendent des conditions physico-

chimiques telles que l'humidité, l'apport en oxygène, la teneur en matières organiques et minérales, le pH et la température. L'humidité est l'un des paramètres les plus importants pour assurer un fonctionnement optimal des biofiltres. Le réacteur reçoit un gaz plus ou moins humide, mais l'air évacué exporte de l'eau, or la biomasse requiert une humidité maintenue. Il faut donc humidifier le support direct, soit par humidification artificielle du gaz entrant, soit par arrosage du support. Une humidité relative de l'ordre de 40 à 60 % est nécessaire durant le fonctionnement du procédé. Une faible humidité favorise le transfert de masse du COV depuis le gaz jusqu'au biofilm, mais peut perturber le métabolisme et la croissance des micro-organismes.

III.2.2. Les lits bactériens

Dans les lits bactériens, les processus d'absorption du polluant et de la régénération de la phase liquide ont lieu simultanément au sein du lit où sont immobilisés les micro-organismes (Figure II.1.b). Les lits bactériens consistent en une colonne remplie d'éléments (anneaux Raschig...) ou de supports structurés (plaques ondulées...) constitués de matériaux inertes (verre, plastique, céramiques...) à la surface desquels un biofilm se développe et peut atteindre plusieurs millimètres. La surface d'échange spécifique est plutôt faible et donne lieu à un volume de vide suffisant pour le passage du gaz minimisant de la sorte la perte de charge à travers le système et le risque de colmatage lié au développement du biofilm. Le Cloirec *et al.* (1991) soulignent que le risque de colmatage existe quand même et il est lié à la nature du biofilm, elle-même dépendante de la charge appliquée et de la nature des composés organiques à éliminer. C'est ainsi que la dégradation de toluène et de dichloroéthane a conduit après quelques semaines au colmatage d'un lit par la formation de biomasse filamenteuse entre les éléments de remplissage (Ottengraf et Diks, 1992). La morphologie du biofilm qui s'est développé lors de la dégradation de dichlorométhane et qui était caractérisée par des agrégats de petites colonies bactériennes a permis un fonctionnement plus stable et plus durable du bioréacteur que dans le cas des deux polluants précédents.

Le lit bactérien peut fonctionner aussi bien à co-courant qu'à contre-courant. A contre-courant, l'eau est introduite en haut de la colonne alors que le gaz à traiter est introduit par le bas et circule vers le haut à contre-courant avec l'eau. Les lits bactériens ont été utilisés pendant des décennies pour le traitement des eaux usées. Le mode de fonctionnement de base est essentiellement le même que celui qui est appliqué à l'épuration des gaz mais c'est la phase aqueuse qui fait l'objet d'un traitement biologique.

économiquement avantageuse par rapport aux autres techniques de contrôle de la pollution de l'air si elle est appliquée à des effluents gazeux contenant de faibles concentrations de polluants facilement biodégradables (Leson et Winer, 1991). Dans de telles conditions, une efficacité d'au moins 90 % est généralement obtenue. Les vitesses volumiques de dégradation obtenues avec un biofiltre sont généralement comprises entre 10 et 100 g m⁻³ h⁻¹. La masse importante du milieu filtrant fournit souvent une capacité tampon suffisante pour qu'en cas de traitement d'un choc de charge, des arrêts d'activité biologique ne se produisent pas. Les concentrations maximales de COV au sein d'un gaz devraient être comprises entre 3 000 et 5 000 mg m⁻³.

Dans certains cas, la biodégradation de polluants gazeux peut générer des sous-produits acides (oxydation de composés soufrés, azotés et de substances organiques chlorées). Une chute de pH consécutive à cette biodégradation peut affecter la population microbienne et réduire, sinon éliminer la capacité de dégradation du biofiltre. Cette acidification est l'un des problèmes majeurs rencontrés lors du traitement des substances mentionnées. Les systèmes biologiques dans lesquels la dégradation a lieu dans la phase liquide (biolaveurs et lits bactériens) permettent un contrôle de pH plus facile et sont donc préférés pour le traitement de gaz concentrés et engendrant une acidification concomitante à la dégradation du polluant.

Lorsque la charge de polluant est élevée, les lits bactériens offrent de meilleures performances de dégradation, dues à des concentrations internes de biomasse plus élevées (Togna et Singh, 1994). On considère par contre que les lits bactériens sont plus difficiles à gérer que les biofiltres. Ils sont généralement utilisés lorsque les biofiltres sont considérés inadéquats. Ceci est le cas lors du traitement de polluants halogénés qui nécessitent un contrôle continu du pH.

Les biolaveurs peuvent être préférés vu la faible perte de charge rencontrée dans ce type de procédé, la forte capacité d'absorber des fluctuations de concentrations ou de débits dans le cas de composés hydrosolubles, la régulation facile du pH et l'élimination de produits toxiques. Un des inconvénients des biolaveurs concerne la chute de l'efficacité lorsque le composé à éliminer est peu hydrosoluble.

III.4. COMPARAISON DU REACTEUR DTB AVEC LES BIOTECHNOLOGIES ACTUELLES D'EPURATION

Le Tableau II.7 compare les grandeurs de design et de gestion des trois grandes technologies de

bioépuration avec celles du réacteur DTB-MEK.

Un premier avantage escompté du réacteur DTB, en ce qui concerne le transfert de masse, provient de la mise en œuvre des phases liquide et gazeuse. En effet, la faible taille des gouttelettes permet l'obtention d'une surface d'échange spécifique gaz-liquide très élevée, soit de l'ordre de 200 m^2 par litre de liquide injecté pour des gouttelettes de 30 microns (Thalasso, 1993). Cette surface d'échange spécifique est favorable au transfert gazeux et permet une saturation très rapide du liquide dès sa mise en contact avec le gaz, ce qui le rapproche des biofiltres. La faible teneur en liquide du brouillard ainsi que sa dispersion importante permet l'obtention d'une fine couche de liquide s'intercalant entre le gaz et le biofilm, ce qui est également un facteur favorable au transfert de masse. Le liquide permet également l'humidification, l'élimination des produits de réaction et l'apport optimal en nutriments ce qui le rapproche des lits bactériens. Cependant, et contrairement à ces deux technologies, la structure tubulaire permet d'éviter un certain nombre d'inconvénients que l'on retrouve dans les bioréacteurs comportant un support. Parmi ceux-ci, citons une colonisation irrégulière du support, une concentration de la biomasse non uniforme et le piégeage de la biomasse active pouvant entraîner le colmatage du support.

Un avantage de taille concerne la liberté d'action et de gestion permise par ce réacteur. La gestion indépendante du gaz et du liquide permet de contrôler directement ou indirectement les grandeurs entrant en ligne de compte (Tableau II.8). De plus, la simplicité du design aide à la caractérisation du concept. Ainsi, les mesures au niveau du biofilm sont aisées (pH, épaisseur, activité de l'eau, densité en micro-organismes,...) et peuvent être mises en relation avec l'activité du biofilm dans des conditions données. Ceci est essentiel pour une meilleure compréhension des phénomènes observés et pour une optimisation efficace du procédé.

Tableau II.7. Grandeurs de gestion et de design caracteristiques des biolaveurs, biofiltres et lits bacteriens. Comparaison avec le reacteur DTB-MEK

Parametres	Biolaveurs	Biofiltres	Lits bacteriens	DTB-MEK
Temps de sejour gaz (s)	3 - 4	15 - 90	5 - 30	68
Debit gazeux volumique ($Q_{g,v}$ en $m^3/m^3 \cdot d$)	21600 - 28800	1000 - 5800	2900 - 17300	1270
Debit liquide volumique ($Q_{l,v}$ en $m^3/m^3 \cdot d$)	60 - 190	Air saturé en eau	50 - 100	0,63
Surface specifique du support (m^2/m^3)	-	300 - 1000	100 - 300	27

Tableau II.8. Parametres de controle du reacteur DTB-MEK

	Debit gazeux	Debit liquide
Choix de l'atomiseur	<ul style="list-style-type: none"> - Taille des gouttes - Temps de sejour du gaz - Temps de sejour du liquide - Surface d'echange gaz-liquide 	<ul style="list-style-type: none"> - Taille des gouttes - Temps de sejour du liquide - Surface d'echange gaz-liquide

IV. BASES THEORIQUES

IV.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre seront abordés le transfert gaz-liquide et la caractérisation de l'activité microbienne en réacteur biologique. Ces deux sous-chapitres correspondent aux deux étapes du processus de bioépuration d'un substrat gazeux.

IV.2. LA THEORIE DU TRANSFERT GAZEUX

IV.2.1. La théorie du double film

Le transfert d'oxygène entre une bulle de gaz et le liquide, tel que décrit par la théorie de Lewis et Whitman (1924) ou théorie du double film peut être transposé au cas d'un COV jusqu'au biofilm. Dans cette théorie, le transfert dont le moteur est constitué par le gradient de concentration de la substance à transférer, peut être soit convectif soit diffusionnel. La diffusion étant en général le processus le plus lent (Andrews et Noah, 1995), le transfert à travers un milieu dans lequel l'écoulement est considéré comme laminaire, est régi par la loi de Fick :

$$N = D_{ab} \frac{dC_z}{dz} \quad (II.1)$$

N = flux massique dans le sens z ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$)

D_{ab} = diffusivité massique dans le sens considéré ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

dC_z/dz = gradient de concentration dans le sens z (kg m^{-4})

(Une liste de symboles et abréviations est donnée en annexe de cette thèse).

Afin de modéliser le comportement cinétique de système de transfert de masse, différentes approches des mécanismes d'absorption appelés "modèles de transfert" ont été développées. Ces modèles se réfèrent au cas d'un processus de transport unidimensionnel qui s'effectue dans la direction normale à l'interface. Du fait de leur simplicité, ces modèles sont les plus utilisés pour étudier le transfert de masse. Citons, par exemple, le modèle de transfert du double film de Lewis et Whitman (1924; Whitman, 1923). Ce concept est extrêmement important. Il définit l'interface gaz-

liquide comme étant constituée d'un double film, l'un gazeux, l'autre liquide. Le film gazeux est constitué des molécules de gaz en contact avec le liquide. Lorsqu'on s'approche du liquide, les molécules de gaz sont de moins en moins mobiles et les phénomènes browniens perdent de l'importance. De par la nature physique des liquides, l'épaisseur et la densité du film liquide sont nettement supérieures à celles du film gazeux. Il est toutefois important de faire remarquer, comme le souligne Drost-Hansen (1965), que la structure de l'eau à l'interface est très discutée et que l'épaisseur du film liquide est, selon les auteurs, de l'ordre de quelques molécules à plusieurs milliers de molécules. Outre l'existence d'un double film, il est également communément accepté qu'en dehors de ces deux films, le mélange par convection peut être considéré si rapide qu'il en résulte une concentration uniforme. La résistance du film à la diffusion moléculaire est équivalente à la résistance réelle au transfert de masse par diffusion.

L'acceptation de ce modèle permet de simplifier le transfert gaz-liquide à un transfert au travers du double film de Lewis et Whitman sans considérer les phénomènes convectifs (Figure II.10), suivant l'équation de Fick modifiée comme expliqué ci-dessous.

En l'absence de réaction au sein des films, l'équation de Fick peut s'écrire:

$$N A = \frac{dM}{dt} = \frac{D_g}{\delta_g} A (C_g - C_{g_i}) = \frac{D_l}{\delta_l} A (C_{l_i} - C_l) \quad (II.2)$$

$$\frac{D_g}{\delta_g} = k_g \quad \frac{D_l}{\delta_l} = k_l \quad (II.3)$$

$$\frac{dM}{dt} = k_g A (C_g - C_{g_i}) = k_l A (C_{l_i} - C_l) \quad (II.4)$$

A = surface d'échange (m^2)

dM/dt = transfert de masse ($kg s^{-1}$)

D_g = diffusivité massique dans le film gazeux ($m^2 s^{-1}$)

D_l = diffusivité massique dans le film liquide ($m^2 s^{-1}$)

δ_g = épaisseur du film gazeux (m)

δ_l = épaisseur du film liquide (m)

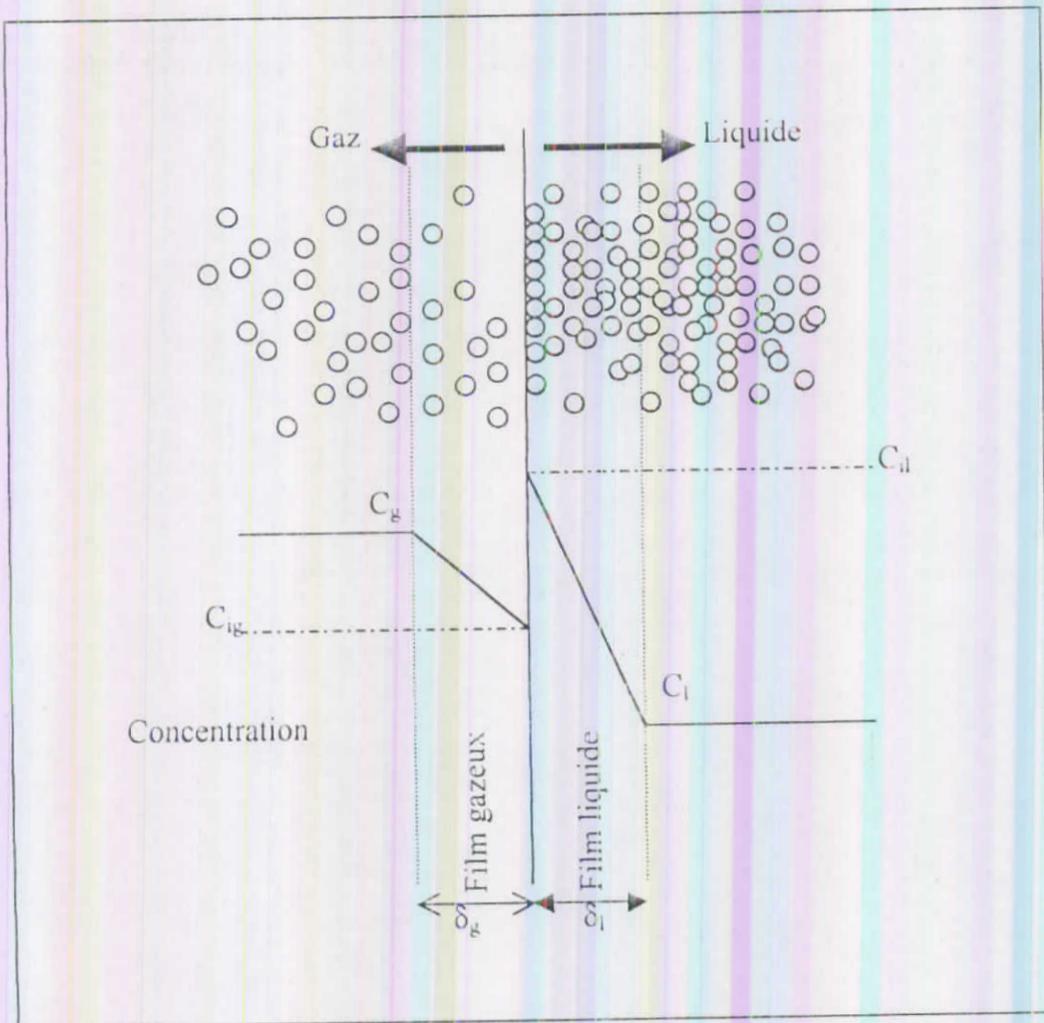


Figure II.10. Le modèle du double film de Lewis et Whitman

C_g et C_{ig} = concentration du gaz au sein de la phase gazeuse et à l'interface (kg m^{-3})

C_l et C_{il} = concentration du gaz au sein de la phase liquide et à l'interface (kg m^{-3})

k_g et k_l = coefficient de transfert du film gazeux et du film liquide (m s^{-1})

Le k_g est en général 100 à 1000 fois plus élevé que le k_l (Liss et Slater, 1974) et donc l'étape limitante du transfert gazeux est celle au travers du film liquide. L'équation précédente est par conséquent plus classiquement écrite:

$$\frac{dM}{dt} = k_l A (C_{il} - C_l) = k_l A (C^* - C_l) \quad (11.5)$$

Suivant la loi d'Henry, la solubilité d'un gaz dans un liquide étant proportionnelle à sa pression partielle, le flux sera fonction de cette pression.

$$H = \frac{P}{C} = \frac{P}{C^*} \quad (11.6)$$

ou

H = constante d'Henry

P_g = pression partielle du composé g dans la phase gazeuse (atm)

C^* = concentration à saturation du liquide, c'est-à-dire la solubilité du gaz dans le liquide (kg m^{-3})

Une équation adimensionnelle peut exprimer en mêmes unités les concentrations en phase gazeuse

et liquide : $H_c = \frac{C}{C^*}$ (11.7)

ou

H_c = constante d'Henry adimensionnelle

L'équation (11.4) peut s'écrire:

$$\frac{dM}{V dt} = K_i \frac{A}{V} (C^* - C_l) \quad (11.8)$$

dans laquelle K_i , appelé coefficient de transfert moyen, s'écrit :

$$\frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_g H_c} \quad (11.9)$$

En posant:

$$\frac{A}{V} = a \quad (II.10)$$

donc:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dM}{V dt} = K_L a (C^* - C_L) \quad (II.11)$$

où

a = aire spécifique de transfert (m^{-1})

$K_L a$ = constante de réaération du système (s^{-1})

dC/dt = transfert spécifique ($kg m^{-3} s^{-1}$)

Le $K_L a$ est la fréquence avec laquelle le liquide est capable de renouveler sa capacité intrinsèque en gaz dissout. Cette grandeur exprime l'efficacité de transfert d'un gaz dans un liquide : au plus cette valeur est élevée, au plus ce transfert est grand.

A partir de cette équation, deux remarques importantes sont à faire:

- Le transfert gazeux dépend principalement de la surface spécifique d'échange (a) et de l'épaisseur du film liquide (δ).
- Suivant la loi de Henry, la solubilité d'un gaz dans un liquide étant proportionnelle à sa pression partielle, le flux sera fonction de cette pression.

L'acceptation du modèle de Lewis et Whitman au cas d'un biofilm couvert d'une couche liquide et en contact avec un gaz conduit à supposer l'existence d'au moins six étapes de transfert (Figure II.11). Ce schéma est utilisé dans la littérature pour décrire le transfert dans les lits bactériens (Kirchner *et al.*, 1987). Toutes ces étapes sont décrites par la loi de Fick, mais les étapes 1, 2 et 4 sont généralement considérées comme non limitantes étant donné le mouvement brownien, la haute diffusivité du gaz dans le film gazeux et l'agitation qui améliore le transfert du gaz sous forme dissoute dans la phase liquide (étape 4).

Concentration en COV

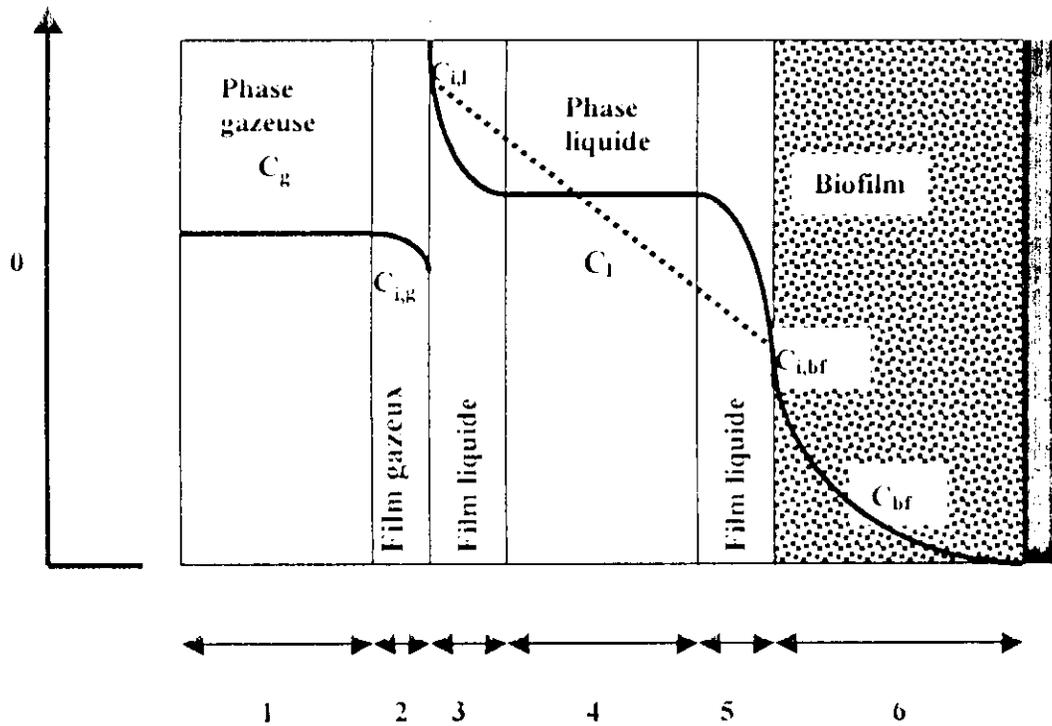


Figure II.11. Les 6 étapes du transfert gazeux d'un COV depuis l'air jusqu'au biofilm dans un réacteur de type bactérien conçu pour le traitement des effluents gazeux. Une couche liquide, dans laquelle il est supposé qu'aucune dégradation n'a lieu, s'interpose entre la phase gazeuse et le biofilm. La ligne noire représente l'évolution de la concentration en COV depuis la phase gazeuse jusque dans le biofilm. La ligne en pointillés représente le gradient de concentration au travers de la couche liquide couvrant le biofilm.

IV 2.2. Discussion

Le modèle de Lewis et Whitman est qualifié de simpliste car il ne peut exister de frontière nette entre le film gazeux et la phase gazeuse ainsi qu'entre le film liquide et la phase liquide. Becker (1924) a montré que dans certains cas, un gradient de concentration pouvait exister au sein de la phase liquide. Des modèles plus élaborés tels que le modèle de pénétration (Higbie, 1935) ou celui du transfert à renouvellement de surface (Danckwerts, 1951) tiennent compte du caractère non stagnant du film liquide dû aux turbulences formées à son voisinage et supposent que les éléments du liquide situés à l'interface sont remplacés périodiquement par d'autres éléments venus du sein du liquide. Bien qu'étant la plus ancienne, la théorie des deux films est la plus utilisée car elle apporte des résultats satisfaisants comparativement aux modèles plus complexes. S'il ressort de la littérature que le modèle de Lewis et Whitman n'est qu'une piètre représentation de la réalité physique de l'interface gaz-liquide, il est par contre reconnu et démontré que d'un point de vue mathématique, ce modèle ne donne pas de résultats moins exacts que ceux obtenus par les modèles plus complexes (Danckwerts, 1970).

En pratique, la caractérisation des systèmes dans lesquels le transfert gaz-liquide est étudié est généralement réalisée par la définition de la constante de réaération du système ($K_L a$) sans recherche des paramètres constitutifs de celle-ci.

De nombreux auteurs ont récemment découvert que des canaux et des pores transportent du liquide à l'intérieur du biofilm (Costerton, 1995; Yang et Lewandowski, 1995; De Beer *et al.*, 1994). Dans ces canaux règnent des courants de convection qui pourraient fortement augmenter le transfert de masse du composé dans le biofilm. Les biofilms ne sont pas des couches homogènes planes dans lesquelles le transfert de matière est exclusivement diffusionnel. Le transfert du substrat et des produits met en jeu la convection et la diffusion à la fois (De Beer et Stoodley, 1995). Cette découverte aurait pour conséquence de remettre en cause le modèle de Lewis et Whitman. Cependant, la théorie du double film est souvent utilisée dans les études de transfert de masse et la diffusion est un mécanisme de transfert important au voisinage de l'interface entre deux fluides (Doran, 1995). De plus, une série de faits expérimentaux mettent en exergue l'impact positif de la réduction de la phase liquide sur l'amélioration des performances des bioprocédés (Kirchner *et al.*, 1987; Andrews et Noah, 1995; Deshusses et Hamer, 1993 et 1992; De Heyder *et al.*, 1994; Smits *et al.*, 1995).

IV.2.2.1. La surface d'échange

Dans le cas de systèmes comportant un support non immergé, la surface d'échange est définie essentiellement par le design du réacteur, c'est-à-dire par la surface présentée par le support. Sa valeur peut donc être considérée comme une constante dans l'équation (II.11). Dans les procédés d'aération, la surface d'échange est dépendante de plusieurs facteurs dont le débit d'air à l'endroit de l'orifice ejecteur, le niveau d'agitation du milieu, la tension superficielle, la viscosité et la masse volumique du liquide (Figure II.12). La température et la concentration en substances dissoutes ayant un effet sur la viscosité et la tension superficielle respectivement, il apparaît que leur influence sur la surface d'échange n'est pas négligeable.

IV.2.2.2. Les coefficients de transfert

La rugosité attribuée aux biofilms est responsable d'une augmentation des forces de frottement et du coefficient de transfert de masse. Comme illustré à la Figure II.13, un biofilm est caractérisé par une couche superficielle rugueuse (Characklis & Marshall, 1990). Le transfert de masse sur une surface rugueuse (ex : un biofilm) peut être jusqu'à trois fois plus élevé que sur une surface lisse.

Le coefficient de diffusion moyen K_L fait intervenir la diffusivité du substrat dans le liquide et l'épaisseur du film liquide, au sens strict de la théorie de Lewis et Whitman. La diffusivité peut être estimée par la relation de Wilke et Chang (LaGrega *et al* , 1994) dans le cas des liquides:

$$D_1 = \frac{5,06 \times 10^{-7} T}{\mu V^{0,6}} \quad (\text{II.12})$$

T = température de travail (K)

μ = viscosité dynamique de l'eau (cP)

V = volume molaire du soluté ($\text{cm}^3 \text{mole}^{-1}$)

Un mode d'amélioration du transfert pourrait, comme l'exprime la relation (II.3) consister à diminuer l'épaisseur du film liquide. Il est facile de se rendre compte que l'agitation jouera en faveur de son amincissement de même que la pression. En effet, à l'interface gaz-liquide, des molécules d'eau s'agencent en une structure pseudo-cristalline qui constitue le film liquide (Horne, 1972). L'agitation déstabilise cette structure et provoque l'amincissement du film.

$$a D_c = \frac{1}{3} \left(\frac{g D_c^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{0,50} \left(\frac{g D_c^3}{v_L^2} \right)^{0,1} H^{1,13}$$

a = surface d'échange spécifique

D_c = diamètre de la colonne à bulles

ρ_L = masse volumique (kg m^{-3})

σ = tension superficielle (kg s^{-2})

v_L = viscosité cinématique ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

H = fraction volumique de la phase gazeuse

En indice : c = colonne

L = liquide

Figure II.12. Exemple type de modèle semi-empirique de surface d'échange spécifique (Lee, 1991)

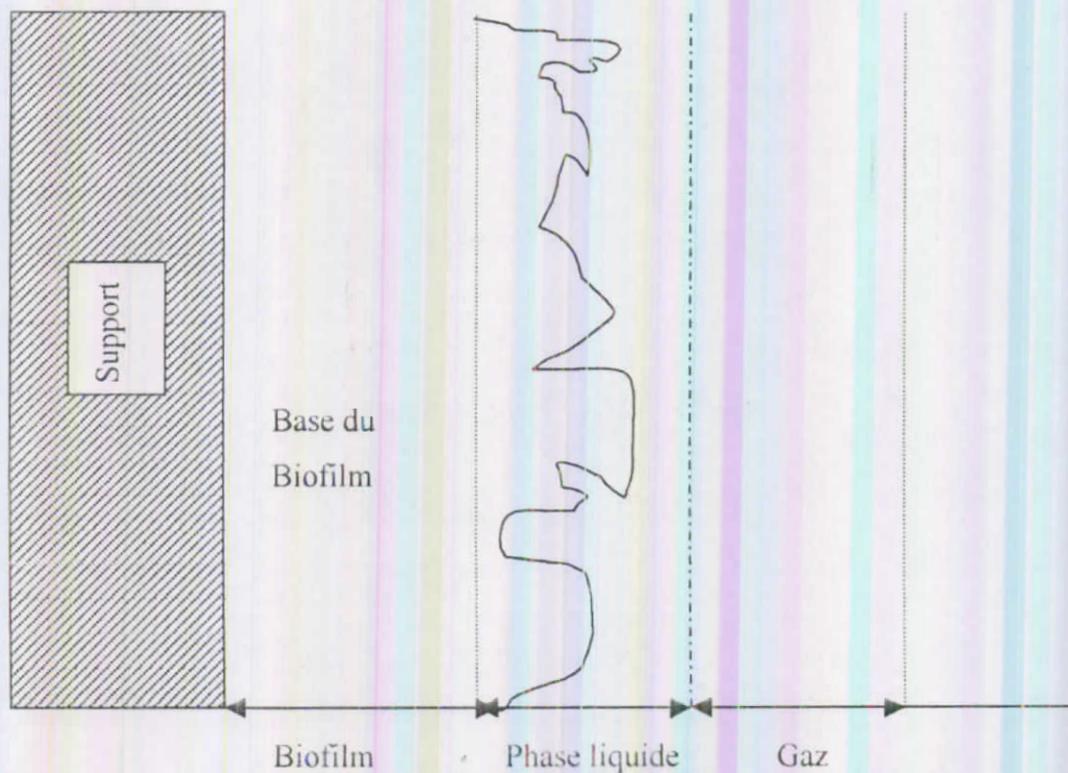


Figure II.13. Structure d'un biofilm (d'après Characklis et Marshall, 1990)

IV.3. CARACTERISATION DYNAMIQUE DU REACTEUR

Les grandeurs permettant de caractériser le déplacement des phases mobiles au sein du réacteur "tubulaire" sont de deux types. Le premier type correspond à la vitesse de cette phase sans considérer la présence d'une autre phase mobile et s'appelle vitesse superficielle (U_s). Le second type tient compte de la présence d'une autre phase mobile et s'appelle vitesse réelle (U_R).

$$U_s = \frac{Q}{A_c} \quad (II.13)$$

$$U_R = \frac{U_s}{\varepsilon_p} \quad (II.14)$$

$$\varepsilon_{gl} = \frac{V_g - V_f}{V_s} \quad (II.15)$$

$$\varepsilon_{vs} = \frac{V_g - V_l}{V_s} \quad (II.16)$$

Q = débit de la phase mobile ($m^3 s^{-1}$)

A_c = section de la conduite (m^2)

ε_p = coefficient de présence de phase

V_s = volume du réacteur (m^3)

V_g et V_l = volume de gaz et de liquide (m^3)

La phase liquide introduite dans le réacteur DTB étant dispersée, elle peut se trouver soit sous la forme de gouttes, soit sous la forme d'une couche liquide. Dans le cas de gouttes de petite dimension, cas le plus fréquent, on peut définir une limite en-dessous de laquelle elles peuvent être considérées parfaitement sphériques. Cette limite, indiquée par un nombre de Weber inférieur à 5 est décrite par l'équation (II.17). Dans le cas d'un liquide se trouvant sous la forme d'une couche liquide, la seule grandeur la caractérisant en est son épaisseur notée A_l .

$$We = \frac{d_g \rho_g u_{ls}^2}{\sigma_l} < 5 \quad (II.17)$$

We = nombre de Weber

d_g = diamètre de la goutte (m)

ρ_g = masse volumique du gaz ($kg m^{-3}$)

u_{rg} = vitesse relative de la goutte ($m s^{-1}$)

σ_l = tension superficielle du liquide ($kg s^{-2}$)

Dans le cas d'une phase liquide mobile dispersée sous la forme de gouttes et en considérant les gouttes parfaitement sphériques ($We < 5$), la vitesse réelle ou relative des gouttes (II.20) se détermine en égalant la force de traînée (II.18) à la force gravitationnelle (II.19) :

$$F_d = 3\pi \mu d_g u = \frac{C_d \pi d^2 \rho_g u^2}{8} \quad (II.18)$$

$$F_g = \left(\frac{\pi}{6}\right) d_g^3 g (\rho_l - \rho_g) \quad (II.19)$$

$$u = g d_g^2 \frac{(\rho_l - \rho_g)}{18\mu} \quad (II.20)$$

μ = viscosité dynamique de l'air ($kg m^{-1} s^{-1}$)

ρ_l = masse volumique du liquide ($kg m^{-3}$)

ρ_g = masse volumique de l'air ($kg m^{-3}$)

u = vitesse de chute des gouttes ($m s^{-1}$)

C_d = coefficient de traînée

De Nevers (1995) donne les relations suivantes permettant la détermination du coefficient de traînée selon le nombre de Reynolds d'une sphère en chute libre :

Pour $\Re_s < 0,3$:

$$C_d = \frac{24}{\Re_s} \quad (II.21)$$

Pour $0,3 \leq \Re_s \leq 1000$:

$$C_d = \frac{24}{\Re_s} (1 + 0,14 \Re_s^{0,7}) \quad (II.22)$$

$$\text{Avec: } \Re_s = \frac{d u \rho_l}{\mu} \quad (II.23)$$

Sur la base des équations (II.18) à (II.23), il est aisé de déduire que la distance de freinage x_f peut être calculée sur la base de la vitesse de propulsion u_0 et en négligeant l'effet de la gravité selon l'équation suivante :

$$x_f = \frac{4d}{3C_d} \quad (II.24)$$

Le temps d'équilibre dans une phase gazeuse considérée immobile peut s'écrire :

$$t_i = \frac{u_0}{\frac{du}{dt}} = \frac{2x}{u_0} = \frac{8d}{3C_d u_0} \quad (II.25)$$

où

u_0 = vitesse de propulsion des gouttes ($m\ s^{-1}$)

La caractérisation hydrodynamique d'un réacteur triphasique peut également être faite dans le cas d'un écoulement liquide libre le long d'une paroi plane. En effet, la théorie permet de définir l'épaisseur du film liquide percolant sur la paroi, ce qui permet de déterminer, connaissant le débit liquide imposé au système, la vitesse de progression de ce liquide.

La vitesse moyenne de l'écoulement d'un liquide sur une paroi plane est donnée par l'équation (II.21) et représentée dans le système de coordonnées de la Figure II.14 (Giot, 1990). Elle peut être appliquée au cas particulier d'une paroi cylindrique si l'épaisseur du film liquide formant l'écoulement est petite par rapport au rayon de la plaque :

$$\bar{u}_l = \frac{\rho_l g \delta_l^2 \cos \beta}{3\mu_l} \quad (II.26)$$

où

δ_l = épaisseur du film liquide (m)

En considérant une paroi parfaitement verticale et sachant que le débit est fonction de l'épaisseur du film liquide et du périmètre de la paroi du réacteur, on peut écrire :

$$Q_l = \bar{u}_l l = \frac{\rho_l g l \delta_l^3}{3\mu_l} \quad (II.27)$$

où

l = périmètre du tube (m)

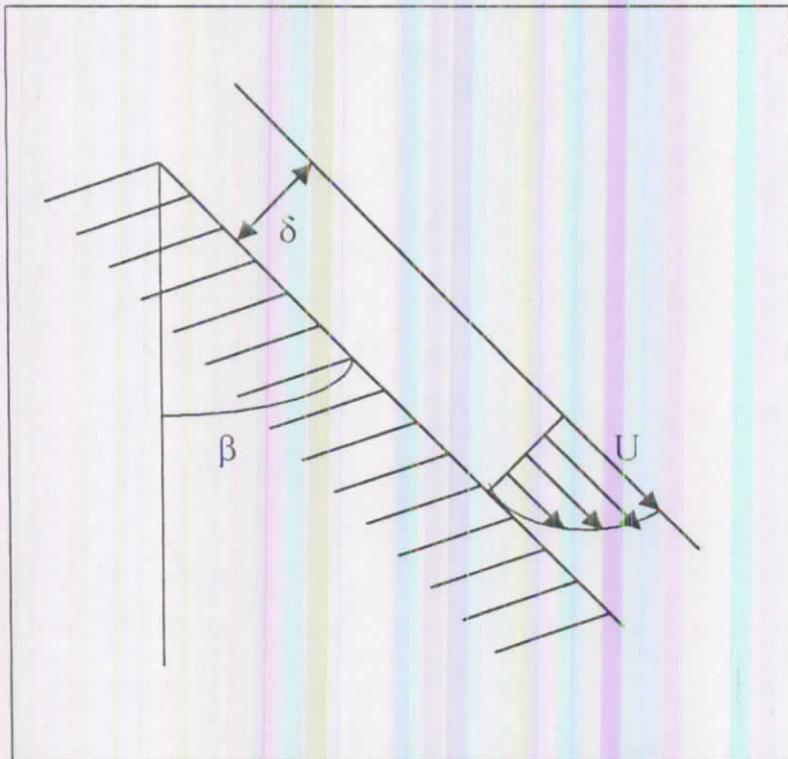


Figure II.14. Ecoulement le long d'une paroi plane

IV. LA DIFFUSION DU POLLUANT DANS LE BIOFILM

Il est connu que les biofilms réduisent fortement les taux de diffusion (Characklis et Marshall, 1990), ce qui explique l'utilisation des coefficients de diffusion effectifs dans l'équation (II.1) dans le cas des biofilms. Diverses corrélations peuvent être utilisées pour estimer un coefficient de diffusion effectif dans un biofilm, mais toutes sont empiriques ou semi-empiriques (La Motta, 1976 a ; Ottengraf, 1977, 1986).

L'association de la diffusion et de la réaction de dégradation biologique est la base de tout procédé d'épuration d'effluents gazeux. La diffusion est un processus physique qui consiste au transfert de masse du substrat de la phase gazeuse jusqu'au biofilm et la réaction biologique consiste en la consommation du polluant transféré par la biomasse.

Le substrat, l'oxygène, le dioxyde de carbone et peut être même les produits volatils de la réaction biologique diffusent dans le biofilm sous l'effet des gradients de concentration. La loi de Fick dans l'équation (II.1) s'applique également dans ce cas.

Les coefficients de diffusion dans l'eau sont connus pour plusieurs composés industriels. Plusieurs corrélations empiriques ou semi-empiriques peuvent être utilisées pour évaluer ces derniers (Christensen et Characklis, 1990).

Pour déterminer si le procédé est globalement limité par la diffusion ou par la cinétique, nombre d'auteurs modélisent leur procédé. Ils définissent alors le module de Thiele ϕ , à partir de l'équation différentielle de bilan de masse représentée par l'équation suivante (Ottengraf et Van Den Oever, 1983; Diks et Ottengraf, 1991):

$$\frac{\partial C_{s,bi}}{\partial t} = 0 = D_{bi} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{s,bi}}{\partial x^2} \right) - K_d \quad (II.28)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$x = 0, \quad C_{s, \text{bf}} = \frac{C_g}{H_c} \quad (11.29)$$

$$x = \delta, \quad \frac{dC_{s, \text{bf}}}{dx} = 0 \quad (11.30)$$

où

$C_{s, \text{bf}}$ = concentration du composé dans le biofilm à la profondeur considérée (kg m^{-3})

D_{bf} = coefficient de diffusion effectif du composé dans le biofilm ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

x = profondeur dans le biofilm ($0 \leq x \leq \delta$, δ = épaisseur du biofilm) (m)

K_0 = vitesse de réaction de dégradation du substrat d'ordre zéro

$$K_0 = \frac{\mu_{\text{max}} X_{\text{bf}}}{Y_{X/S}} \quad (11.31)$$

X_{bf} = concentration en micro-organismes dans le biofilm (kg m^{-3})

$Y_{X/S}$ = rendement de conversion du composé (substrat) en biomasse ($\text{kg}_{\text{cellules}} \text{kg}^{-1}_{\text{substrat}}$)

μ_{max} = taux spécifique maximum de croissance (s^{-1})

Dans le cas de concentrations élevées en substrat, le système est limité par la vitesse de la réaction biologique. Cela implique une pénétration totale du biofilm par le substrat. Le profil de concentration de ce dernier au sein du biofilm est donné par (Ottengraf & Van Den Oever, 1983):

$$\frac{C_{s, \text{bf}}}{C_g / H_c} = 1 + \frac{\phi^2}{2} (\sigma^2 - 2\sigma) \quad (11.32)$$

où

$$\phi = \delta \left(\frac{K_0 H_c}{D_{\text{bf}} C_g} \right)^{1/2} \text{ est le module de Thiele}$$

$\sigma = x/\delta$ représente la profondeur de pénétration adimensionnelle dans le biofilm

Lorsque le régime est limité par la diffusion, dans le cas de concentrations en substrat plus faibles :

$$x = \lambda, \quad \frac{dC_{s, \text{bf}}}{dx} = 0 \quad (11.33)$$

et le profil de concentration du substrat au sein du biofilm devient :

$$\frac{C_{s,bz}}{C_G - H_L} = 1 + \frac{\phi^2}{2} \left(\sigma^2 - 2\sigma \frac{\lambda}{\delta} \right) \quad (11.34)$$

En écrivant $C_{s,bz} = 0$ à $\sigma = 1$ dans l'équation (11.34), il est aisé de déduire une valeur critique du module de Thiele de $\sqrt{2}$ à laquelle la limitation diffusionnelle survient. Dans le cas où le module de Thiele est inférieur à la valeur seuil, c'est-à-dire $\sqrt{2}$, le système est alors en régime diffusionnel. Dans le cas contraire, il est en régime biologique.

La concentration critique du substrat au sein du biofilm correspondant à la valeur seuil du module de Thiele est donnée par :

$$C_{s,bz,crit} = \frac{K_m \delta^2}{2 D_{bz}} \quad (11.35)$$

IV.5. DEGRADATION DU POLLUANT DANS LE BIOFILM

IV.5.1. Cinétique de biodégradation

Il est clair que la vitesse volumique de dégradation du substrat est dépendante de la concentration en biomasse active. Les capacités des micro-organismes à croître et à dégrader le polluant, encore appelées microcinétiques, sont définies le plus souvent à partir du modèle de Monod, établi pour la croissance de souches pures (Figure 11.15). Etant donné l'hétérogénéité des populations microbiennes mises en jeu lors d'un traitement de gaz, la simplification de ces microcinétiques est nécessaire. Les paramètres cinétiques sont la constante de saturation (K_m) et le taux de réaction maximale V_m . Le modèle de Monod indique que pour une concentration donnée en biomasse active (X), la vitesse volumique de dégradation augmente avec la concentration en substrat, linéairement puis tend asymptotiquement vers une valeur maximale. En admettant que le taux de consommation et de diffusion du substrat au sein du biofilm sont très rapides comparés au taux de croissance de ce dernier, cette relation s'écrit :

$$r_s = V_m \frac{C}{K_m + C} = k_{spM} X \frac{C}{K_m + C} \quad (11.36)$$

r_s = vitesse spécifique de dégradation ($\text{kg m}_{\text{biofilm}}^{-3} \text{s}^{-1}$)

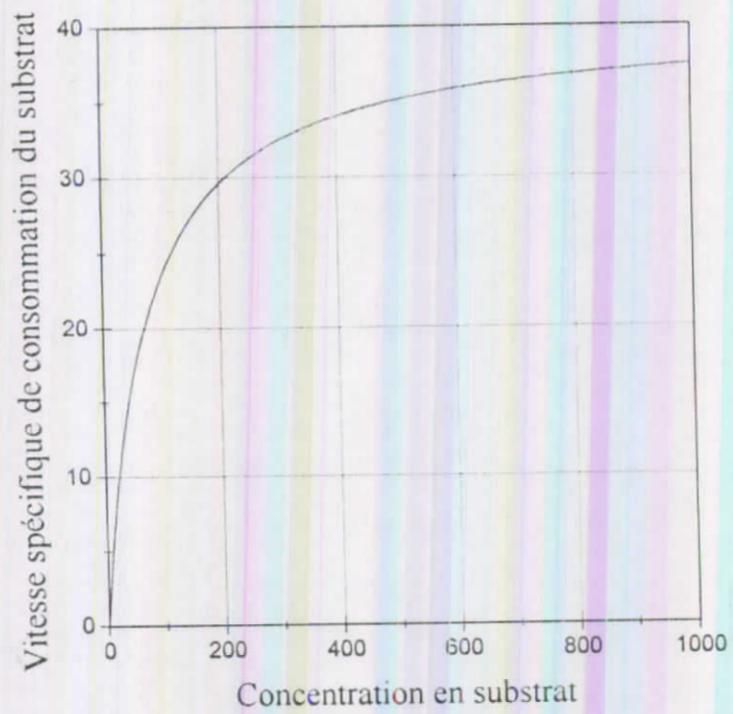


Figure II.15. Hyperbole rectangulaire de "Monod"

V_m = vitesse de réaction maximale ($\text{kg m}_{\text{biomasse}}^{-3} \text{s}^{-1}$)

K_m = constante de Michaelis-Menten (kg m^{-3})

$k_{sp,M}$ = Constante de vitesse de consommation du substrat (s^{-1})

La caractérisation du procédé sous un angle biologique consiste en la description de la relation reliant la biomasse active et le substrat. La première des grandeurs relatives à la performance du réacteur est la vitesse volumique de dégradation du substrat (r_s , exprimée en kg de substrat dégradé par m^3 de réacteur par jour). La vitesse volumique de dégradation est une relation du type :

$$r_s = (C_{s,g} - C_{s,e})Q_{g,sp} - C_{l,e}Q_{l,sp} \quad (11.37)$$

$C_{s,g}$ = concentration affluente en substrat dans le gaz (kg m^{-3})

$C_{s,e}$ = concentration éfluente en substrat dans le gaz (kg m^{-3})

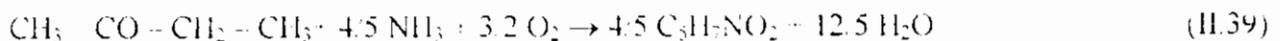
$C_{l,e}$ = concentration éfluente en substrat dans le liquide (kg m^{-3})

$Q_{g,sp}$ = débit gazeux spécifique ($\text{m}^3 \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$)

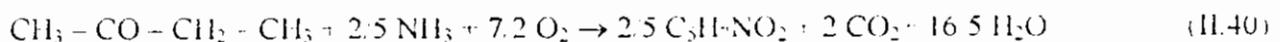
$Q_{l,sp}$ = débit liquide spécifique ($\text{m}^3 \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$)

IV.5.2. Réaction stœchiométrique

Cette partie concerne l'élimination de la méthyle éthyle cétone (MEK) dans les effluents gazeux au sein du réacteur DTB. En supposant que la MEK se transforme intégralement en biomasse (anabolisme) et en CO_2 (catabolisme) par les voies métaboliques classiques, on peut écrire :



En supposant que 50 % de la MEK sera utilisée comme source de carbone et le restant comme source d'énergie, on peut écrire :



Les équations (11.38) et (11.39) sont reliées par un rendement $Y_{X/S}$ appelé rendement de conversion du substrat en biomasse. En supposant une valeur classique de 1 g de biomasse sèche par g de

carbone consommé, il peut être déduit que 3,5 moles d'oxygène sont nécessaires pour transformer une mole de MEK.

IV.5.3. Demande biologique en oxygène

Il existe très peu de données relatives aux voies métaboliques de la MEK. Selon Bridié *et al.* (Deshusses, 1994), la demande biologique en oxygène après cinq jours (DBO_5) de la MEK est de $2,03 \text{ g}_{\text{oxygène}} \text{ g}_{\text{MEK}}^{-1}$ ce qui correspond à 83 % de la demande théorique en oxygène en supposant que les seuls produits de la réaction sont le CO_2 et le H_2O . Des résultats similaires ont été obtenus par Price *et al.* (1974) qui ont déterminé la valeur de la DBO après 20 jours. Les taux de biodégradation, en pourcentage, basés sur la DthO (demande théorique en oxygène) sont présentés dans le Tableau II.9. Les valeurs relatives à l'acétone, la méthyle isobutyle cétone et la di-isobutyle cétone sont incluses à titre de comparaison. Ces valeurs montrent que la MEK est un composé facilement biodégradable ce qui n'est pas le cas de la MIBK et de la di-isobutyle cétone. Le Tableau II.9 illustre l'importance du nombre d'atomes de carbone dans le composé considéré ce qui explique que la MIBK subit une biodégradation incomplète (69 %). Il est à noter que les auteurs n'ont pas utilisé de cultures spécifiques aux cétones dans leurs expériences.

Tableau II.9. Demande théorique en oxygène, demande chimique en oxygène (DCO) et évolution de la biodégradation (en pourcent de la DthO) après vingt jours de l'acétone, la MEK, la MIBK et la di-isobutyl cétone selon Price *et al.*, (1974).

Composé	DthO	DCO	Biodégradabilité (%)			
			Jour 5	Jour 10	Jour 15	Jour 20
Acétone	2,21	2,00	56	76	83	84
MEK	2,44	2,24	76	82	84	89
MIBK	2,72	2,40	56	66	69	69
Di-isobutyl cétone	2,93	2,88	4	39	57	88

IV.5.4. Voies biologiques de la dégradation de la MEK

Très peu de données existent dans la littérature quant aux voies de biodegradation de la MEK. Doelle (1975) a étudié, entre autres, les processus d'oxydation impliqués dans le métabolisme des hydrocarbures. L'oxydation des hydrocarbures est probablement amorcée au niveau de groupes méthyle terminaux. Cette oxydation peut mettre en jeu une seule ou deux extrémités selon la nature du substrat et des bactéries impliquées. Des acides tels que l'acide acétique principalement et des acides carboxyliques de faible poids moléculaire en résultent et sont ensuite métabolisés. La biodegradation de cétones comportant une courte chaîne telles que la MEK et la MIBK devrait se produire selon des mécanismes similaires étant donné que l'acétone et d'autres cétones sont produites comme intermédiaires dans certaines des voies métaboliques mentionnées ci-dessus.

IV.6. DISCUSSION

Il découle de ce qui précède que l'utilisation d'un substrat gazeux nécessite à la fois un transfert gaz-liquide mais également une consommation du substrat gazeux par la biomasse active. L'association de ces deux phénomènes fait que le système dans son ensemble peut être contrôlé par l'un ou l'autre de ces processus.

La nature du substrat est le premier facteur déterminant le type de limitation du processus. Ses caractéristiques physiques, notamment sa diffusivité et sa solubilité, jouent un rôle prépondérant dans l'étape de transfert gaz-liquide. Un composé présentant une bonne diffusivité et surtout une bonne solubilité dans la phase liquide minimisera les risques d'une limitation diffusionnelle.

L'existence de conditions de diffusion favorables permettront l'expression d'un contrôle biologique. De la même façon que la vitesse de transfert gaz-liquide peut être représentée par une constante de réaération $K_L a$, la vitesse de dégradation biologique peut, elle, être représentée par une constante de vitesse de consommation du substrat. Un composé récalcitrant se traduit par une constante de vitesse faible qui peut contrôler le processus. La toxicité d'un composé joue, d'un autre côté, un rôle aussi important que la récalcitrance du fait d'une possible inhibition de l'activité microbienne. La concentration du substrat joue également un rôle prépondérant car une faible concentration est défavorable à un bon transfert et une forte concentration peut se traduire par une inhibition de l'activité microbienne.

CHAPITRE III. MATERIEL ET METHODES

I. MATERIEL	104
I.1. STRUCTURE GENERALE	
I.1.1. Réacteur DTB-MEK	
I.1.2. Structure générale	
I.2. TYPE DE CONTACT GAZ-LIQUIDE	
I.3. L'ALIMENTATION EN GAZ COMPRIME ET EN SOLUTION NUTRITIVE	
I.4. L'APPORT EN SUBSTRAT GAZEUX	
I.5. ESTIMATION VISUELLE DU POURCENTAGE DE COLONISATION DU REACTEUR	
II. METHODES ANALYTIQUES	109
II.1. ECHANTILLONS GAZEUX	
II.2. ECHANTILLONS LIQUIDES	
III. METHODE POUR LA REALISATION DES BILANS	112
III.1. EQUATION DE BILAN DE MASSE	
III.2. METHODE DE PRELEVEMENT	
III.2.1. Prélèvements de gaz à la sortie du reacteur	
III.2.2. Prélèvements de gaz à l'entrée du reacteur	
III.2.3. Mesure des débits	
IV. ISOLEMENT ET DENOMBREMENT DES BACTERIES	114
V. DISCUSSION	115

CHAPITRE III. MATERIEL ET METHODES

I. MATERIEL

I.1. STRUCTURE GENERALE

I.1.1. Reacteur DTB-MEK

Le concept du réacteur DTB-MEK consiste en la création d'un brouillard par mélange du substrat gazeux et d'une solution nutritive au moyen d'un atomiseur. Le brouillard ainsi généré comporte des gouttelettes d'un diamètre de 50 μm environ et permet une saturation extrêmement rapide en substrat gazeux. Le présent chapitre s'attachera à décrire le réacteur et ses annexes ainsi que les conditions de gestion du système. Le Tableau III.1 reprend l'ensemble des paramètres de design et de gestion du réacteur. La méthode de réalisation des bilans autour du réacteur sera ensuite exposée ainsi que les outils analytiques utilisés.

I.1.2. Structure générale

Le réacteur est constitué d'une structure cylindrique en verre en Pyrex (Figure III.1). Il comporte quatre tronçons de 0,1 m de hauteur constituant le tronc du réacteur et une partie supérieure de 0,4 m de hauteur dénommée le "chapeau". Sa hauteur totale est de 1,12 m et son diamètre intérieur est de 0,147 m. Chaque tronçon est relié aux autres à l'aide d'un joint en Teflon et une bride de serrage. Afin de permettre la mesure des pertes de charge au sein du réacteur (au cas où un support filtrant serait placé au sein du tube), chaque tronçon a été muni d'une tubulure reliée à un capteur de pression à mercure. Au-dessus du réacteur vient se poser un disque en PVDF surmonté d'un plateau en inox sur lequel se visse le dispositif d'atomisation. Les plateaux en PVDF et en inox sont traversés par le tuyau d'arrivée de MEK. La plaque en PVDF est reliée au cylindre en verre par un joint O-ring en Teflon et une bride de serrage.

A la base du réacteur se trouvent une chambre d'observation ainsi qu'un décanteur primaire. Celui-ci permet soit d'évacuer la phase liquide vers les égouts soit de collecter du liquide tout en déviant la phase gazeuse vers un décanteur secondaire au niveau duquel elle sera évacuée vers le circuit de ventilation avec un minimum de gouttelettes. L'ensemble du réacteur est placé dans une enceinte thermostatée à 35 °C.

Tableau III.1. Grandeurs de design et de gestion du réacteur DTB-MEK

Grandeurs de design du réacteur	
Support	Parois du tube en verre Pyrex
Hauteur totale	1,12 m
Hauteur du chapeau	0,4 m
Hauteur du tronc segmentable (4 tronçons)	0,4 m
Diamètre interne	0,1475 m
Section transversale	0,017 m ²
Volume total	0,019 m ³
Surface latérale du tube	0,519 m ²
Surface spécifique	27,3 m ⁻¹
Grandeurs de gestion du réacteur	
Débit du gaz d'atomisation	0,9 m ³ h ⁻¹
Débit du gaz transporteur de la MEK vers l'entrée du réacteur	0,1 m ³ h ⁻¹
Débit gazeux total	1 m _g ³ h ⁻¹
Débit gazeux spécifique	1263 m _g ³ m _r ⁻³ j ⁻¹
Débit d'oxygène	0,18 m _{O2} ³ min ⁻¹ m _r ⁻³
Débit liquide	0,5 l h ⁻¹
Débit liquide spécifique	0,632 m _l ³ m _r ⁻³ j ⁻¹
Charge en MEK dans le gaz appliquée à l'entrée du réacteur	0,8 à 18 kg _{MEK} m _r ⁻³ j ⁻¹
Concentration en MEK dans le gaz à l'entrée du réacteur	0,6 à 14,2 g MEK m _g ⁻³
Vitesse superficielle du gaz	58,8 m h ⁻¹
Temps de séjour moyen du gaz	68 s
Température de l'enceinte entourant le réacteur	35 °C
Fréquence du déboucheur pneumatique	4 fois h ⁻¹
Temps de débouchage	3 s

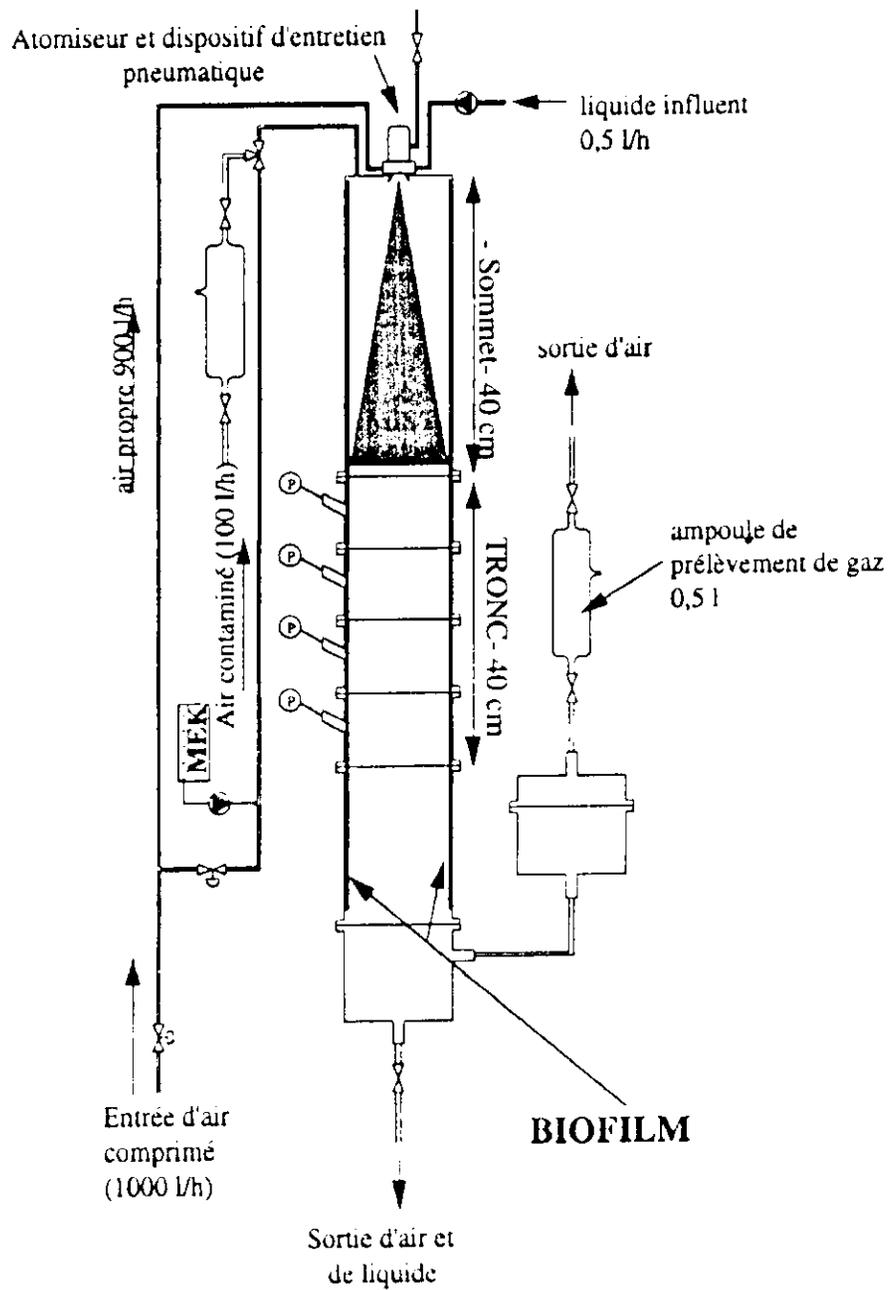


Figure III.1. Schéma du réacteur DTB-MEK

I.2. TYPE DE CONTACT GAZ-LIQUIDE

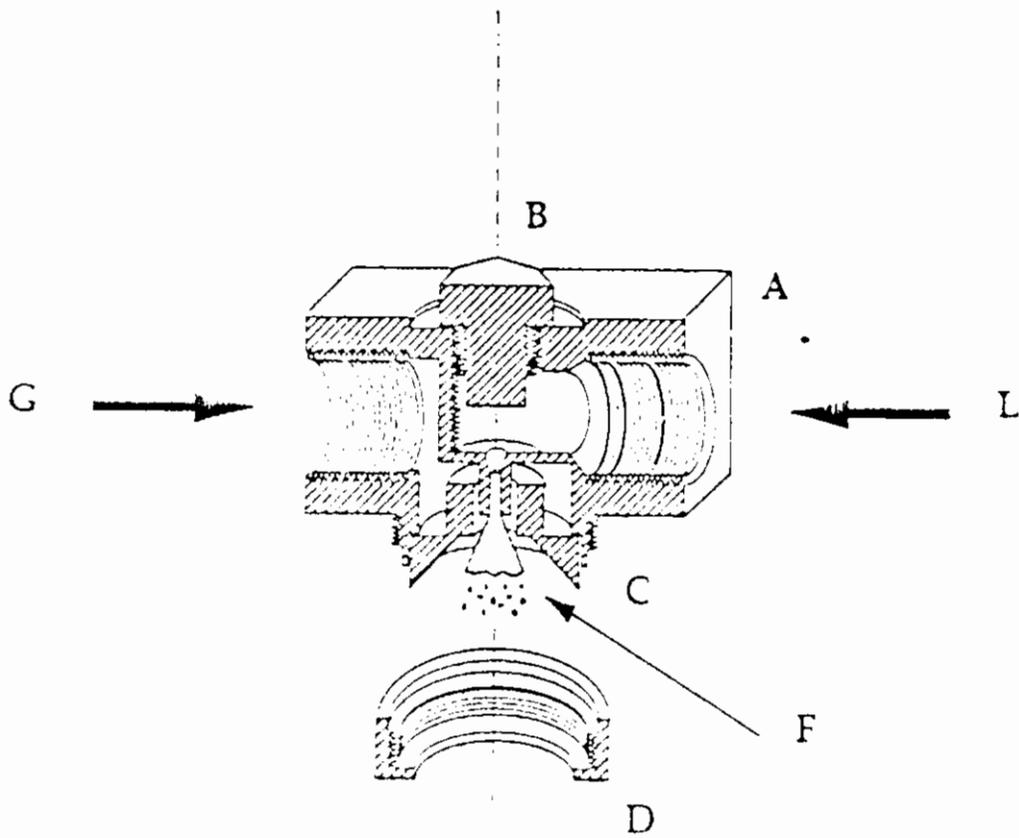
Classiquement, l'humidité d'un biofiltre est assurée par l'humidification de la phase gazeuse de manière à maintenir une humidité relative de l'ordre de 40 à 60 %. Cet idéal est dans notre cas rendu impossible par la nature des éléments non volatils contenus dans le liquide nutritif. Cependant, une possibilité toute proche de cette condition idéale consiste en la création d'un brouillard de microgouttes. La production artificielle d'un brouillard est possible grâce à des pulvérisateurs particuliers appelés atomiseurs capables de produire des gouttes de liquide dont le diamètre moyen est inférieur à 50 μm . Ces atomiseurs fonctionnent selon le principe de mélange externe par effet Venturi et permettent de créer une émulsion gaz-liquide contenant moins de 0,1 % de liquide.

L'atomiseur choisi est commercialisé par la firme Lechler GMBH (Fellbach, Allemagne) sous le code 156.330.30.16 (Figure III.2). Cet atomiseur permet, selon les spécifications du constructeur, l'injection d'un brouillard pour un débit gazeux compris entre 0,53 et 3,2 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ et un débit liquide compris entre 0 et 1,9 $10^{-3} \text{m}^3 \text{h}^{-1}$. Tenant compte du volume du réacteur, les gammes de débit spécifique de gaz et de liquide pouvant être injectés étaient respectivement de 27,9 à 168 $\text{m}^3 \text{m}_r^{-3} \text{h}^{-1}$ et de 0 à 0,1 $\text{m}^3 \text{m}_r^{-3} \text{h}^{-1}$.

L'air comprimé et le liquide nutritif, tous les deux exempts de COV, n'entrent en contact qu'au niveau du cône d'atomisation qui débouche dans le réacteur. Cela permet d'éviter le bouchage fréquent de l'orifice du cône par des cristaux provenant du milieu nutritif. L'atomiseur est à cône plein formant un angle de 18° et est muni d'un déboucheur pneumatique. Ce dernier est constitué d'une aiguille métallique reliée à un piston actionné par un ressort. La chute de celui-ci est provoquée par la coupure de l'arrivée de l'air via une électrovanne associée à un temporisateur. La fréquence de débouchage est de quatre fois par heure.

I.3. L'ALIMENTATION EN GAZ COMPRIME ET EN SOLUTION NUTRITIVE

L'alimentation en gaz a été confiée au réseau d'air comprimé (700 000 Pa) et régulée au moyen d'une vanne. De manière à contrôler le bon état de fonctionnement de l'atomiseur, un contrôle de pression était également prévu sur le circuit de gaz.



- A : Corps de l'atomiseur
- B : Boulon de fermeture de l'orifice de nettoyage
- C : Pièce conique
- D : Anneau de maintien de la pièce conique
- F : Zone de formation des gouttes
- G : Arrivée du gaz
- L : Arrivée du liquide

Figure III.2. Schéma de l'atomiseur sans le déboucheur

La solution nutritive est constituée d'un mélange de macroéléments, de microéléments et de vitamines (Tableau III.2). Le tampon utilisé est sous forme de phosphates.

La solution nutritive est stockée dans une tourie placée dans un réfrigérateur à 4 °C afin d'éviter tout développement microbien. Elle est alimentée au moyen d'une pompe à membrane (Prominent B0415).

I.4. L'APPORT EN SUBSTRAT GAZEUX

La MEK est alimentée à l'aide d'une pompe microdoseuse (Prominent Mikro gamma 5 A400 1 50 TT). La MEK se volatilise dans une conduite en inox traversée par de l'air comprimé à un débit de l'ordre de 100 l h⁻¹. Cet air chargé en polluant est introduit dans le réacteur et mélangé à l'air sortant de l'atomiseur à un débit de l'ordre de 900 l h⁻¹. A cet effet, l'unique conduite d'alimentation en air comprimé se divise en deux sections munies chacune de pointeaux permettant de régler les débits d'air respectifs.

I.5. ESTIMATION VISUELLE DU POURCENTAGE DE COLONISATION DU REACTEUR

Une estimation visuelle du pourcentage de la surface du réacteur colonisée par le biofilm est faite quotidiennement en décomposant le réacteur en sept parties représentées par les deux moitiés du chapeau, les quatre tronçons composant le tronc et la zone d'observation (Figure III.3). Le pourcentage de colonisation est évalué sur chaque partie et le pourcentage de la surface latérale totale occupée par le biofilm est ainsi déterminé par la somme des fractions colonisées des différentes parties rapportées à la surface latérale totale du réacteur.

II. METHODES ANALYTIQUES

II.1. ECHANTILLONS GAZEUX

La concentration en MEK est déterminée par chromatographie en phase gazeuse au moyen d'un appareil de marque Delsi équipé d'une colonne capillaire SGE de type BP5 contenant 5 % phényl polysiloxane, de 25 m de long, et dont le diamètre intérieur et l'épaisseur du film sont respectivement de 0,32 mm et 0,5 µm. L'azote est utilisé comme gaz vecteur. Un détecteur à

Tableau III.2. Composition du milieu nutritif liquide (pH 7,3-7,4)

Milieu nutritif	Concentration	
Tampon et macro-éléments	KH_2PO_4	0,32 g l ⁻¹
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,78 g l ⁻¹
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,00 g l ⁻¹
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2 g l ⁻¹
Micro-éléments	EDTA.2Na ⁺	10,00 mg l ⁻¹
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5,00 mg l ⁻¹
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,22 mg l ⁻¹
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,40 mg l ⁻¹
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,25 mg l ⁻¹
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,20 mg l ⁻¹
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00 mg l ⁻¹
	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,20 mg l ⁻¹
Vitamines	Biotine	0,02 mg l ⁻¹
	Chlorure de choline	1,00 mg l ⁻¹
	Pentothénate de calcium	0,50 mg l ⁻¹
	Inositol	2,00 mg l ⁻¹
	Acide nicotinique	0,50 mg l ⁻¹
	Chlorure de pyridoxine	0,50 mg l ⁻¹
	Chlorure de thiamine	0,50 mg l ⁻¹
	Acide p-aminobenzoïque	0,20 mg l ⁻¹
	Cyanocobalamine	0,01 mg l ⁻¹
	Acide folique	0,10 mg l ⁻¹

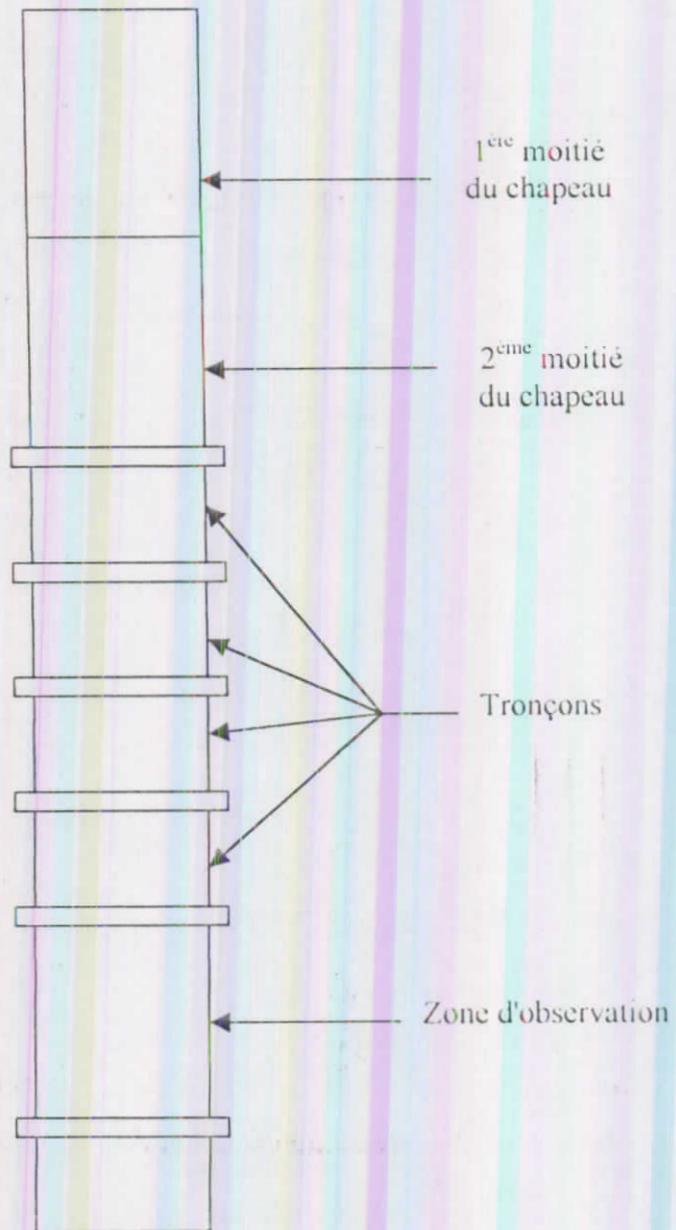


Figure III.3. Le réacteur DTB illustré en ses sept parties pour le suivi journalier de la colonisation

ionisation de flamme (FID) est utilisé. Les températures respectives du four, de l'injecteur et du détecteur sont de 50, 270 et 285 °C. Le temps de rétention de la MEK est de 1,9 minute. Un intégrateur Intersmat Enica 21 permet de déterminer les surfaces des pics. L'injection de gaz est réalisée au moyen d'une seringue à gaz d'un volume de 1 ml munie de valves (Pressure-lok, Alltech). Un volume de 500 µl de gaz est injecté. La surface des pics des échantillons est comparée avec celle des standards.

II.2. ÉCHANTILLONS LIQUIDES

La concentration en MEK dans la phase liquide est déterminée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe Intersmat IGC 121 DFL à détecteur FID équipé d'une colonne en verre remplie de support de type Porapak Q 80-100 Mesh de 2 m de long et d'un diamètre intérieur de 3 mm. Le gaz vecteur utilisé est l'azote à 1,8 bars. La température du four a été fixée à 185 °C, celle de l'injecteur et du détecteur à 220 °C. Dans ces conditions, les temps de rétention de l'éthanol, utilisé comme standard interne à une concentration de 1000 ppm w/w et de la MEK valent respectivement 1,6 et 4,6 minutes. Un intégrateur Intersmat ICR- 1B est couplé au chromatographe. Le volume d'injection a été fixé à 1 µl lequel est injecté à l'aide d'une seringue de 5 µl. Le rapport des surfaces des pics de MEK et d'éthanol est reporté sur une droite étalon réalisée antérieurement pour déterminer la concentration en MEK.

III. METHODE POUR LA REALISATION DES BILANS

III.1. EQUATION DE BILAN DE MASSE

Les grandeurs décrivant les performances du réacteur sont, pour une charge appliquée B_{MEK} , la vitesse volumique de dégradation r_v et l'efficacité d'élimination Y_d . En absence de toute dégradation (et de tout biofilm), l'équation de bilan de masse représente l'égalité entre le produit de la concentration en MEK et du débit de la phase la transportant à l'entrée et aux sorties du réacteur :

$$Q_{g,m,\text{partiel}} \cdot [\text{MEK}]_{g,m,\text{partiel}} = Q_{l,\text{out}} \cdot [\text{MEK}]_{l,\text{out}} + Q_{g,\text{out}} \cdot [\text{MEK}]_{g,\text{out}} \quad (\text{III.1})$$

où

$Q_{g,m,\text{partiel}}$ = débit d'air transportant la MEK dans le réacteur

$[MEK]_{g,in,partiel}$ = concentration de MEK dans l'air transportant la MEK

$Q_{l,out}$ = débit de liquide quittant le réacteur

$[MEK]_{l,out}$ = concentration en MEK dans l'effluent liquide

$Q_{g,out}$ = débit gazeux à la sortie du réacteur

$[MEK]_{g,out}$ = concentration en MEK dans l'effluent gazeux

En divisant les deux côtés de l'équation par le volume du réacteur, on obtient les charges exprimées par unité de volume de réacteur (Equation III.2). Cela permet de comparer les performances de notre réacteur à celles rapportées dans la littérature quelque soit le volume du réacteur utilisé :

$$B_{v,g,in} = B_{v,g,out} + B_{v,l,out} \quad (III.2)$$

où

$B_{v,g,in}$ = charge volumique en MEK appliquée au réacteur

$B_{v,g,out}$ = charge volumique en MEK dans l'effluent gazeux

$B_{v,l,out}$ = charge volumique en MEK dans l'effluent liquide

En présence de biofilm, la vitesse volumique de dégradation et l'efficacité d'élimination se calculent comme suit:

$$r_v = B_{v,g,in} - (B_{v,g,out} + B_{v,l,out}) \quad (III.3)$$

$$Y_{el} = \frac{r_v}{B_{v,g,in}} \quad (III.4)$$

III.2. METHODE DE PRELEVEMENT

III.2.1. Prélèvements de gaz à la sortie du réacteur

Les prélèvements à la sortie se font toujours en premier lieu car les prélèvements à l'entrée risquent de perturber l'équilibre du réacteur. Le prélèvement de gaz se fait à l'aide d'une ampoule de 500 ml placée sur le tuyau d'évacuation du gaz vers la ventilation. Après un temps de balayage de 5-10 minutes, les deux robinets de l'ampoule sont fermés simultanément. Cette ampoule est ensuite rapidement débranchée et placée à 35 °C avant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Lors de ce prélèvement, le tuyau d'évacuation du liquide du décanteur primaire vers l'égoût est

pinçé afin d'accumuler de l'effluent liquide qui sera récupéré et dont le débit est déterminé par pesée après 10-15 minutes et du même coup de dévier l'entièreté de l'effluent gazeux vers l'ampoule. A partir de l'effluent liquide, trois tubes de 15 ml sont remplis et scellés au moyen de bouchons munis de septa.

De l'éthanol absolu (standard interne), à la concentration finale de 1000 ppm est ajoutée dans chaque tube avant centrifugation et analyse chromatographique. Trois prélèvements de gaz et de liquide sont effectués successivement à la sortie du réacteur.

III.2.2. Prélèvements de gaz à l'entrée du réacteur

L'ampoule à gaz est cette fois branchée sur la conduite d'air transportant la MEK en déviant le gaz entrant dans le réacteur grâce à un système de vannes tout ou rien. La durée du prélèvement nécessaire est de 20 minutes.

III.2.3. Mesure des débits

Les débits de gaz sont mesurés à la fin des bilans afin de ne pas perturber l'équilibre du réacteur lors de la réalisation de ceux-ci. Le débit gazeux à la sortie est déterminé en branchant un débitmètre à gaz sur le tuyau de sortie du décanteur secondaire et en pinçant le tuyau de sortie du liquide vers l'égoût. Le débitmètre à gaz est de marque Contigea Schlumberger de type G4. Il est utilisé pour mesurer des débits de l'ordre de 1000 l h^{-1} . Le débit de l'air transportant la MEK est déterminé en branchant le débitmètre à gaz sur le tuyau transportant la MEK à l'entrée du réacteur. Ce débitmètre est de marque Contigea Schlumberger de type 1 et permet de mesurer des débits de l'ordre de 100 l h^{-1} . Le débit liquide est, quant à lui, mesuré lors du prélèvement de gaz à la sortie.

IV. ISOLEMENT ET DENOMBREMENT DES BACTERIES

Le dénombrement des germes bactériens banaux se fait par une série de dilutions dans une solution de NaCl à 0,9 % ou par isolation en striant et transférant sur milieu PCA (Plate Count Agar, Difco 0479, Détroit, MI, USA) avec et puis sans les composés antifongiques suivants : 0,1 g l⁻¹ de benlate (Du Pont De Nemours, Bad Homburg, Allemagne) et d'actidione (Fluka 01810, Buchs, Suisse). Ce milieu a un pH de 7,0. Pour la culture des levures et des champignons, un milieu solide DYPA est

utilisé. Son pH est de 5,6. Il est composé de 20 g l⁻¹ de dextrose (Merck 8346, Darmstadt, Allemagne), de 5 g l⁻¹ de yeast extract (Difco 0127, Detroit, MI, USA), 10 g l⁻¹ de peptone (Merck 7214, Darmstadt, Allemagne) et 20 g l⁻¹ d'agar (Fluka 05040, Buchs, Suisse) avec et sans 0,3 g l⁻¹ de chloramphénicol (Aldrich 85.744, Steiheim, Allemagne) et de tétracycline-HCl (Sigma T-3383, Saint-Louis, MO, USA).

Pour la caractérisation du biofilm, 100 g de biomasse au moins ont été prélevés sur une surface calculée géométriquement au niveau des différents tronçons du bioréacteur. Etant donné la variation de l'épaisseur due à l'hétérogénéité du biofilm (Zhang et Bishop, 1994 a ; 1994 b ; Murga *et al.*, 1995), au moins trois prélèvements de la biomasse ont été effectués tout autour de chaque tronçon. La mesure de l'épaisseur du biofilm a été calculée sur la base du rapport du volume de la biomasse déterminé par le déplacement d'une solution saline (0,9 % NaCl) dans un cylindre de 1 litre et de la surface qu'occupait le biofilm sur la paroi du réacteur. Après une mise en suspension du biofilm par agitation (environ 100 g biofilm frais par litre), des dilutions successives ont été effectuées pour le dénombrement sur des milieux solides spécifiques. Ensuite, le biofilm en suspension est séché à 105 °C.

V. DISCUSSION

L'ensemble des caractéristiques géométriques des gouttes produites sous différentes conditions sont reprises au Tableau III.3. Ce Tableau reprend le nombre de gouttes mesurées durant l'analyse, leur diamètre arithmétique équivalent, leur diamètre équivalent de surface moyen, leur diamètre équivalent de volume moyen et leur diamètre de volume moyen. Le Tableau III.4 reprend la vitesse relative de l'écoulement constitué par les gouttes. La caractérisation du brouillard fut réalisée au moyen d'un analyseur de particules à rayon laser et effet Doppler (Thalasso, 1993). Les Figures III.4 et III.5 illustrent l'effet du débit gazeux et du débit liquide. L'augmentation du débit gazeux entraîne une diminution du diamètre des gouttelettes tout comme la diminution du débit liquide. Les gouttelettes propulsées à une vitesse initiale de 150 m s⁻¹ sont freinées extrêmement rapidement et atteignent leur vitesse d'équilibre en quelques fractions de seconde (Figure III.6).

Lors de la traversée du réacteur tubulaire, les gouttelettes de liquide se déposent progressivement et de manière homogène sur le biofilm. Le liquide se répartit uniformément sur une surface spécifique

Tableau III.3. Caractéristiques du brouillard (Thalasso, 1993).

Débit gaz ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	Débit liquide (l h^{-1})	Débit liquide Débit gaz (‰ vol.)	Nombre de gouttes mesurées	Diamètre moyen arithmétique (microns)	Diamètre équivalent de surface moyen (microns)	Diamètre équivalent de volume moyen (microns)	Diamètre de Sauter moyen (microns)
0,80	0,5	0,625	7406	35,13	38,20	41,80	50,10
0,80	2,0	2,500	11275	35,18	44,00	53,30	78,40
1,10	0,5	0,454	19019	27,81	29,90	32,10	37,20
1,10	1,0	0,909	14348	29,62	32,10	35,00	41,40
1,10	2,0	1,818	15760	35,40	38,50	41,90	49,40
1,38	3,0	2,174	26639	32,98	36,40	40,20	48,90
1,45	2,0	1,379	22385	31,16	34,00	37,20	44,30
1,48	4,0	2,703	20400	35,97	39,40	43,30	52,00
1,50	1,0	0,666	23550	28,31	31,10	34,30	41,70
1,51	0,5	0,311	23342	25,77	28,10	30,80	36,90

116

Tableau III.4. Caractérisation des vitesses d'écoulement

Débit gaz ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	Débit liquide (l h^{-1})	Vitesse relative de l'écoulement liquide (m s^{-1})	Vitesse réelle de l'écoulement liquide (m s^{-1})	Teneur du brouillard en liquide (‰)	Surface spécifique des gouttes (m^2 par m^3 de liquide)	Surface spécifique des gouttes (m^2 par m^3 de brouillard)
0,8	0,5	0,035	0,048	0,17	170000	29
1,1	0,5	0,022	0,04	0,20	215000	43
1,1	1,0	0,025	0,043	0,38	202000	77
1,5	1,0	0,023	0,047	0,35	212000	74
1,5	0,5	0,019	0,043	0,19	120000	23

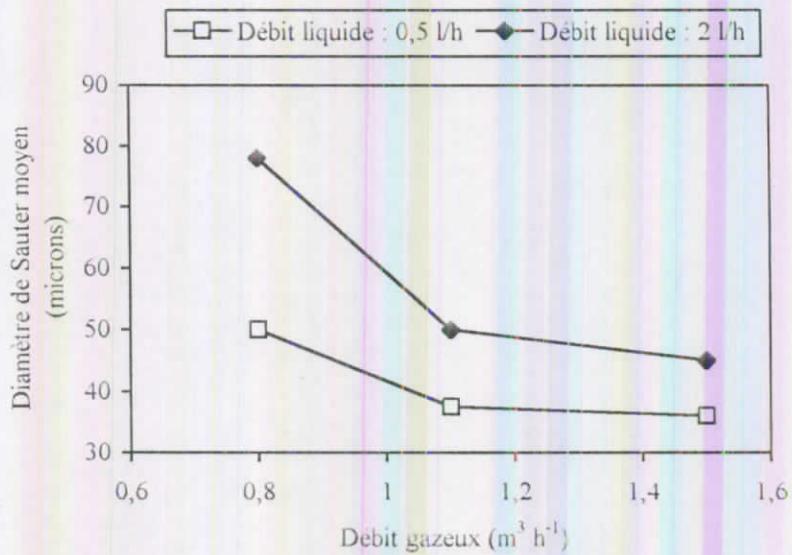


Figure III.4. Effet du débit gazeux sur la taille des gouttes

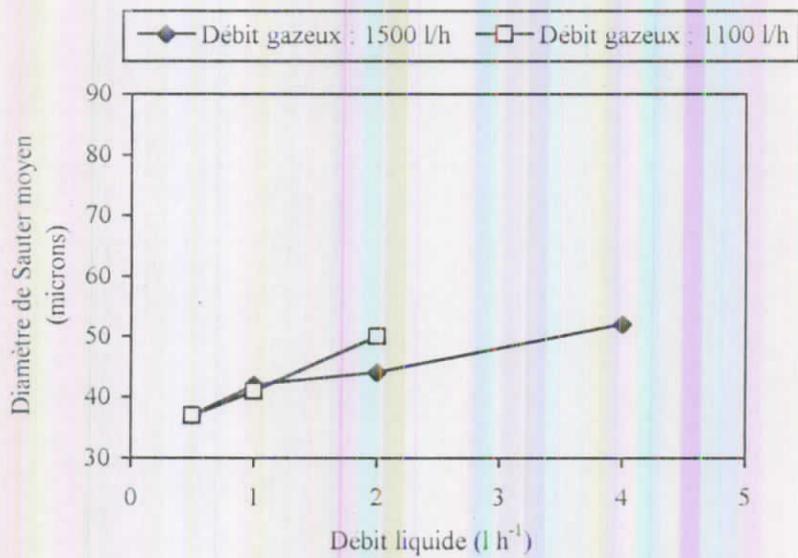


Figure III.5. Effet du débit liquide sur la taille des gouttes

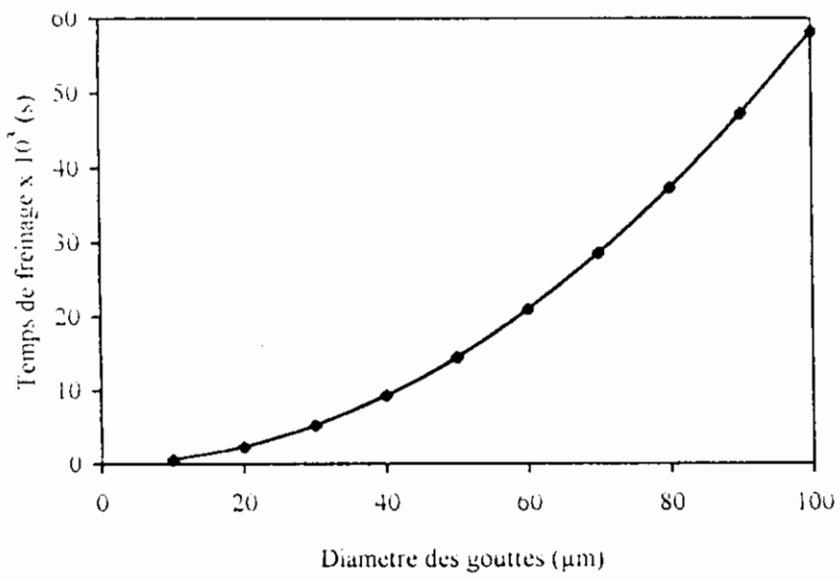


Figure III.6. Temps nécessaire au freinage de gouttes propulsées à 157 m par s pour atteindre leur vitesse de sédimentation

de $27 \text{ m}^2 \text{ par m}^3$. On retrouve en sortie du réacteur et sous la forme de brouillard environ 15 ‰ du liquide injecté.

Etant donné que les gouttelettes sont rapidement freinées, leur vitesse réelle moyenne est égale à la somme de leur vitesse relative et de la vitesse de l'écoulement gazeux, soit de 0,040 à 0,048 m par s en fonction des paramètres opérationnels. Le temps de séjour moyen des gouttelettes au sein du bioréacteur est compris entre 23 et 28 s. Connaissant le débit liquide, on peut en déduire le volume liquide réellement présent au sein du brouillard, soit de 0,17 à 0,38 ‰. Enfin, connaissant les caractéristiques géométriques des gouttelettes, on peut calculer la surface spécifique des gouttelettes, soit de 120 000 à 215 000 $\text{m}^2 \text{ par m}^3$ pour le liquide constitutif du brouillard et de 23 à 77 $\text{m}^2 \text{ par m}^3$ pour le brouillard. La saturation du liquide constitutif du brouillard par le substrat peut être considérée comme étant extrêmement rapide.

On peut considérer que le liquide est uniformément réparti sur la surface du biofilm. L'uniformité de l'écoulement liquide à la sortie du réacteur et la constatation visuelle de la répartition homogène du liquide à la surface du biofilm permettent de confirmer cette considération.

L'objectif particulier de la prochaine expérimentation, en accord avec l'objectif général d'une caractérisation biologique du réacteur DTB-MEK est l'intégration de la composante biologique afin de tester ses capacités de dégradation en conditions réelles de fonctionnement.

**CHAPITRE IV. CARACTERISATION DE LA BIOMASSE
MICROBIENNE AU SEIN DU REACTEUR DTB-MEK**

I. INTRODUCTION	121
II. EVOLUTION DE LA COMPOSITION MICROBIOLOGIQUE DU BIOFILM	121
II.1. INOCULATION DU REACTEUR DTB	
II.2. CONDITIONS INITIALES DE FONCTIONNEMENT DU REACTEUR	
II.3. SUIVI DE LA COLONISATION DU REACTEUR PAR LE BIOFILM	
II.3.1. Formation d'un premier biofilm	
II.3.2. Evolution de l'aspect du biofilm	
II.3.3. Analyse sur milieux gélés	
II.3.4. Effet de la présence de champignons sur l'épaisseur du biofilm	
II.3.5. Observations au microscope (agrandissement ce 1500 x)	
III. SUIVI DU pH	128
IV. COMPORTEMENT DU BIOFILM : CYCLE DE DETACHEMENT- RENOUVELLEMENT	131
V. DISCUSSION-CONCLUSION	135
V.1. DISCUSSION	
V.1.1. Rôle des germes non bactériens présents dans le réacteur	
V.1.2. Analyse des mécanismes de détachement du biofilm	
V.1.3. Conséquences du détachement sur le procédé	
V.2. CONCLUSIONS	
VI. PERSPECTIVES	143

CHAPITRE IV. CARACTERISATION DE LA BIOMASSE MICROBIENNE AU SEIN DU REACTEUR DTB-MEK

I. INTRODUCTION

Le présent chapitre s'attache à la caractérisation expérimentale du réacteur DTB-MEK, c'est-à-dire intégrant une composante biologique. Le processus biologique envisagé a pour rôle de dégrader en aérobiose un substrat organique (la MEK). A partir d'un inoculum adapté au substrat, une croissance généralement rapide de la biomasse active sans phase de latence apparente est obtenue sans difficulté sur la paroi du réacteur. Ce chapitre a pour but de décrire l'évolution et les effets de la composition microbiologique du biofilm ainsi que la dynamique de croissance de ce dernier sur la paroi du réacteur. Une attention particulière sera accordée au pH de l'effluent liquide et au lien existant entre l'acidité et la composition du biofilm.

II. EVOLUTION DE LA COMPOSITION MICROBIOLOGIQUE DU BIOFILM

II.1. INOCULATION DU REACTEUR DTB

Le réacteur a été inoculé par immersion complète au moyen d'une culture du consortium originel préalablement acclimaté à la MEK comme seule source de carbone. Une fois arrivée en phase de croissance stationnaire, cette culture est diluée de façon à remplir le réacteur dont le volume est de 19 l. Une aération par de l'air comprimé est assurée par le bas de manière à fournir l'oxygène nécessaire à la dégradation du substrat. De la MEK (1 g l^{-1}) est ajoutée tous les deux jours. Après une semaine, le réacteur est vidé et les micro-organismes se développent, grâce à leurs propriétés d'adhésion, sur la paroi du réacteur sous la forme d'un biofilm (Characklis et Marshall, 1990). L'atomisation est alors réalisée pour apporter les éléments nécessaires à la croissance et éviter l'assèchement du biofilm.

II.2. CONDITIONS INITIALES DE FONCTIONNEMENT DU REACTEUR

Un premier essai de dégradation en réacteur a été effectué en 1993-1994 (Theves, 1994). Il n'a pas conduit au même succès qu'avec le méthanol mais a permis de soulever certains problèmes. Du mycélium fongique appartenant à *Geotrichum candidum* et *Fusarium oxysporum* avait inondé le

biofilm et avait été considéré comme étant responsable des performances médiocres obtenues. L'ajout d'antifongique (bénomyl à 10 ppm w/v de matière active) n'a pas permis de contrôler ce développement mycélien. Une vitesse volumique de dégradation maximale de $1,25 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ avait alors été obtenue. Plusieurs auteurs soulignent que ces champignons peuvent produire des mycotoxines (Moss, 1984; Smith, 1985; Drysdale, 1984). Il est aussi possible que le mycélium constitue un obstacle au transfert du substrat aux bactéries se trouvant au sein des couches profondes du biofilm.

Pour cette raison, le réacteur a été démarré dans des conditions défavorables à la contamination fongique (Agathos *et al.*, 1997). D'une part, une charge élevée en MEK a été appliquée au réacteur. Cette charge, de l'ordre de $12 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$, a été choisie avec l'espoir de décourager le développement de contaminants non acclimatés. Cette charge correspond à une concentration de la MEK en phase liquide de l'ordre de $3,5 \text{ g l}^{-1}$. D'autre part, deux antifongiques, le benomyl et la cycloheximide, ont été injectés en même temps que le milieu défini à une concentration de 10 ppm (w/v) de matière active chacun.

II.3. SUIVI DE LA COLONISATION DU REACTEUR PAR LE BIOFILM

II.3.1. Formation d'un premier biofilm

Très rapidement après l'inoculation, s'est développé un biofilm à la surface du verre du réacteur. Ce biofilm est apparu à la limite supérieure de la culture ayant servi à inoculer ce dernier. Initialement, de petites colonies rondes isolées ont fusionné pour donner naissance à un biofilm mince de couleur blanchâtre. Ce biofilm s'est ensuite étendu au tronc du réacteur. Après deux semaines de fonctionnement, un biofilm opaque, lisse, épais, continu et de couleur orange a colonisé toute la surface du tronc du réacteur. Cette couleur orange est typique de la culture bactérienne arrivée en phase stationnaire dans les réacteurs batch. On peut donc conclure que le consortium bactérien compétent à dégrader la MEK en milieu fermé est apte à se développer sur la paroi d'un réacteur continu sous la forme d'un biofilm. Après vingt cinq jours de fonctionnement, quelques grandes plaques mycéliennes noirâtres sont apparues à la surface de ce biofilm. L'ajout d'antifongiques n'a donc pas pu empêcher la contamination fongique. Cette situation ne peut être qu'attribuée aux conditions de fonctionnement non axéniques du réacteur.

II.3.2. Evolution de l'aspect du biofilm

Après 48 jours de fonctionnement, le biofilm orange s'est complètement détaché du tronc du réacteur tandis que le chapeau^o est resté colonisé. Un biofilm jaunâtre, très épais, rugueux et plissé est apparu, initialement sur le tronc du réacteur pour ensuite coloniser toute la paroi de la colonne à partir du 75^{ème} jour. Des filaments fongiques pointant vers l'intérieur du tube sont apparus ici et là.

Cette présence mycélienne semble inévitable du fait que les conditions de fonctionnement ne sont pas axéniques. Il est probable que la présence de champignons soit liée aux conditions acides prévalant dans le biofilm. Cette acidification pourrait également être à l'origine des performances relativement médiocres observées lors de la dégradation de la MEK par comparaison avec celles obtenues avec le méthanol (Thalasso, 1993). Il est à remarquer que la biomasse est inégalement répartie sur le réacteur. En effet, le biofilm est nettement plus épais sur le tronc que sur le chapeau. La solution nutritive atomisée atteignant le biofilm présent sur le chapeau du réacteur limiterait sa croissance en épaisseur. Les gouttes du liquide nutritif perlent ensuite sur la surface du film se trouvant sur la partie inférieure, n'imposant de la sorte qu'une faible force de cisaillement et permettant à la biomasse de se développer à son gré en un biofilm.

En profondeur, le biofilm n'adhère pas au verre sur toute sa surface. Des plis apparaissent à sa base et se remplissent d'air et de liquide.

II.3.3. Analyse sur milieux gélosés

II.3.3.1. Caractérisation de la biomasse microbienne de départ

Afin de procéder à l'inoculation du réacteur, une biomasse bactérienne apte à dégrader la MEK a été développée à partir d'un échantillon de biofilm prélevé dans le bioréacteur lors de l'étude de la dégradation du méthanol. Ce réacteur avait initialement été inoculé avec une souche bactérienne

^o Le chapeau désigne la partie supérieure du réacteur non segmentable (40 cm de haut). Le tronc, lui, désigne la partie segmentable constituée de quatre tronçons de 10 cm de haut chacun, reliés par des brides et des joints torques en Teflon.

aérobie stricte du genre *Pseudomonas* capable de dégrader le méthanol et divers organochlorés en phase aqueuse.

L'échantillon de biofilm a été acclimaté par transferts successifs en culture liquide effectuée en mode batch avec la MEK comme seule source de carbone. Sa concentration est augmentée à chaque transfert (0,3, 1,0, puis 3,0 g l⁻¹), une fois que la charge précédemment introduite est complètement dégradée. La période d'acclimatation est de deux semaines environ.

La composition microbiologique de l'inoculum du réacteur DTB-MEK a été étudiée sur milieux gélosés en boîtes de Pétri (Tableau IV.1). Quatre souches bactériennes ont pu être isolées dans le milieu de culture, ce qui n'exclut pas la possibilité de l'existence d'autres micro-organismes. Une des souches mises en évidence est dominante (92 % des CFU) et a été identifiée comme étant de type *Alcaligenes denitrificans*. Deux autres souches sont de type gram-négatif et n'ont pu être identifiées. La quatrième bactérie a produit des colonies de couleur orange sur milieu PCA, est de type gram-positif et possède diverses structures morphologiques (filaments, cocci ou bâtonnets courts) et semble être de type *Nocardioforms*. Les quatre bactéries sont toutes capables de croître dans le milieu de culture avec la MEK comme seule source d'énergie et de carbone.

II.3.3.2. Caractérisation microbiologique du biofilm

L'évolution de l'aspect du biofilm du réacteur peut être interprétée comme étant une évolution de la composition et de la proportion des micro-organismes le constituant. En effet, au 75^{ème} jour de fonctionnement, le biofilm orange présent dans le chapeau du réacteur est tombé et a été définitivement remplacé par un biofilm présentant un aspect semblable à celui du tronc, de couleur blanchâtre mais caractérisé par une surface plus lisse et dénuée de filaments pointant vers l'intérieur du réacteur.

Afin de comparer la composition du biofilm actuel avec celle de l'inoculum de départ, des analyses sur milieux gélosés ont été effectuées sur un échantillon de biofilm prélevé sur le chapeau du tube au 80^{ème} jour de fonctionnement du système. Après mise en suspension et dilution adéquate, les étalements sur milieux gélosés PCA et DYPA additionné d'antibiotiques ont mis en évidence divers types de colonies dont l'aspect et les proportions relatives sont repris au Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Comparaison des proportions des différents types de colonies formées par les micro-organismes présents dans le biofilm blanchâtre du réacteur et dans le consortium bactérien ayant servi à inoculer le réacteur DTB-MEK sur milieu PCA et sur milieu DYPA additionné de chloramphénicol et d'oxytétracycline. Le prélèvement de biofilm a été effectué au niveau du chapeau du réacteur au 80^{ème} jour de fonctionnement (Deseveaux, 1995).

Types de colonies observées	Proportions dans le biofilm	Proportions dans l'inoculum
Sur milieu PCA (colonies bactériennes)		
Colonies opaques blanchâtres, rondes	61 %	-
Colonies vert pâle, opaques, rondes	21 %	-
Colonies brun clair, translucides, rondes	10 %	91,8 %
Colonies oranges, rugueuses, opaques, rondes	3,8 %	-
Colonies roses, plissées, translucides, rugueuses	2,7 %	-
Colonies jaune vif, translucides, rondes	1,5 %	6 %
Colonies oranges, lisses, opaques, rondes	-	2 %
Colonies blanches, visqueuses, brillantes, difformes	-	0,2 %
Sur milieu DYPA + antibactériens (milieu pour fungi)		
Colonies triangulaires, à pyramide centrale, mycélium grisâtre, ou colonies en dôme hérissé de filaments (<i>Géotrichum candidum</i>)	100 %	100 %

Ce dernier compare les proportions des différents types de colonies obtenues sur les deux milieux solides précités et représentatives du biofilm et du consortium bactérien qui a servi à inoculer le réacteur. A partir de ce Tableau, il est aisé de constater que le biofilm prélevé sur le chapeau contient des germes qui ne font pas partie de l'inoculum de départ alors que certains autres germes ont complètement disparu. Les bactéries qui ont subsisté ont cependant vu leur proportion diminuer. Deux champignons en proportions équivalentes ont été identifiés. Il s'agit de *Geotrichum candidum* et de *Fusarium oxysporum*. Ces champignons filamenteux sont connus pour leur tendance à coloniser les lits bactériens et les boues activées des stations d'épuration d'eaux usées et pour les problèmes de colmatage qu'ils provoquent (Anderson, 1983).

II.3.4. Effet de la présence de champignons sur l'épaisseur du biofilm

Le Tableau IV.2 montre que la densité en micro-organismes est sensiblement la même au niveau du chapeau et du tronc. Cependant, la densité de bactéries est nettement plus élevée au niveau du chapeau, ce qui justifie l'existence d'un biofilm moins épais que sur le tronc. Cette différence d'épaisseur⁷ est liée donc non seulement à la différence de densité en micro-organismes mais également à la différence de taille entre les bactéries et les champignons. Les forces de cisaillement résultant de la projection du brouillard sur le biofilm du chapeau sont une autre source d'amincissement de ce dernier. La teneur⁸ en eau plus importante au niveau du chapeau du réacteur liée à la proximité de l'atomiseur, pourrait expliquer la teneur moindre en champignons à ce niveau par rapport à celle du tronc. En effet, les champignons croissent dans des conditions moins humides que les bactéries (voir tableau II.4). Une levure est également présente sur les boîtes contenant le milieu DYPA mais dans une moindre proportion que les deux champignons. La composante bactérienne est toujours constituée en partie d'*Alcaligenes denitrificans*.

⁷ L'épaisseur moyenne du biofilm est évaluée par mesure du volume d'eau déplacé par un échantillon de biofilm prélevé sur une surface connue de la colonne.

⁸ La teneur en eau du biofilm est déterminée à partir de la mesure du poids sec (105 °C). Les micro-organismes renferment en général 80 % d'eau, ce poids sec est multiplié par 5 pour obtenir le poids frais théorique en micro-organismes. La teneur en eau représente la fraction du poids frais du biofilm non dû aux micro-organismes au poids frais total du biofilm.

Tableau IV.2. Caractérisation microbiologique et physique du biofilm blanchâtre prélevé au niveau du tronc et du chapeau dans le réacteur DTB-MIK après 300 jours de fonctionnement (Agathos *et al.*, 1997).

Paramètre	Biofilm du chapeau (surface latérale = 1854 cm ²)	Biofilm du tronc (surface latérale = 1854 cm ²)
Densité de <i>Geotrichum candidum</i> (sur milieu DYPA + antibactériens)	3 . 10 ³ unités fongiques/g de poids sec de biofilm	64 . 10 ³ unités fongiques/g de poids sec de biofilm
Densité de bactéries	79 . 10 ⁵ CFU/g de poids sec de biofilm	54 . 10 ⁵ CFU/g de poids sec de biofilm
Densité de levures	4 . 10 ³ CFU/g de poids sec de biofilm	21 . 10 ⁵ CFU/g de poids sec de biofilm
Poids frais total du biofilm	274 g	651 g
Poids sec total du biofilm	11 g	50 g
Poids sec/poids frais	0,040 g/g	0,077 g/g
Poids frais surfacique du biofilm	0,15 g/cm ²	0,35 g/cm ²
Poids sec surfacique du biofilm	0,006 g/cm ²	0,35 g/cm ²
Épaisseur moyenne du biofilm	1,5 mm	3,4 mm
Teneur en eau théorique du biofilm*	80 % ou g d'eau interstitielle/100 g frais de biofilm	61 %
Densité du biofilm	1,01 kg/dm ³	1,00 kg/dm ³
pH à la surface du biofilm	7,1 - 7,3	3,5 à 7 selon les endroits (majoritairement acide)

*La teneur en eau (interstitielle) théorique du biofilm est calculée en considérant que le poids sec mesuré correspond uniquement à des microorganismes. En supposant encore que ce poids sec constitue le cinquième du poids frais en microorganismes, il peut être déduit la teneur en eau du biofilm en soustrayant du poids frais du biofilm le poids frais "dû" aux microorganismes.

II.3.5. Observations au microscope (agrandissement de 1500 x)

L'observation d'échantillons de biofilm prélevé à différents niveaux du réacteur et mis en suspension dans un minimum d'eau a révélé l'existence de fortes concentrations de filaments sous forme d'amas et de spores. Ceux-ci sont en plus forte densité au niveau des tronçons. Trois types de bactéries au moins ont été observées. Le plus souvent, les bactéries prépondérantes étaient en forme de bâtonnets non mobiles et groupés en amas. Les deux autres types de bactéries étaient présents en plus faible quantité, l'un du type bâtonnet mais plus fin et plus long et l'autre en forme de bacilles courts. Alors que la densité des champignons est plus forte au niveau des tronçons, celle des bactéries l'est au niveau du chapeau. Ceci s'explique par la différence de pH mesurée en surface du biofilm, les pH acides étant plus favorables à la croissance des champignons qu'à celle des bactéries (De Hoog *et al.*, 1986).

III. SUIVI DU pH

La présence de *Geotrichum candidum* et de *Fusarium oxysporum* confirmée par des cultures sur boîtes de Pétri, et l'observation de l'acidification de l'effluent liquide nous ont poussé à établir le profil du pH en surface du biofilm sur la hauteur du réacteur. Rappelons que la dégradation de concentrations élevées en MEK en milieu non renouvelé (réacteur batch) s'est accompagnée d'une acidification. Or, la croissance des bactéries est sensible au pH et risque de s'arrêter si celui-ci est trop bas.

Les mesures sont faites par l'application du papier pH sur le biofilm à des intervalles de cinq centimètres sur la hauteur du réacteur (Tableau IV.3). C'est donc le pH du liquide interstitiel et présent à la surface du biofilm qui est mesuré. Il ressort que le biofilm au niveau du chapeau est moins acide que sur le tronc. Le pH en surface du biofilm du chapeau est proche de celui du milieu d'alimentation atomisé qui est de 7,3 à l'exception des cinq premiers centimètres sous le plateau en PVDF où le pH peut descendre jusqu'à 3. En effet, la majeure partie du liquide nutritif est projetée sous la forme d'un cône loin de cette zone et, de ce fait, l'acidification observée à ce niveau est plus difficile à contrôler. Au niveau du tronc, le pH est dans l'ensemble compris entre 3,5 et 5,5. En effet, il existe une zone de transition haute d'une vingtaine de centimètres et située entre le chapeau et le tronc où le pH chute brusquement (Figure IV.1).

Tableau IV.3. Evolution du pH à la surface du biofilm en différentes zones du réacteur au cours d'un cycle (pH de la solution nutritive = 7,3)

Distance à partir du sommet du réacteur	Temps après inoculation (j)							
	289	290	291	292	293	294	295	296
	Jour du cycle							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0-5	4-6,8	4,5-7	5-7,1	6,5-6,8	2-4	4-6	3-5	2-4
5-10	4,5-6,8	6,8-7	4,5-7,1	6,2-6,8	2-5	3,5-6	3-6,2	2-7
10-15	4-6,8	7	6,8-7,1	6,2-6,8	3-6	3,5-6	2-6,8	2-7
15-20	4-6,8	7	6,8-7,1	6,2-6,8	3-6	3,5-6	2-7	2-7
20-25	4,5-6,8	7	6,8-7,1	6,2-6,5	3-6	4-6,5	2-7	2-7
25-30	4,5-6,8	7	6,8-7,1	6,2-6,5	3-6	4-6,5	2-7	2-7
45-50	3,5-6,2	3,5-4,5	3,5-4,5	3-5,5	3-6	4-5	-	-
50-55	*	4	*	3,5-4,5	3	4-4,5	-	-
55-60	3-4,5	3,5-4	4-5	3,5-5	3-5	4,5-5	-	5,9-7,1
60-65	3,5-5	3,5-4,5	3,5-5	4,5-5,5	3-4	4,5-5,5	-	4-7,1

- zone non colonisée

* pH non mesuré

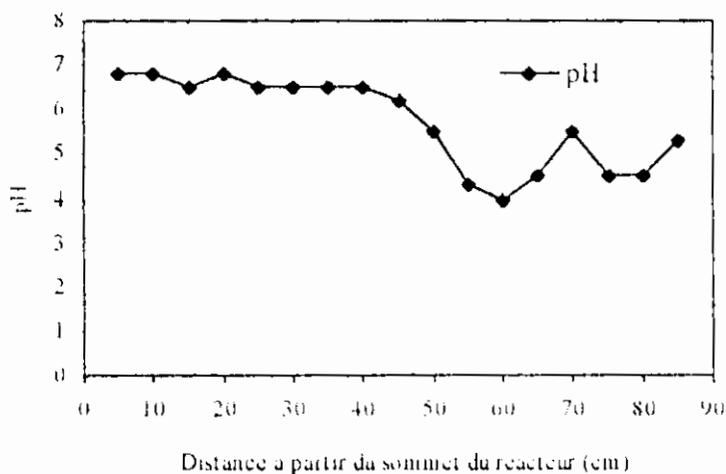


Figure IV.1. Variation du pH à la surface du biofilm sur la hauteur du réacteur au 291^{ème} jour de fonctionnement du réacteur

Ce passage rapide vers des conditions acides serait dû au mauvais lavage du biofilm du tronc à cause de l'éloignement de l'atomiseur. En effet, le tronc reçoit, d'une part, moins de liquide à partir du brouillard que le biofilm du chapeau. Au lieu que le liquide soit directement projeté sur lui, il n'y parvient que sous la forme d'un brouillard. D'autre part, la force tampon du liquide que reçoit le biofilm du tronc par écoulement depuis le chapeau pourrait être épuisée ou ne suffirait pas pour neutraliser les acides qui y sont produits. Trouvant les conditions acides qui leur sont favorables, de nombreux filaments fongiques se développent en surface du biofilm. La nature hydrophobe de ces filaments semble empêcher la pénétration du liquide nutritif à l'intérieur du biofilm.

Ces observations mettent en exergue l'influence de la répartition du liquide sur la surface du biofilm. En effet, au niveau du chapeau, on peut admettre que la projection induit des forces de cisaillement supérieures à celles qui prévalent au niveau du tronc. Une plus grande partie du liquide atomisé atteint le chapeau suite à une répartition inégale du jet. Un lavage du biofilm plus approfondi en résulterait minimisant de la sorte l'acidification concomitante à la consommation du substrat. Giot (1990) montre que les contraintes à la paroi notées (τ_w) dans le cas d'un écoulement liquide en cocourant d'un écoulement gazeux valent :

$$\tau_w = \frac{-32 \mu_g \mu_l \bar{U}_g + 16 \mu_g \rho_l g \delta^2}{4 \mu_l D} \quad (IV.1)$$

μ_g, μ_l = viscosités dynamiques de l'air et du liquide ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)

ρ_g, ρ_l = masses volumiques de l'air et du liquide (kg m^{-3})

\bar{U}_g == vitesse superficielle moyenne du gaz (m s^{-1})

D = diamètre de la colonne (m)

δ = épaisseur de la couche liquide (m)

Il apparaît clair que les forces de cisaillement croissent avec l'épaisseur de la couche liquide résultant d'un jet plus concentré dans sa partie superficielle.

La composition microbiologique du biofilm telle qu'elle a été déterminée au niveau du chapeau et du tronc, donc, dans les zones neutre et acide respectivement (voir II.3.4.) permet de confirmer les observations visuelles qui nous poussent à établir un lien entre la présence fongique et l'acidité. La répartition des différents groupes de micro-organismes telle que reprise au Tableau IV.2 permet de constater l'omniprésence des champignons sur toute la hauteur de la colonne, avec, toutefois des

concentrations plus élevées là où l'acidité est plus marquée. Leur prédominance sur le tronc est à mettre en relation avec la présence de filaments mycéliens à ce niveau. On retrouve les colonies opaques vertes, translucides brunâtres et translucides jaunâtres présentes dans le biofilm analysé au 80^{ème} jour. La levure n'est présente que sur le tronc acide du réacteur.

Par ailleurs, le biofilm provoque une baisse du pH de l'effluent liquide. Le pH au sein de cet effluent serait-il représentatif du pH du biofilm ? Serait-il le témoin de la présence de métabolites acides capables d'inhiber les bactéries ? Cette acidification pourrait affecter les performances du bioréacteur. Dans cette optique, l'influence du pH sur la croissance et l'activité des micro-organismes du biofilm et la gamme de pH optimale pour l'activité de la biomasse en réacteur batch a été étudiée par Agathos *et al.* (1997) (voir chapitre VII).

En outre, la pression sélective exercée par la MEK et les conditions non axéniques de fonctionnement ont abouti à l'installation d'un nouveau consortium plus acido-tolérant. Dans le cas où le consortium bactérien actuel est sensible à une baisse du pH, on peut conclure dans ces conditions à une participation exclusive des germes non bactériens au processus de dégradation de la MEK dans des conditions acides, les bactéries de l'inoculum de départ étant inactives dès que le pH atteint 5,5 (Agathos *et al.*, 1997). D'après la littérature, les souches fongiques participent au processus de dégradation. Anderson (1983) rapporte les résultats de Quinn et Marchant qui montrent qu'une épuration s'élevant jusqu'à 92 % de la charge en DBO d'effluents provenant de brasseries peut être obtenue en utilisant *Geotrichum candidum* dans des cultures en batch ou en consortium.

IV. COMPORTEMENT DU BIOFILM : CYCLE DE DETACHEMENT-RENOUVELLEMENT

Un comportement cyclique du biofilm est observé à partir du 150^{ème} jour de fonctionnement du réacteur. Le biofilm se détache environ tous les six à neuf jours sauf sur le chapeau où la durée d'un cycle est initialement de l'ordre de deux semaines. Après sept semaines de déphasage, le biofilm a commencé à se détacher à la même fréquence sur toute la hauteur du réacteur. Les Figures IV.2.a, b, c et d reprennent l'évolution du pourcentage des surfaces du réacteur, du chapeau, des quatre tronçons et de la zone d'observation colonisées par le biofilm. On constate bien un déphasage entre la colonisation des tronçons et du chapeau avant le 203^{ème} jour. Souvent, la décolonisation est quasi complète atteignant jusqu'à 95 % de la surface latérale totale du réacteur. Cependant, même si la paroi du réacteur paraît dénudée, un film biologique invisible à l'œil nu, persiste certainement. En

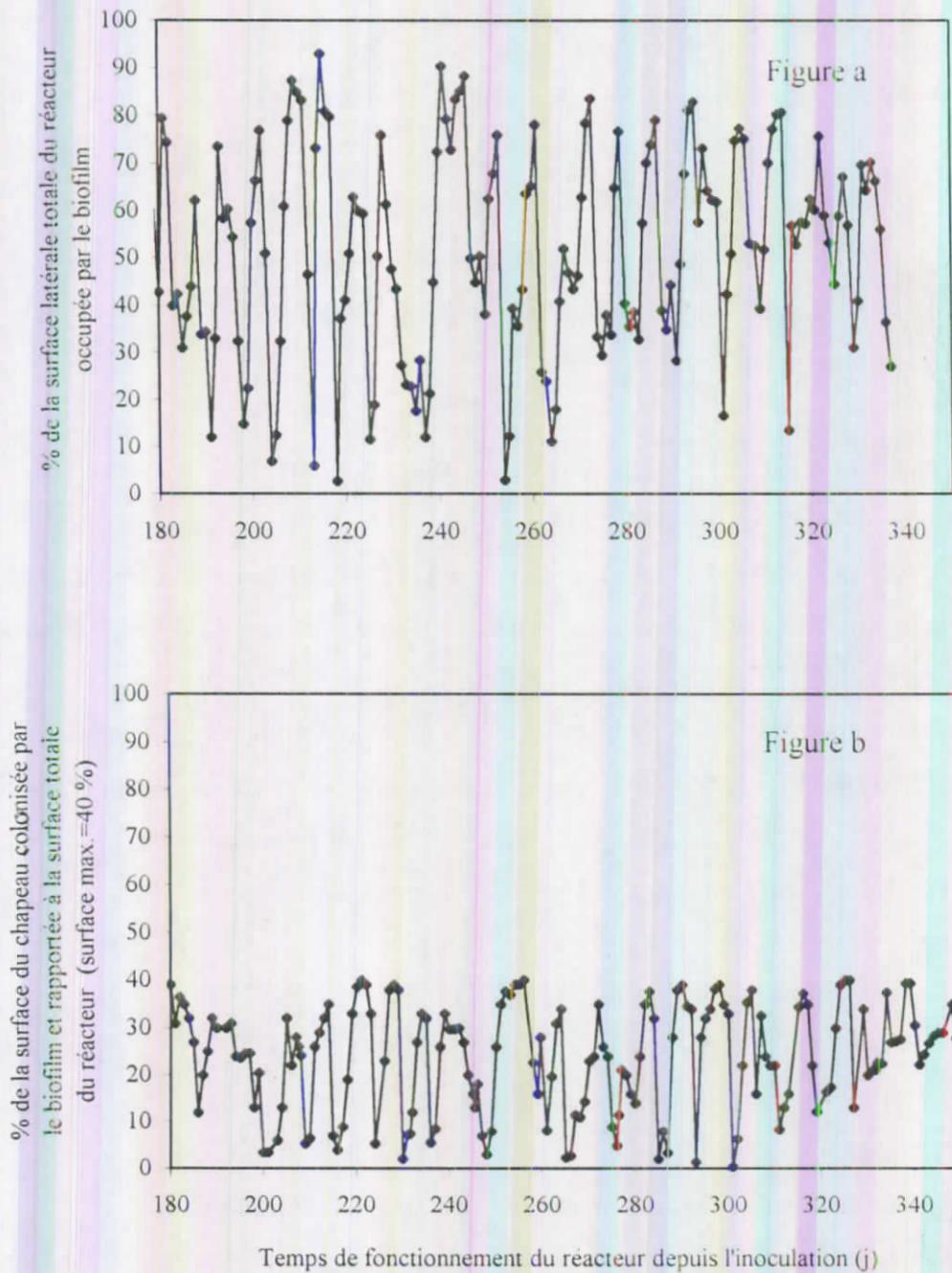


Figure IV.2.a et b. Evolution du pourcentage de colonisation de la surface latérale totale du tube (figure a) et de la surface latérale du chapeau (figure b) par le biofilm blanchâtre entre le 180^{ème} et le 300^{ème} jour de fonctionnement du réacteur DTB

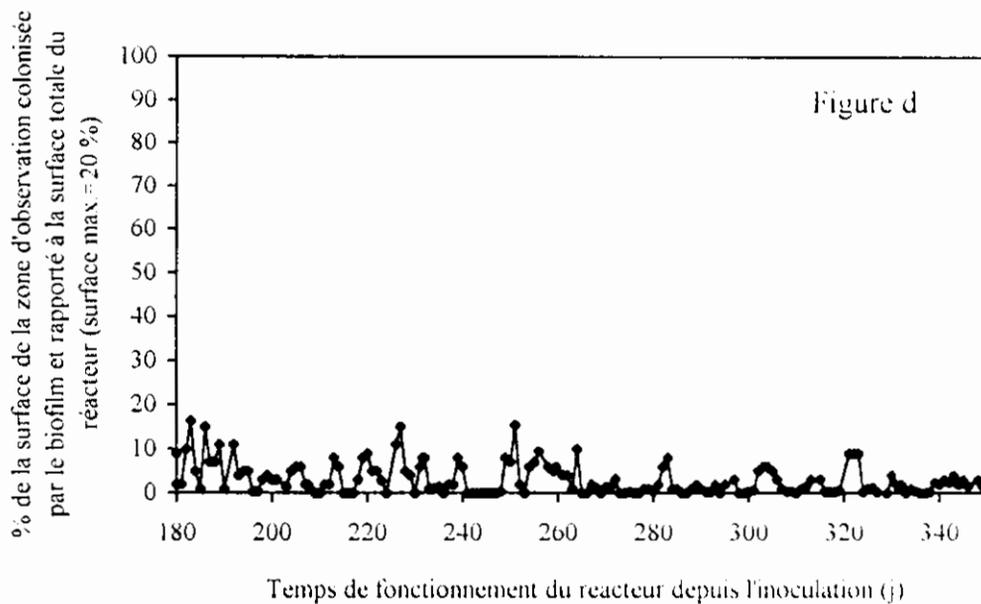
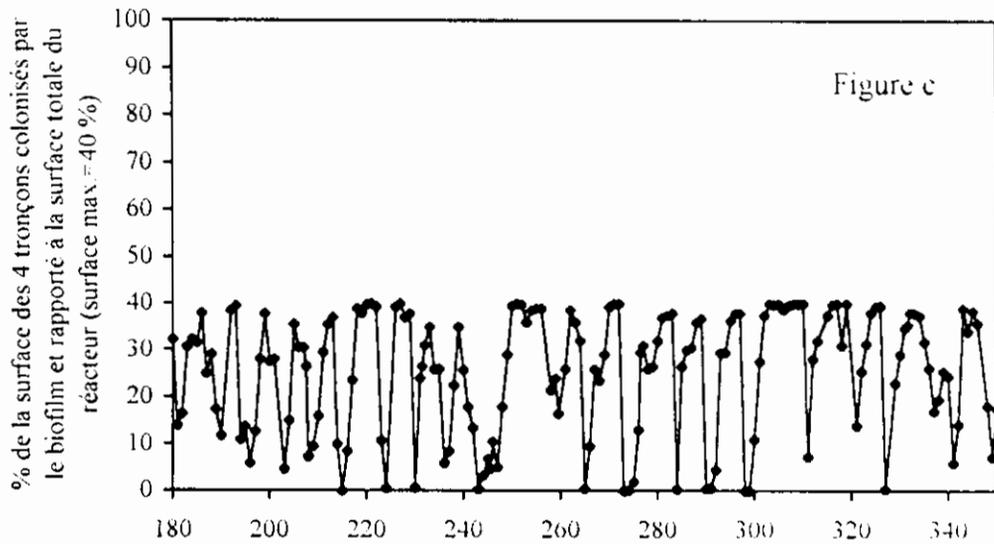


Figure IV.2. c et d. Evolution du pourcentage de colonisation de la surface latérale du tronc (figure c) et de la zone d'observation (figure d) par le biofilm blanchâtre entre le 180^{ème} et le 350^{ème} jour de fonctionnement du réacteur DTB

effet, le renouvellement rapide du biofilm témoigne de la présence de micro-organismes invisibles à l'œil nu, mais qui restent accrochés à la surface.

Le processus de colonisation de l'entièreté de la surface du réacteur après le décrochage dure en moyenne quatre jours, mais cela ne signifie pas que la biomasse ne continue pas à se développer en profondeur. La formation de poches d'eau et de gaz observées visuellement à l'interface verre-biofilm favoriserait le décrochage du biofilm. Le renouvellement de ce dernier est donc caractérisé par un épaissement continu jusqu'au moment critique où les conditions physico-chimiques et de transfert (fluctuations de pH, conditions de diffusion de la MEK, de la solution nutritive et d'oxygène, forces d'adhésion, force de gravité, existence de plis et de poches de gaz entre le biofilm et la surface du verre, nécrose des parties les plus vieilles et donc les plus profondes des hyphes, etc.) sont telles qu'elles provoqueraient la chute d'un seul tenant du biofilm. Ce détachement massif est provoqué par le glissement du biofilm qui possède une structure tridimensionnelle interne rendant toutes ses parties solidaires les unes des autres. Cette structure est due aux exopolysaccharides formant la matrice du biofilm et aux champignons dont le mycélium est ramifié. Parfois, un détachement plus partiel a lieu par une traînée verticale de biofilm sur une bande étroite de quelques centimètres de large.

Une fois formé, le biofilm présente en surface un aspect rugueux et on observe de longs filaments mycéliens blancs regroupés en pinceaux, notamment sur le tronc et au sommet du chapeau. Le biofilm du chapeau est lisse sur sa majeure partie.

La colonisation du réacteur présente donc un cycle de détachement-recolonisation caractérisé par une certaine périodicité. Après détachement, environ quatre jours sont nécessaires pour que la recolonisation de la surface du réacteur soit complète. Une fois le biofilm complet formé, celui-ci persiste et s'épaissit durant trois à cinq jours avant de glisser d'un seul tenant. Un nouveau cycle recommence alors.

V. DISCUSSION-CONCLUSION

V.1. DISCUSSION

V.1.1. Rôle des germes non bactériens présents dans le réacteur

Lors d'une expérience d'assèchement du biofilm (voir chapitre VI, section II), la diminution du pH de l'effluent à 3,3 après 100 minutes n'a pas affecté l'efficacité d'élimination du réacteur qui a été de l'ordre de 44 %. Ces résultats corroborent ceux obtenus en batch (Deseveaux, 1995) qui indiquent que le consortium bactério-fongique issu du biofilm et contenu dans l'effluent liquide du réacteur est capable d'utiliser la MEK comme substrat dans une gamme de pH très large comprise entre 2 et 7; l'auteur ne précise pas l'efficacité de dégradation. Ses résultats sont repris dans la Figure IV.3 qui montre l'évolution de la concentration résiduelle en MEK dans la phase liquide en batch, pour l'effluent du réacteur et le consortium bactérien originel en l'absence et en présence d'antibactériens (chloramphénicol et tétracycline HCl, 0,3 g l⁻¹ chacun). On constate, d'une part, que le consortium bactérien originel est incapable de dégrader la charge initiale de MEK en présence de l'antibactérien. Par contre, l'effluent du réacteur, en présence et en absence d'antibactérien, dégrade l'entiereté de la charge de MEK injectée (3 g l⁻¹) et ceci dans le même laps de temps. L'absence de croissance bactérienne et donc l'efficacité des deux antibactériens a été vérifiée par l'étalement de la culture finale sur milieu gélosé (milieu PCA). De plus, malgré des injections successives de MEK dans le batch contenant des antibactériens et l'acidification du milieu qui en a résulté (pH = 2), la dégradation s'est poursuivie, alors que l'activité bactérienne s'est arrêtée à un pH de 5,5 lorsque l'inoculum de départ a été utilisé. L'activité des champignons a été mesurée et est de l'ordre de 0,35-0,4 g_{MEK} g_{PS}⁻¹ h⁻¹. Cette valeur est proche du maximum obtenu à un pH de 7 en présence du consortium bactério-fongique, c'est-à-dire, 0,5 g_{MEK} g_{PS}⁻¹ h⁻¹. Pour confirmer l'effet positif des micro-organismes non bactériens lors de la dégradation de la MEK, des souches de *Geotrichum candidum* et *Fusarium oxysporum* ont été isolées du biofilm et ont été cultivées séparément en batch liquide. Les deux souches fongiques ont pu dégrader complètement la MEK (3 g l⁻¹) au bout de deux jours. Par contre, la souche de levures n'a pas pu dégrader la MEK. Par conséquent, des germes non bactériens, ne faisant pas partie de l'inoculum de départ sont capables de dégrader la MEK en batch liquide et sont de ce fait favorables au processus de consommation du substrat, en particulier dans les zones acides du biofilm au sein duquel les bactéries risquent d'être partiellement ou totalement inactives. Cependant, on doit garder à l'esprit que *Fusarium oxysporum* est capable de sécréter des composés antibactériens (Drysdale, 1984 et Moss, 1984).

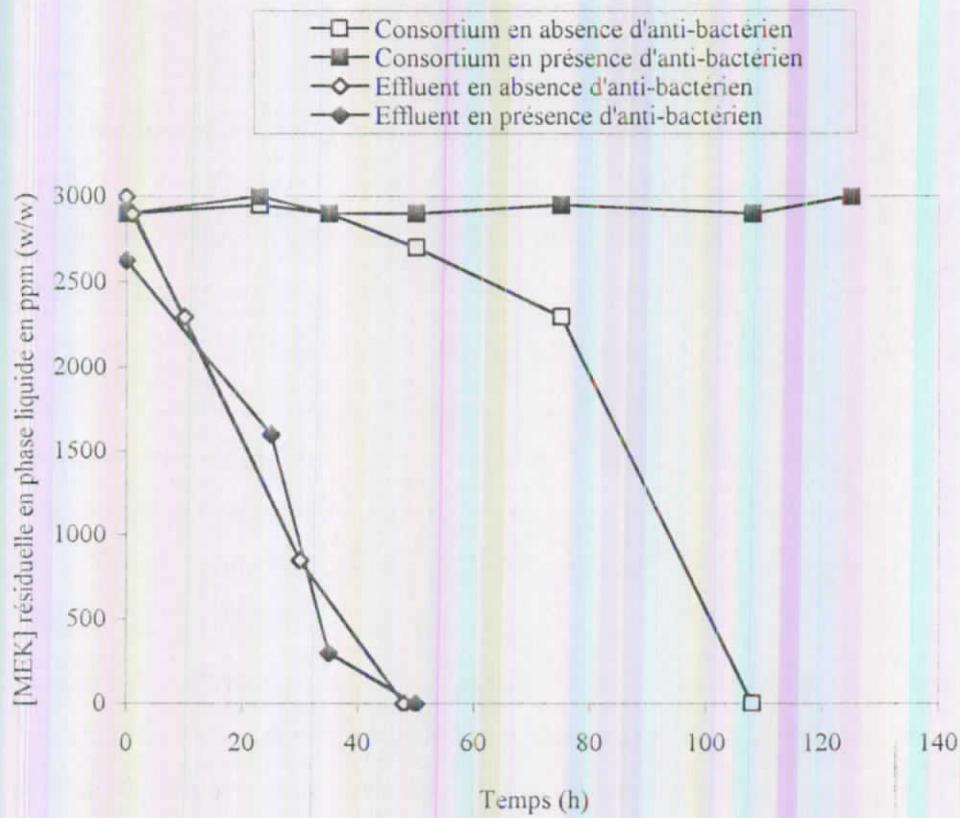


Figure IV.3. Evolution de la concentration résiduelle en MEK en fonction du temps dans des réacteurs en batch inoculés avec de l'effluent du réacteur et le consortium bactérien en absence et en présence d'anti-bactérien. $[\text{MEK}]$ initiale = 3 g l^{-1}

V.1.2. Analyse des mécanismes de détachement du biofilm

Au cours des expériences en réacteur DTB, nous avons observé un détachement incontrôlé et massif de biofilm. A ce stade de la discussion, nous allons essayer d'élucider les mécanismes au niveau du biofilm qui peuvent expliquer ce phénomène. La littérature rend compte d'un certain nombre de mécanismes capables de provoquer le détachement. Il faut faire la distinction entre l'érosion et le détachement (Characklis, 1990). L'érosion est un processus d'entraînement continu du biofilm sur sa surface externe alors que le détachement est un phénomène sporadique, aléatoire durant lequel des fractions importantes ou des sections entières de biofilm quittent un support et sont entraînées dans le milieu environnant. Contrairement à l'effet de cisaillement, le détachement met en jeu l'entiereté de la profondeur de la matrice gélatineuse. Dans notre cas, les deux phénomènes d'érosion et de détachement massif sont observés. L'érosion apparaît dès que le biofilm devient suffisamment épais, deux à trois jours avant le détachement massif, les échantillons liquides prélevés lors des bilans devenant chargés en petits fragments de biofilm. Parfois des lambeaux plus volumineux sont aléatoirement décrochés et précèdent généralement la chute du biofilm entier. Howell et Atkinson (1976) soutiennent que la diminution de la concentration en oxygène en profondeur dans le biofilm peut déclencher le détachement. Le biofilm qui se développe au sein du réacteur est relativement épais, de l'ordre de un ou plusieurs millimètres. Il est donc tout à fait concevable que la couche de biofilm située près de la surface en verre soit déficiente en oxygène. Lawrence *et al* (1991) ont indiqué que le maintien d'une couche basale de bactéries est probablement important pour éviter que le biofilm ne se détache de la surface, et que la dépopulation de cette couche basale pourrait précéder le détachement. Une limitation en oxygène serait aussi responsable d'une plus grande cohésion au sein du biofilm et de la production d'une plus grande quantité de polymères extracellulaires que dans le cas d'une limitation en carbone (Applegate et Bryers, 1991). Le décrochage du biofilm d'une seule pièce pourrait donc être dû à une limitation en oxygène qui surviendrait à la fin du cycle de renouvellement de la biomasse.

Comme on vient de le souligner, l'érosion correspond à l'enlèvement continu de petites parties de biofilm. Ce phénomène est dû aux forces de cisaillement du liquide au contact avec le biofilm. L'érosion serait surtout importante dans des conditions de turbulence. Comme la couche liquide sur le biofilm est très faible dans le réacteur DTB, c'est d'ailleurs là un but de la technique DTB, et que les forces de cisaillement en phase gazeuse sont beaucoup plus faibles qu'en phase liquide (Thalasso, 1993), nous considérons que ce mécanisme n'agit qu'au niveau du chapeau ou la quantité

d'eau projetée est apparemment plus importante.

Une autre explication du détachement pourrait provenir des changements brusques du gradient de pH et de leur influence sur la matrice du biofilm. On a bien vu que le pH au sein de la biomasse fluctuait de jour en jour (Tableau IV.3) ce qui pourrait entraîner une série de dilatations et de contractions capables de provoquer son détachement (Applegate et Bryers, 1991).

Il faut rappeler que le biofilm est caractérisé par un développement fongique important favorisé par les conditions acides. Par ailleurs, le rapport C/N, c'est-à-dire le rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes d'azote fournis par unité de volume de réacteur et de temps est compris entre 2,9 et 11,6 dans les conditions de gestion de croisière correspondant à des charges appliquées comprises entre 1,5 et 6,0 kg m_r⁻³ j⁻¹ respectivement, dénotant un milieu nutritif souvent riche en éléments azotés. Dans le domaine du traitement des eaux usées, on considère qu'il faut un rapport C/N de 10. Or Characklis (1990) souligne que le détachement massif a souvent lieu lorsque le biofilm est épais et le milieu nutritif riche. Ainsi un film biologique qui se développe au dépens d'éléments nutritifs concentrés tels que le sulfate d'ammonium et le phosphate de potassium devient volumineux et fragile.

Anderson (1983) note que les biofilms fongiques prédominent à des DBO supérieures à 1 kg m_r⁻³ j⁻¹ et que les souches *Fusarium* et *Géotrichum* sont les principaux composants du film à des charges excédant 2,5 kg m_r⁻³ j⁻¹. Ces souches ont en effet été identifiées à des charges de MEK n'excédant pas 1,5 kg m_r⁻³ j⁻¹. Or un biofilm fongique est plus volumineux qu'un film bactérien et se détache par conséquent plus fréquemment que ce dernier. Le détachement du biofilm étant certainement préjudiciable au réacteur, la présence des champignons paraît de ce fait indésirable même si ces micro-organismes présentent une activité de dégradation (Tomlinson et Snaddon, 1966). Plusieurs méthodes ont été proposées pour décourager l'attachement des champignons sur les surfaces. Certains auteurs proposent l'utilisation de surfaces en Téflon pour réduire cet attachement (Anderson, 1983). Van Loodsrecht *et al.* (1989) notent que l'absence de forces de cisaillement hydrauliques élevées entraîne la formation d'un biofilm épais et hétérogène qui est sujet à un détachement régulier et massif.

Le biofilm qui se développe sur les supports rayés, c'est-à-dire les tronçons, présente des plis en profondeur et ne semble pas adhérer sur toute la surface intérieure du verre. On peut associer

l'existence de poches d'eau ou de gaz à l'interface verre-biofilm à l'imminence d'un détachement dû à un ensemble de conditions environnantes telles que les fluctuations de pH, la production de gaz, la limitation du transfert d'oxygène, de la solution nutritive et du substrat carbone. Une autre explication serait que le champignon veut croître latéralement et comme le diamètre du tube est limité, il se plisse en voulant s'étendre et croît plutôt en profondeur. Cependant, ces plis n'apparaissent que sur la surface rayée et non pas sur la surface plane du sommet du réacteur.

Une séquence d'événements précédant le détachement du biofilm a été proposée par Hoen et Ray (1973) et est illustrée dans la Figure IV.4. Une matrice gélatineuse se développe initialement sur la surface du support avec une population microbienne encore peu dense (diagramme a). La croissance microbienne est accélérée et l'apport en oxygène et en nutriments est suffisant à ce stade (diagrammes b et c). Ensuite, un début de lyse microbienne survient suite à une limitation en oxygène. Les organismes facultatifs (bâtonnets) passent d'un état d'aérobiose à un état d'anaérobiose. Les conditions sont alors favorables à la croissance de certains organismes anaérobies. La lyse des micro-organismes aérobies (cercles ouverts, diagramme d) devient une source de nutriments qui sont consommés par le reste des organismes provoquant une baisse de densité volumique. Les organismes aérobies et facultatifs s'adaptent aux nouvelles conditions environnantes et croissent à une vitesse maximale repeuplant ainsi les zones mortes (diagramme e). En cas de carence de nutriments à la base, les micro-organismes dans les couches basales meurent affectant l'intégrité structurelle du biofilm et entraînant son détachement. Comme on le verra plus loin, le biofilm actif dans notre cas comporte une forte composante fongique responsable de son épaissement important et une déficience en oxygène se produirait à une profondeur nettement supérieure à celle rapportée par la littérature et qui est de l'ordre de 100 à 200 μm dans le cas d'un biofilm essentiellement bactérien.

En outre, il est indéniable que le poids frais de biofilm produit au cours d'un cycle est important (1500 à 2500 g). Par conséquent, les forces d'adhésion qui maintiennent le biofilm sur la paroi de la colonne pourraient être vaincues par la force de gravité (Van Loosdrecht *et al.*, 1989). Le biofilm présent sur le tronc, plus épais et plus lourd que celui du chapeau entraînerait ce dernier dans sa chute. En effet, la présence de champignons sur toute la hauteur du réacteur, tel que révélée par l'analyse microbiologique (Tableau IV.2), entraîne la formation d'un maillage tridimensionnel reliant les "deux biofilms". Ce lien entre le biofilm du tronc et celui du chapeau a été confirmé par la mise en place d'un anneau au niveau de la jonction entre ces deux parties. La continuité entre ces

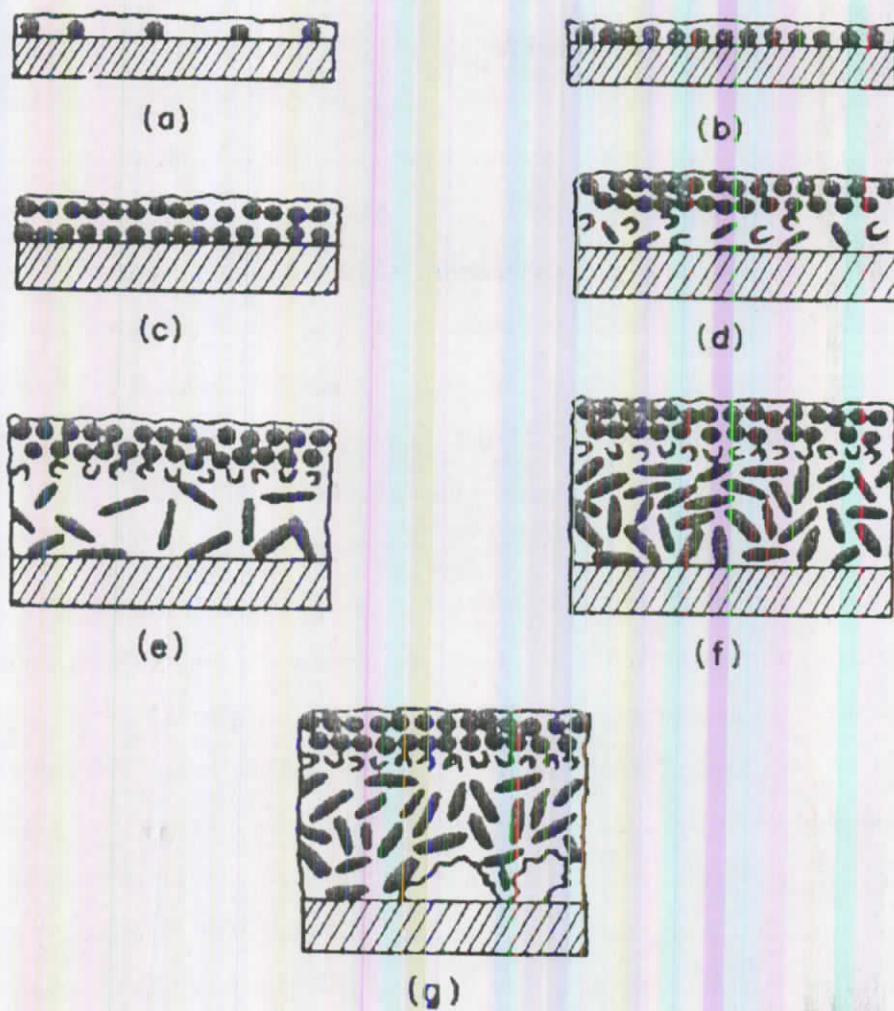


Figure IV.4. Concepts théoriques du développement du biofilm (Hoen et Ray, 1973).

“deux biofilms” est ainsi rompue et résulte en une diminution de la fréquence de chute du biofilm du chapeau par rapport à celle du tronc.

V.1.3. Conséquences du détachement sur le procédé

Du point de vue de l'étude et de la compréhension du réacteur DTB-MEK, le cycle de détachement-renouvellement du biofilm constitue un atout majeur car il permet d'étudier l'impact de n'importe quel paramètre de gestion (débit liquide, débit gazeux, débit d'oxygène, concentration en MEK appliquée, etc.) ou de n'importe quelle condition environnante (pH et ou composition du milieu liquide, etc.) sur le biofilm neuf qui se développe. L'influence de ces paramètres s'exprime immédiatement. En outre, cette périodicité de détachement-renouvellement permet de décrire l'activité du biofilm en fonction de son âge, de son épaisseur, de la surface colonisée, etc.

Du point de vue industriel, un détachement massif tel qu'il se produit au niveau du réacteur DTB-MEK est certainement préjudiciable car les performances qui en résultent sont fortement réduites. L'érosion, est par contre, bénéfique car elle permet de se débarrasser de l'excès de biomasse et d'éviter la persistance de zones profondes inaccessibles à l'oxygène et la MEK. Ces zones sont anaérobies du fait que des odeurs de putréfaction sont parfois dégagées par le biofilm en fin de cycle.

V.2. CONCLUSIONS

Le consortium bactérien originel préalablement acclimaté et caractérisé a été intégré au réacteur DTB-MEK. Malgré les mesures prises afin de décourager le développement fongique, la présence mycélienne a persisté indiquant un lien probable avec les conditions acides régnant au sein du biofilm.

Un biofilm orange, lisse et ne présentant pas de contamination fongique a cédé la place à un biofilm blanchâtre et d'épaisseur variable sur la hauteur de la colonne. Mince et lisse au niveau du chapeau, il devient épais, rugueux et plissé au niveau du tronc où de plus, sa surface est recouverte de filaments fongiques pointant vers l'intérieur de la colonne.

L'analyse sur milieux gélosés a révélé l'existence des souches fongiques *Geotrichum candidum* et

Fusarium oxysporum dont la concentration au niveau du tronc l'emporte sur celle qui prévaut au niveau du chapeau. Cette différence de concentration tient à l'existence de conditions favorables à la croissance fongique au niveau du tronc. Ce dernier est en effet plus acide et moins humide et subit moins de forces de cisaillement.

La mesure du pH en surface du biofilm nous a permis de mettre en évidence le gradient important de pH sur la hauteur du réacteur. Ce gradient pourrait être dû à la percolation de produits de dégradation acides non neutralisés provenant du chapeau et au lavage insuffisant de ces produits par le liquide nutritif au niveau du tronc. En effet, celui-ci ayant épuisé son pouvoir tampon au niveau du chapeau ne parvient plus à jouer son rôle de régulateur de pH sur le biofilm du tronc.

Par ailleurs, le suivi temporel du pH a permis d'observer des fluctuations de pH au cours du cycle de détachement-renouvellement du biofilm en n'importe quel point du tube. Celles-ci peuvent expliquer le détachement massif du biofilm suite à des dilatations et des contractions répétées de la matrice microbienne.

Quant aux résultats des observations au microscope, ils ne font que confirmer l'hypothèse émise précédemment quant au lien existant entre la prépondérance de la composante mycélienne et le pH acide régnant au niveau du tronc. La présence de cette composante mycélienne est à l'origine d'un cycle de détachement-recolonisation de la surface du réacteur par le biofilm. La formation d'un réseau fongique tridimensionnel rend solidaires toutes les parties de la biomasse. Le décrochage de cette dernière, moins adhérente sur le tronc, entraîne avec lui la partie supérieure du biofilm.

L'influence du pH au sein du biofilm sur les performances du procédé reste à vérifier. Si sa valeur s'avère critique, il faudra modifier la composition du milieu nutritif ou augmenter sa force tampon par l'ajout de tampon de bicarbonate d'ammonium, par exemple. Des expériences en batch permettront d'élucider l'influence du pH sur l'activité du consortium bactério-fongique, la composante bactérienne et la composante fongique et par conséquent de déterminer sa valeur optimale.

VI. PERSPECTIVES

Le maintien du biofilm au sein du réacteur pendant de longues périodes peut être amélioré de diverses façons. L'une d'elles consiste à installer un tamis métallique approprié sur la paroi interne du réacteur pour favoriser un accrochage durable du biofilm et l'obtention d'un système plus stable.

Il reste à vérifier si l'atténuation de la différence de pH entre les biofilms du chapeau et du tronc n'entraînera pas une amélioration de l'attachement de la biomasse. Il s'agit donc de déterminer l'effet d'un contrôle du pH sur la composition du biofilm en micro-organismes et en particulier sur la proportion de champignons qui en résultera.

CHAPITRE V. BIODEGRADATION DE LA MEK :
COMPORTEMENT STATIONNAIRE

I. INTRODUCTION	145
II. SUIVI TEMPOREL DE L'ACTIVITE DU BIOFILM	145
III. ANALYSE DU CYCLE DE DETACHEMENT-RENOUVELLEMENT DU BIOFILM	148
III.1. INTERET DE L'ANALYSE	
III.2. ANALYSE DE L'ACTIVITE DU BIOFILM EN RAPPORT AVEC LE POURCENTAGE DE LA SURFACE COLONISEE : CAS D'UNE CHARGE DE CROISIERE DE $3,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$	
III.3. ANALYSE DE L'ACTIVITE DU BIOFILM EN RAPPORT AVEC LE POURCENTAGE DE LA SURFACE COLONISEE : CAS D'UNE CHARGE DE CROISIERE DE $6,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$	
IV. EFFET DU pH DU LIQUIDE NUTRITIF	160
V. EFFET D'UNE VARIATION DE CHARGE	162
V.1. VARIATION DE CHARGES (CHARGE DE CROISIERE = $4,8 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$)	
V.2. VARIATION DE CHARGES (CHARGE DE CROISIERE = $1,6 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$)	
V.3. COMPARAISON DES PERFORMANCES DU REACTEUR DTB-MEK AVEC CELLES RAPPORTEES PAR LA LITTERATURE	
VI. EFFET DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE	178
VII. EFFET DU DEBIT GAZEUX	170
VIII. EFFET DU DEBIT LIQUIDE	172
IX. DISCUSSION	174
IX.1. INFLUENCE DU CYCLE DE DETACHEMENT- RENOUVELLEMENT DU BIOFILM	
IX.2. INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DU BIOFILM, DE SA DYNAMIQUE DE CROISSANCE ET D'ORGANISATION	
IX.3. COMPORTEMENT DU BIOFILM FACE A DES FLUCTUATIONS DE CHARGES	
IX.4. EFFET DU pH ET DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE	
X. CONCLUSIONS	185

CHAPITRE V. BIODEGRADATION DE LA MEK : COMPORTEMENT STATIONNAIRE

I. INTRODUCTION

La première expérimentation du réacteur DTB-MEK fut consacrée à sa caractérisation microbiologique après l'intégration d'une biomasse bactérienne et a montré la présence d'une composante fongique s'accommodant de conditions acides et contribuant à la formation d'un biofilm épais. Ce dernier fait l'objet d'un cycle de détachement-renouvellement compris entre six et neuf jours.

Outre la caractérisation biologique du réacteur, le second objectif de ce travail est la mesure de l'activité de la biomasse dans des conditions de gestion différentes susceptibles d'affecter les performances du système. Pour cela, diverses expériences permettant de déterminer l'activité du biofilm ont été réalisées. Elles consistent en un suivi temporel de l'activité du biofilm, une analyse du cycle de détachement-renouvellement de ce dernier et en l'étude de l'effet de différents paramètres de gestion, à savoir, le pH du milieu nutritif, la charge en substrat, la charge de croisière, la pression partielle en oxygène ainsi que les débits gazeux et liquide.

II. SUIVI TEMPOREL DE L'ACTIVITE DU BIOFILM

Les expériences en batch ont montré que les bactéries et les champignons issus du biofilm sont des composantes actives et peuvent dégrader séparément et entièrement une charge de MEK correspondant à une concentration de 3 g l^{-1} au bout de deux jours (voir chapitre IV, section V.1.1.). Rien ne permet de dire qu'elles seront actives au sein du réacteur. Des différences significatives existent entre un réacteur batch et un réacteur continu. La distinction majeure entre le comportement des biofilms microbiens et celui des populations microbiennes planctoniques (en suspension) réside dans l'apparition de problèmes diffusionnels dans le premier cas (Aiba *et al.*, 1973).

De plus, à la différence du réacteur batch, le temps de séjour du substrat est limité dans un réacteur continu. Dans notre cas, il est de l'ordre de 68 secondes. Une autre différence entre les deux types de réacteurs réside dans la quantité de liquide entourant les micro-organismes et donc de son influence sur le transfert de masse externe.

Le suivi de la dégradation du substrat, premier objectif de ce chapitre, a été réalisé à chaque fois que la paroi du réacteur a été complètement couverte de biofilm. Cela a permis de comparer les résultats obtenus indépendamment de la surface colonisée.

Lorsque le réacteur a été expérimenté en 1995 (Agathos *et al.*, 1997), deux charges volumiques ont été appliquées (12,5 et 3,0 kg m_r⁻³ j⁻¹). La première charge a donné lieu à une activité de dégradation tellement faible qu'elle n'a pu être mise en évidence par les bilans de masse autour du réacteur. Pourtant, durant cette période (du 13^{ème} au 33^{ème} jour de fonctionnement du réacteur), de l'effluent liquide récolté à la sortie du réacteur dégradait sans latence et complètement 3 g l⁻¹ de MEK en batch. Lorsque cette charge a été réduite à 3,0 kg m_r⁻³ j⁻¹ à partir du 42^{ème} jour, une vitesse volumique de dégradation de 0,6 kg m_r⁻³ j⁻¹ a été mesurée, ce qui correspond seulement à 20 % d'efficacité d'élimination. Cette activité correspondait à l'existence d'un biofilm de couleur orange. Ce dernier a cédé la place, au niveau du tronc et au 46^{ème} jour, à un biofilm blanchâtre qui a permis de dégrader en moyenne 1,5 kg m_r⁻³ j⁻¹ de MEK avec un rendement de 50 % (Figure V.1). Cette amélioration des performances peut être mise au compte de l'apparition de la composante fongique qui, d'une part est plus acido-tolérante que les bactéries et permet d'augmenter l'aire interfaciale d'échange avec le gaz, d'autre part. De plus, la rugosité du biofilm provoque une augmentation des forces de frottement et du coefficient de transfert de masse (Characklis *et al.*, 1990).

L'hypothèse d'une tolérance du consortium bactério-fongique à l'acidification a été montrée (voir chapitre IV, section V.1.1.). L'ajout de doses successives de MEK dans un réacteur batch (jusqu'à 9 g l⁻¹) a conduit à un pH de 2 sans inhibition de la biomasse. Cette tolérance a été attribuée à la composante fongique.

Par ailleurs, la vitesse maximale de dégradation obtenue au 194^{ème} jour lors d'une expérience de variation de charges correspond à environ 3,5 kg m_r⁻³ j⁻¹ pour une charge appliquée de 5,8 kg m_r⁻³ j⁻¹ dans les conditions de gestion de coisière (Q_g=1 m³ h⁻¹, Q_l= 0,5 l h⁻¹). Le pourcentage de surface colonisée ce jour était seulement de 36 %.

Il faut souligner que l'activité du biofilm était variable en fonction du temps et à ce stade du travail se posait déjà pour nous la question d'élucider le lien entre le degré de colonisation de la paroi et l'activité du biofilm. L'optimisation de bioréacteurs comportant une biomasse fixée bénéficierait, entre autres, d'une meilleure connaissance des cinétiques de croissance et d'épuisement du substrat

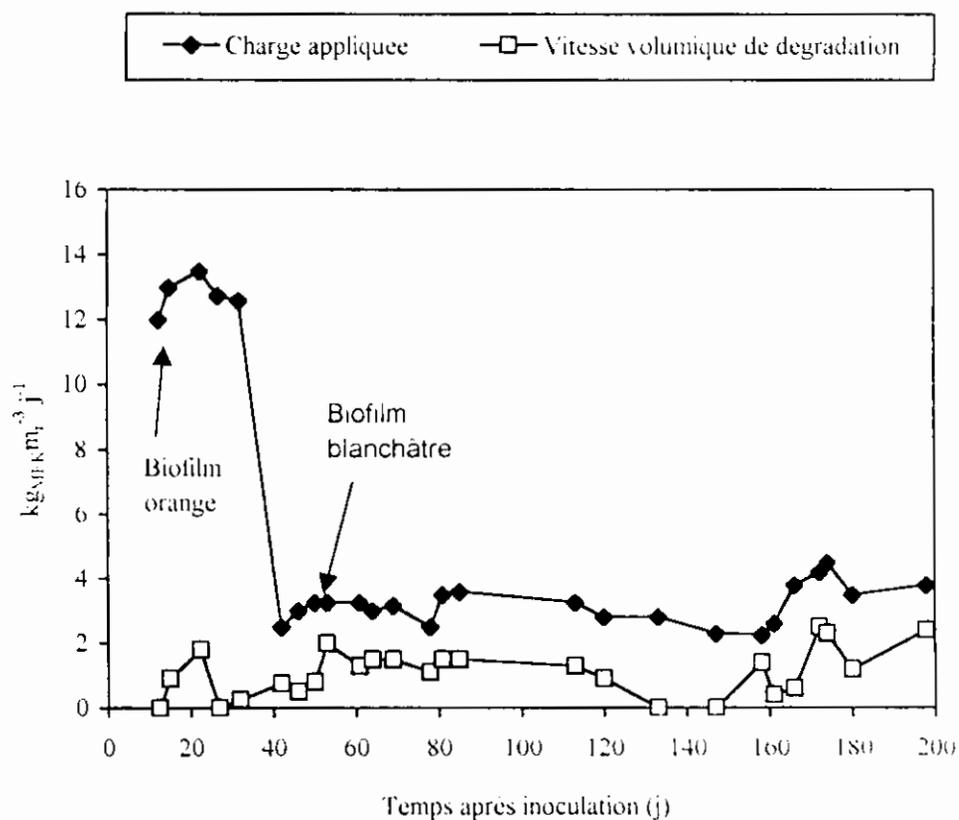


Figure V.1. Evolution de la vitesse volumique de dégradation (r_v) et de la charge volumique appliquée correspondante (B_v) après l'inoculation du réacteur DTB avec le consortium bactérien acclimaté.

$$(Q_{g,sp} = 1263 \text{ m}^3 \text{ m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}; Q_{l,sp} = 0,632 \text{ m}^3 \text{ m}_r^{-3} \text{ j}^{-1})$$

(Belkhadir *et al.*, 1988). En conséquence, nous avons mené en parallèle, deux recherches sur le film biologique et dont les principaux objectifs ont été les suivants :

- La caractérisation physique du phénomène (voir chapitre IV, section IV) ;
- L'étude en fonction du temps de l'influence de la charge appliquée sur les performances de dégradation à travers un cycle de détachement-renouvellement pour deux charges de croisière différentes (3,5 et 6,0 kg m_r⁻³ j⁻¹);
- L'étude de l'effet de la variation de charges sur la vitesse de consommation du substrat pour trois charges de croisière (4,8, 1,5 et 6,0 kg m_r⁻³ j⁻¹).

III. ANALYSE DU CYCLE DE DETACHEMENT-RENOUVELLEMENT DU BIOFILM

III.1. INTERET DE L'ANALYSE

A partir du 150^{ème} jour après l'inoculation du réacteur, la colonisation de celui-ci par le biofilm présente un cycle de détachement-renouvellement de six à neuf jours (Figure IV.2 a,b,c et d). A la fin de ce cycle, la décolonisation est apparemment quasi totale. On peut considérer que la durée de ce cycle est relativement courte. En effet, Howell et Atkinson (1976) rapportent que Heukelekian et Crosby (1956) ont observé un phénomène cyclique de détachement d'une durée de quatorze jours qu'ils ont attribué à une lyse cellulaire dans les parties profondes d'un lit bactérien provoquée par une carence en solution nutritive. Howell et Atkinson (1976), eux, rapportent une durée de cycle de l'ordre de trois semaines au sein d'un lit bactérien traitant des eaux usées. La reproductibilité de ce cycle nous a poussé à étudier l'évolution des performances de dégradation de la MEK en relation avec le pourcentage de la surface du réacteur colonisée par le biofilm et à élucider l'incidence du détachement et du renouvellement sur le fonctionnement global du réacteur.

III.2. ANALYSE DE L'ACTIVITE DU BIOFILM EN RAPPORT AVEC LE POURCENTAGE DE LA SURFACE COLONISEE : CAS D'UNE CHARGE DE CROISIERE DE 3,5 kg m_r⁻³ j⁻¹

Les performances d'un réacteur sont liées, entre autres, au nombre de micro-organismes peuplant le biofilm. Une fréquence élevée de détachement de ce dernier a été observée. Cela permet de déterminer l'activité biologique au fur et à mesure de la recolonisation de la paroi, c'est-à-dire, avec l'augmentation de la population microbienne.

Des bilans de masse en MEK ont été réalisés autour du réacteur pendant un cycle total de neuf jours compris entre le 215^{ème} et le 224^{ème} jours après l'inoculation. Chaque jour, trois charges en MEK ont été appliquées au réacteur dans l'ordre suivant: 3,5, 1,5 et 5,5 kg m⁻³ j⁻¹. La charge de croisière étant de 3,5 kg m⁻³ j⁻¹, c'est elle qui fait l'objet du premier bilan. On entend par charge de croisière, la charge appliquée au réacteur en dehors des périodes de réalisation de bilans. Une durée d'une heure est allouée à la stabilisation du réacteur. Tous les prélèvements sont effectués en triple. Les Figures V.2.a,b,c. reprennent les valeurs des grandeurs déterminées lors de chaque bilan et décrivent les performances du réacteur au cours du cycle pour les trois charges précitées. Il apparaît que la vitesse volumique de dégradation (r_v) est faible au début du cycle, c'est-à-dire aux jours 1 et 2, au cours desquels la colonisation est de 7 % et 12,5 % respectivement (Figure V.3), puis se stabilise autour d'un plateau pendant les six jours suivants, donc du jour 3 au jour 8 pour chuter finalement et retourner au niveau de départ à la fin du cycle, c'est-à-dire aux jours 9 et 10. On constate que le profil de la dégradation avec le temps est le même pour les trois charges et que les vitesses volumiques maximales de dégradation apparaissent toutes au jour 3 alors que la surface colonisée n'est que de 32 %. Elles ont dans l'ordre des charges appliquées les valeurs respectives suivantes: 1,9, 1,3 et 2,3 kg m⁻³ j⁻¹. On déduit que, dans cette gamme de charges, la capacité de dégradation augmente avec la charge appliquée sans lui être proportionnelle, toutefois, car les pourcentages d'élimination correspondants sont de 54 %, 87 % et 42 % respectivement.

L'allure de l'évolution de la vitesse volumique de dégradation avec la charge affluente en MEK indique que le réacteur est peut-être limité par la diffusion de la MEK, obéissant ainsi à une cinétique d'ordre un demi (Harremoës, 1978 ; Harremoës et Henze, 1996). Cette allure indique qu'un régime limité par la biologie s'installe progressivement (La Motta, 1976 a; Andrews et Noah, 1995) ou que la dégradation est de plus en plus affectée par les conditions de pH locales ou par la production de métabolites inconnus. L'acidité locale semble augmenter avec la charge appliquée en MEK tel qu'en témoignent le gradient de pH mesuré verticalement à la surface du biofilm (Tableau IV.3) et l'acidification du liquide effluent pendant le cycle (Figure V.3). Il est donc évident que le lavage du biofilm et la capacité tampon du liquide atomisé n'ont pas pu contrôler le pH de la partie inférieure du biofilm dans les conditions de gestion actuelles. Une situation similaire a été décrite par Kirchner *et al.* (1996) qui montra qu'à des charges élevées en propionaldéhyde, de l'acide propionique s'accumulait provoquant la chute des performances du réacteur. En outre, l'inhibition de la biomasse par la MEK ne devrait pas être exclue même si la concentration maximale en MEK enregistrée dans l'effluent liquide du réacteur DTB est trop faible pour empêcher la croissance

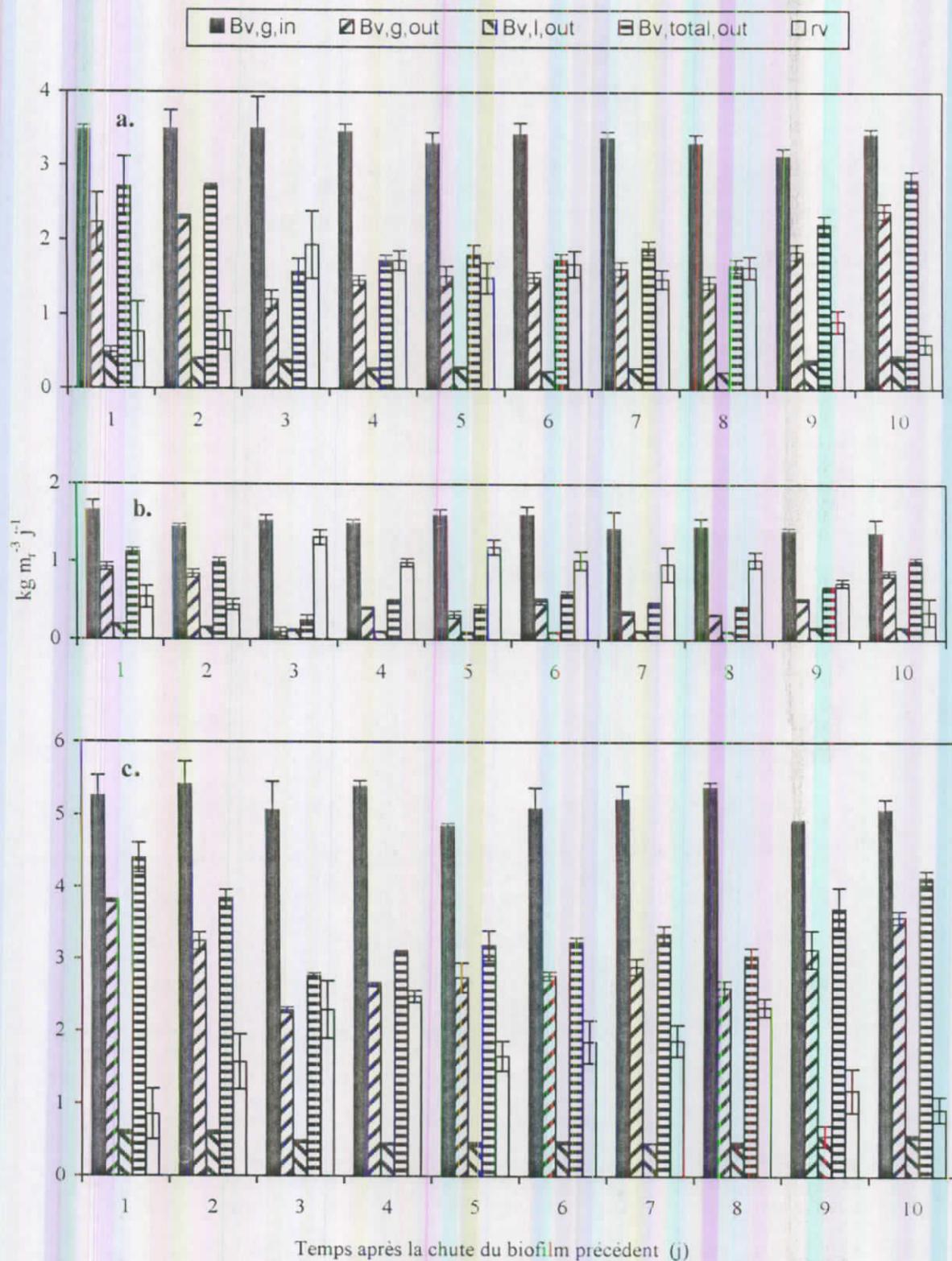


Figure V.2.a,b,c. Evolution des valeurs des grandeurs décrivant les performances du réacteur durant le cycle de détachement-renouvellement du biofilm pour des charges en MEK de 3,5, 1,5 et 5,5 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$ respectivement (215^{ème}-224^{ème} jours)

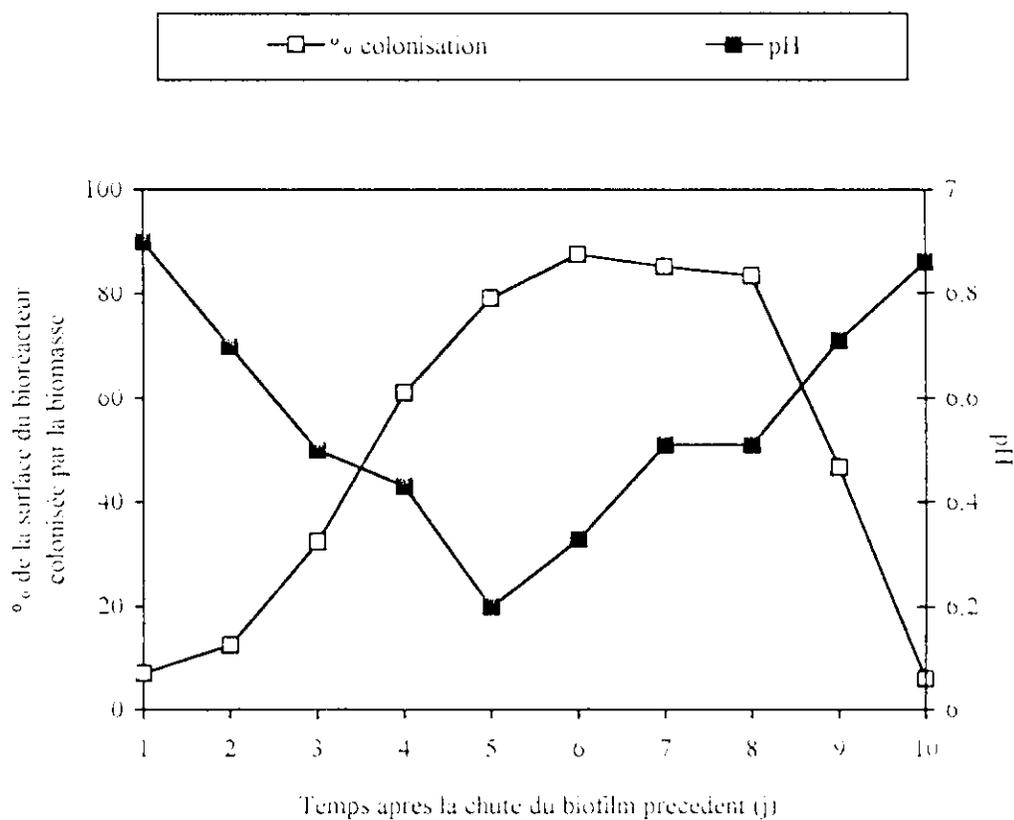


Figure V.3. Évolution du pH moyen de l'effluent liquide et du pourcentage de la surface du bioréacteur colonisée par le biofilm durant le cycle de détachement-renouvellement de la biomasse (215^{ème}-224^{ème} jours)

microbienne en réacteur batch.

En fait, la concentration en MEK dans l'effluent liquide était de l'ordre de 1 g l^{-1} pour une charge appliquée en MEK de $5,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Le fait que la vitesse volumique de dégradation n'augmente pas avec la surface colonisée pourrait être expliqué par l'existence d'un film très fin correspondant à une activité maximale, c'est-à-dire, un biofilm de quelques micromètres d'épaisseur. L'existence d'une épaisseur critique au-delà de laquelle l'élimination du substrat devient constante a été observée par La Motta (1976 a). Selon Harremoës et Henze (1996), un film de quelques micromètres d'épaisseur a suffi pour la dégradation complète de la MEK.

L'examen des courbes d'évolution de l'efficacité de dégradation au cours du cycle (Fig.V.4.a,b,c) permet de constater qu'au delà du jour 3, les performances d'épuisement du substrat diminuent légèrement pour se stabiliser, voire osciller autour d'un plateau. Alors que le biofilm est très fin au jour 3, la colonisation progressive telle qu'elle est suivie visuellement s'accompagne d'un épaissement important de la biomasse mais n'entraîne, cependant, pas d'amélioration des performances du réacteur. Lorsque le biofilm chute complètement au jour 10, l'efficacité d'élimination chute elle aussi sans pour autant s'annuler. On peut conclure que la dégradation est bien due au biofilm. Cependant, en l'absence d'un biofilm apparent, l'efficacité d'élimination n'est quand même pas négligeable puisqu'elle est respectivement de 20 % , 27 % et 19 % pour les trois charges appliquées successivement. Ceci reflète un retour aux conditions de départ dans lesquelles des micro-organismes restent accrochés à la paroi et sont à nouveau actifs. A ce moment, le pH de l'effluent liquide est inférieur de 0,4 unité par rapport au pH de la solution nutritive qui est de 7,3 (Figure V.3). L'acidification la plus importante a lieu lorsque la biomasse occupe 80 % de la paroi du réacteur. Une fois que le degré de colonisation augmente aux jours 6 et 7 (88 % et 86 % respectivement de la surface de fixation totale), le pH augmente à 6,3 et 6,5. L'augmentation du pH de l'effluent ne coïncide pas avec la chute du biofilm mais le précède pour les trois charges testées ($1,5, 3,5$ et $5,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$). Cela implique qu'un facteur associé à la dégradation de la MEK aurait pu porter atteinte à l'activité et à la viabilité cellulaire totale sans pour autant gêner l'activité enzymatique jusqu'au détachement du biofilm. La génération de protons liée à la consommation de l'ammonium et susceptible d'entraîner un arrêt de croissance pourrait aussi expliquer ces observations si on admet qu'un écart important peut exister entre le pH de l'effluent et le pH "moyen" à l'intérieur du biofilm (le pH varie selon la distance le séparant du sommet du réacteur) (Agathos *et al.*, 1997).

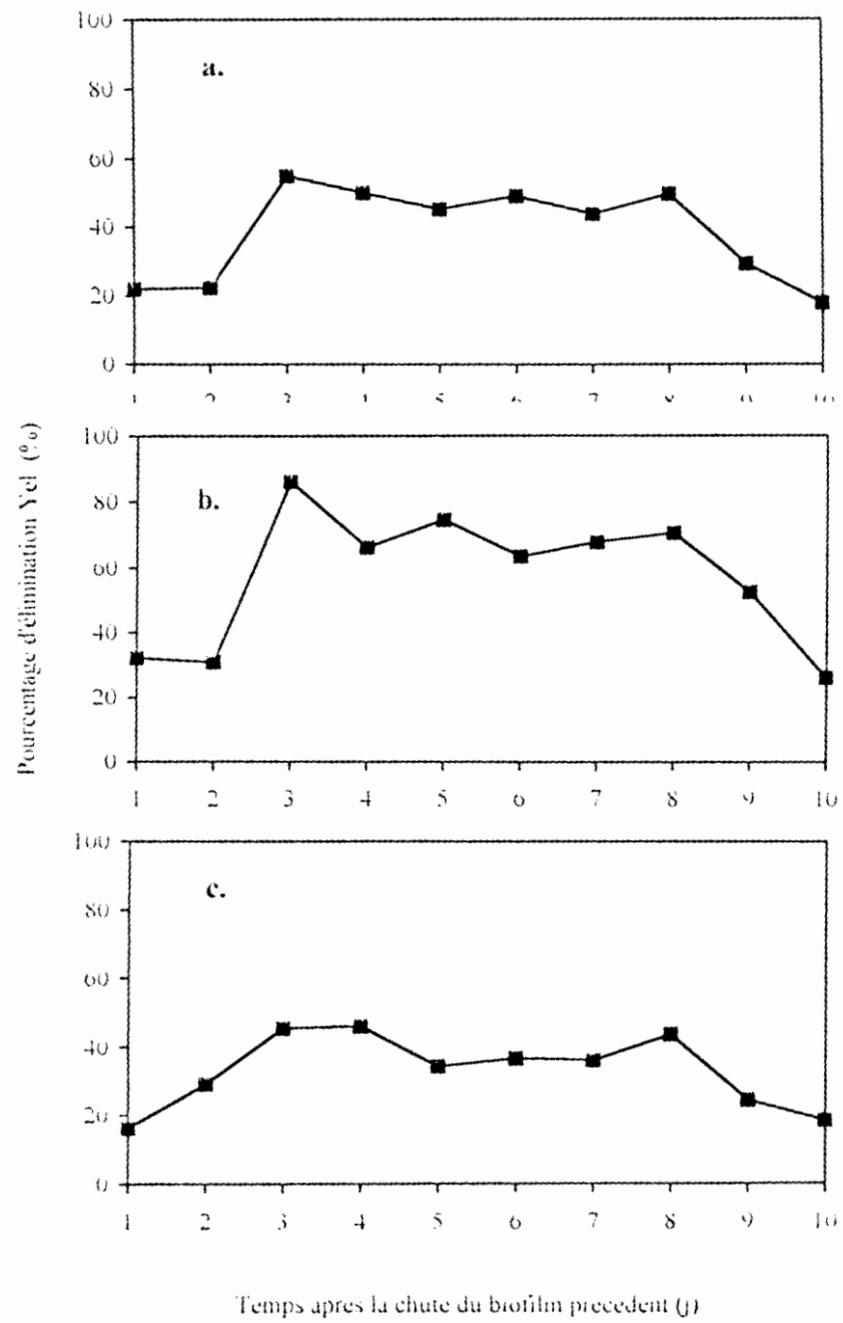


Figure V.4.a,b,c. Evolution du pourcentage d'élimination Y_{el} durant le cycle de détachement-renouvellement du biofilm lorsque les charges sont de 3.5, 1.5 et 5,5 $\text{kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ ($215^{\text{ème}}$ - $224^{\text{ème}}$ jours)

de l'effluent liquide (Figure V.3) montre qu'à tout moment, il est inférieur à celui du liquide atomisé (pH 7,3 – 7,35). Cette évolution est à considérer avec prudence car, comme on a vu, ce pH diffère de celui du biofilm. Rappelons que l'écart est plus important au niveau du tronc. Cet écart peut être expliqué par le fait que le siège de la réaction de dégradation est le biofilm et non pas le liquide nutritif perlant à sa surface et qui est récupéré à la sortie du réacteur.

Les Figures V.5.a et b illustrent l'évolution de la colonisation du réacteur, du chapeau, du tronc et de la zone d'observation à travers le cycle. Elles indiquent un léger décalage entre la colonisation du tronc et celle du chapeau du réacteur. La colonisation du tronc est plus rapide que celle du chapeau au cours du cycle. Elle est cependant totale sur les deux parties après 4 et 7 jours respectivement. La différence de vitesse de colonisation de ces deux parties est probablement due à deux facteurs. D'une part, l'atomiseur se trouvant à proximité du chapeau, c'est à ce niveau que les forces de cisaillement dues à la projection de gouttelettes sont les plus élevées. Ces forces pourraient ralentir la formation du biofilm. D'autre part, les champignons sont prépondérants à la surface du tronc et donnent ainsi naissance à un biofilm plus épais. En effet, ces champignons s'étendent très vite en surface par filamentation alors que les bactéries, plus petites, colonisent moins rapidement la surface du verre. La colonisation de la zone d'observation n'est que très partielle et de courte durée.

L'étude du cycle de détachement-renouvellement du biofilm a aussi permis de déterminer le rendement de conversion du substrat en biomasse. Un poids frais total de biofilm de 1730 g a été produit pendant un cycle ultérieur de 6 jours. Après séchage à 105 °C, un poids sec de 130 g a été obtenu. Sur la base de la vitesse de dégradation moyenne mesurée pendant ce cycle et qui est de $0,35 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ correspondant à une charge appliquée de $3,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$, il est aisé de déduire un rendement de conversion de 0,48 g de poids sec de biomasse formée par g de MEK dégradée. Toutefois, ce calcul suppose que le biofilm est formé uniquement de micro-organismes. Ceci n'est pas le cas étant donné que le biofilm contient, outre les micro-organismes, des polysaccharides et certains composés provenant du liquide atomisé (Robinson *et al.*, 1984).

Afin de vérifier la reproductibilité du comportement du biofilm, un autre suivi du cycle de renouvellement du biofilm a été réalisé environ six mois après l'analyse du cycle qui précède. Comme il nous a été donné de constater que la masse du biofilm croît avec la charge initiale, une charge de croisière de $6,3 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ a été choisie en vue d'en

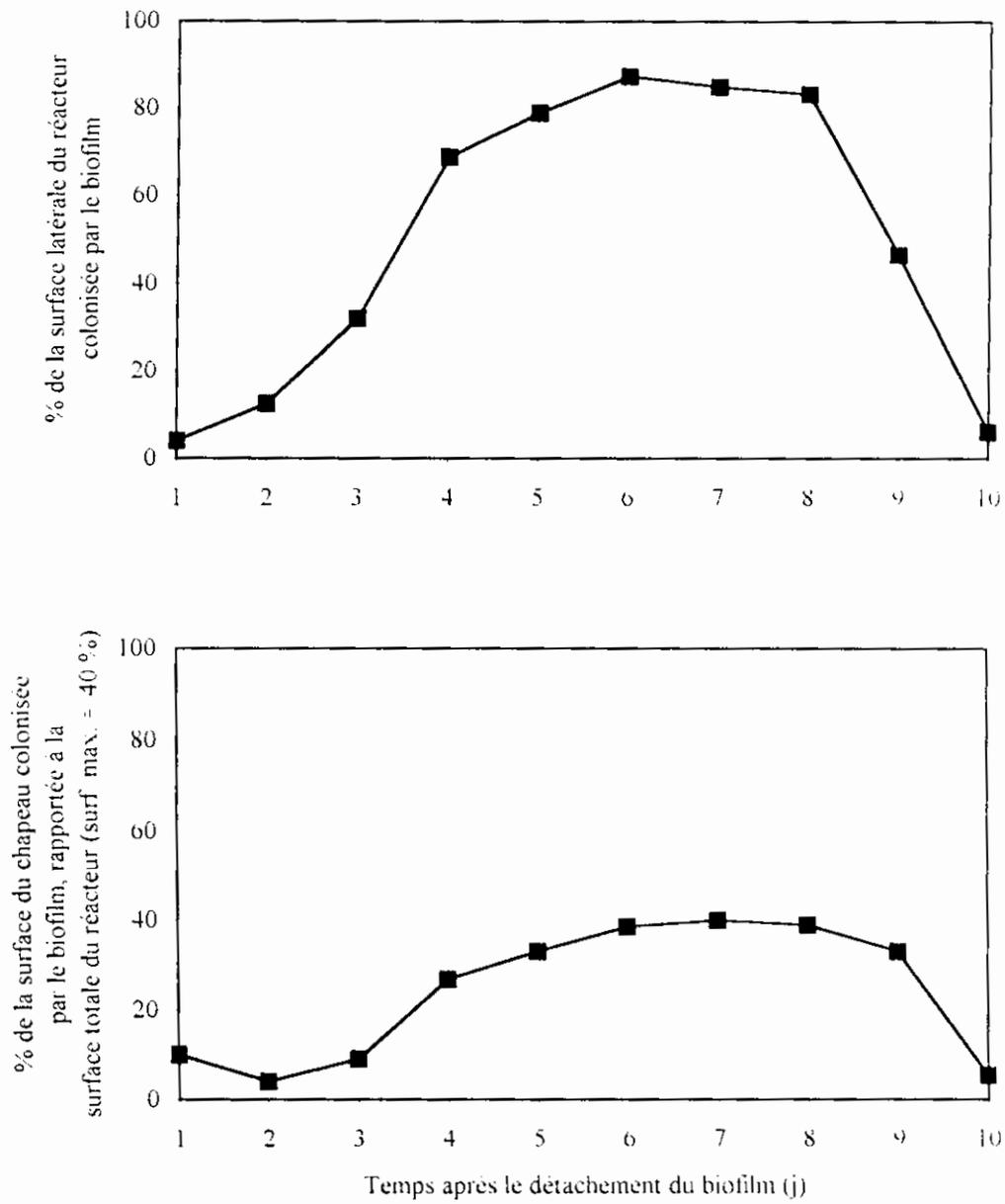


Figure V.5.a. Evolution journalière du pourcentage de colonisation de la surface latérale totale du réacteur et de la surface du chapeau pendant un cycle de détachement-renouvellement du biofilm.

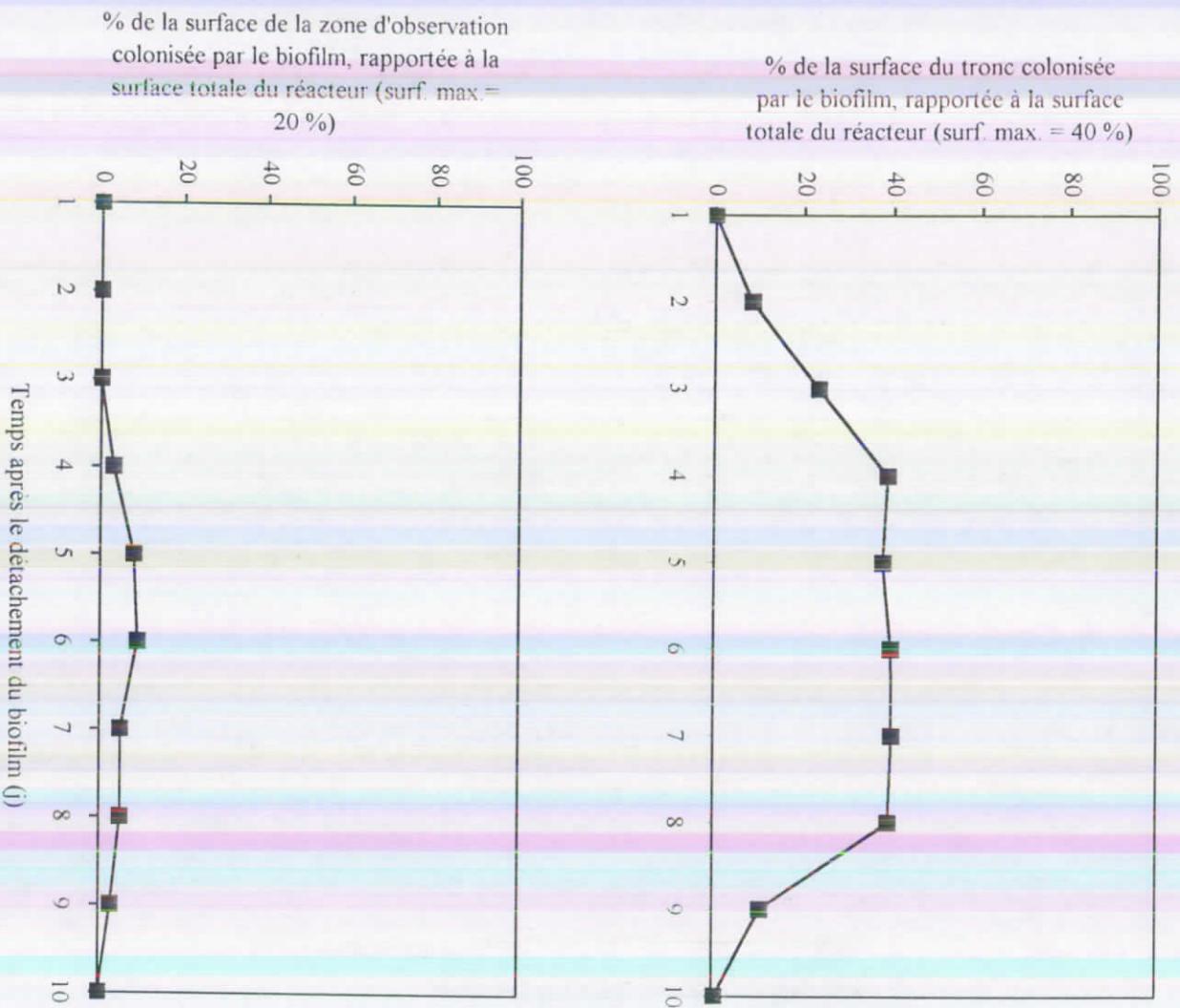


Figure V.5.b. Evolution journalière du pourcentage de colonisation du tronc et de la zone d'observation pendant un cycle de détachement-renouvellement du biofilm.

déterminer les conséquences, notamment sur l'activité biologique.

III.3. ANALYSE DE L'ACTIVITE DU BIOFILM EN RAPPORT AVEC LE POURCENTAGE DE LA SURFACE COLONISEE : CAS D'UNE CHARGE DE CROISIERE DE $6,3 \text{ kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$

On a procédé au suivi de la colonisation et des performances du réacteur en appliquant une charge moyenne de $6,3 \text{ kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ à partir du 386^{ème} jusqu'au 393^{ème} jour inclus. La méthode appliquée est la même que celle décrite à la section III.2. Les résultats de ce suivi sont illustrés aux Figures V.6, V.7 et V.8. L'analyse des bilans effectués pendant ce cycle de huit jours nous confirme les mêmes profils concernant le pourcentage de colonisation du réacteur, le pH et l'efficacité de dégradation que lors du premier suivi du cycle de détachement-renouvellement du biofilm. En effet, le maximum de dégradation est atteint au jour 3 et correspond à une vitesse volumique de dégradation de $3,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ (Figure V.6). Cette capacité de dégradation se stabilise autour d'un plateau jusqu'au jour 6. L'efficacité d'élimination maximale observée au jour 3 correspond à un pourcentage de colonisation de 38 % (Figure V.7). Lorsque le réacteur commence à se dénuder (40 % de colonisation) au jour 8, l'efficacité chute à 12,4 %. Bien que le biofilm résiduel ne soit pas du tout négligeable, on assiste à une chute drastique des performances. Ceci pourrait être dû à l'existence de zones anaérobies importantes au sein du biofilm qui, d'ailleurs, dégage à ce moment une forte odeur de putréfaction. Il se confirme que la surface colonisée du réacteur n'est pas un critère fiable de prédiction des performances de dégradation.

L'évolution du pH et de la vitesse volumique de dégradation en fonction du temps semble en faveur de l'hypothèse que l'acidification de l'effluent liquide est due à la dégradation de la MEK. Le pH n'a cependant aucun lien avec le taux de colonisation du réacteur, ce qui laisse supposer que l'acidification n'est pas liée au développement du biofilm (Figure V.7). Lorsque la vitesse de dégradation r_v diminue, le pH augmente de nouveau jusqu'à 6,8. Si dans la première expérience de suivi de cycle, le pH le plus bas (6,2) correspond à une dégradation de 33 %, le pH minimal dans le cas présent (6,35) correspond à une efficacité de dégradation maximale de 55 % (Figure V.8). Le fait le plus marquant est que si les performances maximales coïncident toujours avec le jour 3 du cycle, une amélioration de l'ordre 20 % de l'efficacité d'élimination maximale a été observée par rapport au premier cycle analysé, probablement à cause d'une adaptation du consortium bactériofongique au substrat.

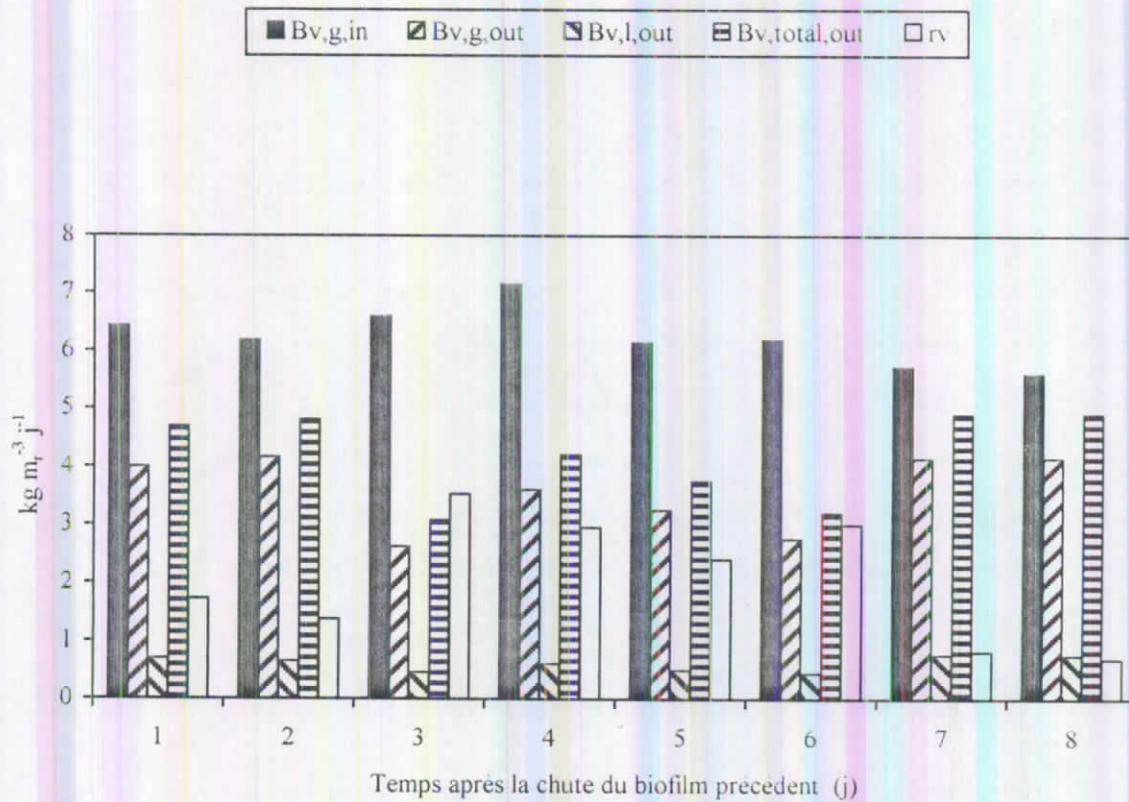


Figure V.6. Evolution des valeurs des grandeurs décrivant les performances du réacteur durant un cycle de détachement-renouvellement du biofilm pour une charge moyenne en MEK de $6,3 \text{ kg m}_t^{-3} \text{ j}^{-1}$ entre le 386^{ème} et le 393^{ème} jours

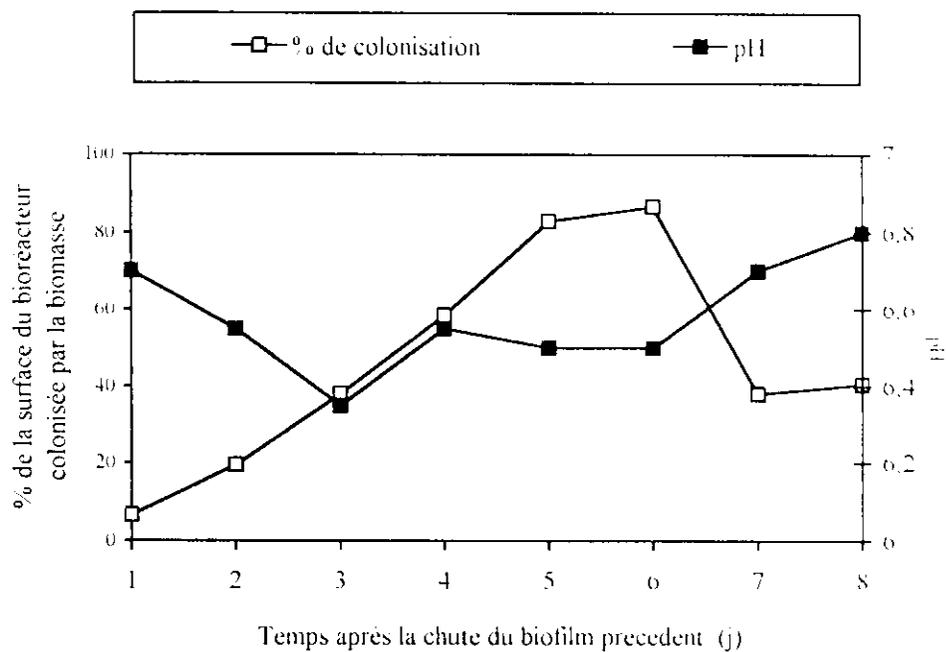


Figure V.7. Evolution du pH moyen de l'effluent liquide et du pourcentage de la surface du bioréacteur colonisée par le biofilm durant un cycle de détachement-renouvellement du biofilm pour une charge moyenne en MEK de $6,3 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ (386^{eme} - 393^{eme} jour)

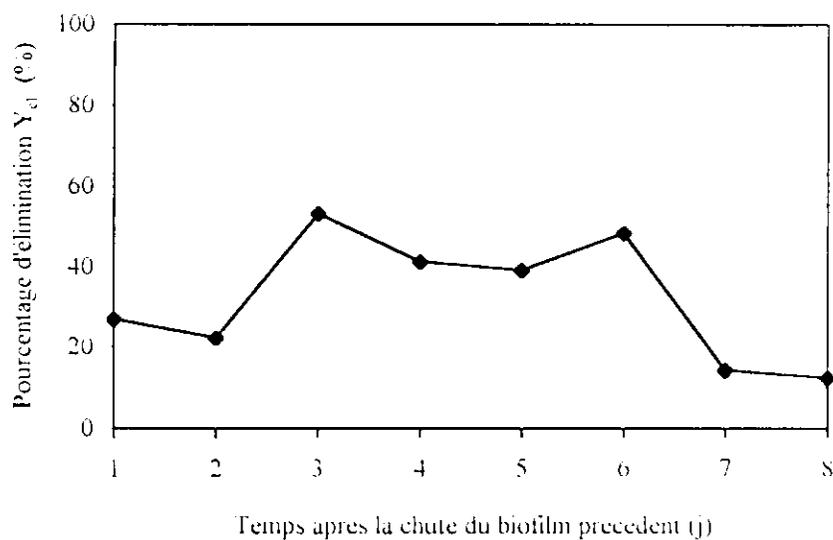
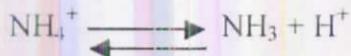


Figure V.8. Evolution du pourcentage d'élimination Y_d durant le cycle de détachement-renouvellement du biofilm lorsque la charge moyenne est de $6,3 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ (386^{eme} - 393^{eme} jours)

Six mois plus tard, on peut dire que le système est durable et toujours cyclique. Avant le détachement du biofilm, le système n'est plus aussi performant malgré l'existence d'un biofilm assez épais et couvrant une grande partie de la surface latérale du réacteur. Vu que les performances n'augmentent pas avec l'état de colonisation du réacteur, en épaisseur et en surface colonisée, il est possible que seule une très faible épaisseur du biofilm soit active. En outre, l'augmentation de la charge de croisière ne semble pas avoir amélioré l'efficacité d'élimination du substrat à travers le cycle excepté au jour 3.

IV. L'EFFET DU pH DU LIQUIDE NUTRITIF

Le pH du milieu nutritif affecte non seulement la réaction de dégradation biologique mais aussi le taux de croissance et par conséquent l'épaisseur du biofilm. La nature de la source d'azote contenue dans la solution nutritive est un facteur déterminant vu son influence sur le pH. L'utilisation de sulfate d'ammonium comme source unique d'azote pour les besoins nutritifs des bactéries résulte en la libération d'ions d'hydrogène (H^+) synonyme de diminution du pH comme suit (Sawyer *et al.*, 1994) :



D'un autre côté, lorsque des nitrates sont utilisés comme source unique d'azote, les ions d'hydrogène sont éliminés du milieu liquide résultant en une augmentation du pH (Shuler et Kargi, 1992) et neutralisant ainsi l'acidité due au sulfate d'ammonium.

L'effet du pH de la solution nutritive a donc été étudié en utilisant deux solutions nutritives possédant des capacités tampon différentes et en comparant la vitesse de consommation du solvant pour diverses charges appliquées comprises entre 0,3 et 16,2 $kg\ m_r^{-3}\cdot d^{-1}$. Etant donné que le biofilm est soumis à un détachement selon un cycle récurrent de 6 à 9 jours, deux expériences de variation de charges ont été réalisées lors de deux cycles consécutifs de façon que le biofilm puisse croître dans des conditions de pH propres à chaque milieu nutritif alors que les autres paramètres de gestion ont été maintenus constants. Le Tableau V.1 indique la composition des milieux nutritifs utilisés dans ces expériences. Quatre charges consécutives ont été appliquées par jour afin de permettre au réacteur de se stabiliser pendant deux heures entre deux bilans de masse consécutifs. Bien que les performances au cours d'un cycle semblent osciller autour d'un plateau une fois que la

Tableau V.1. Concentrations en macro-éléments des milieux nutritifs liquides ayant alimenté le réacteur au début de deux cycles consécutifs pour la détermination de l'effet du pH sur les performances de dégradation du réacteur.

Tampon et macro-éléments	Concentrations	
	Milieu nutritif A pH = 7,3	Milieu nutritif B pH = 6,8
KH_2PO_4	3,4 g l ⁻¹	3,4 g l ⁻¹
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,9 g l ⁻¹	8,9 g l ⁻¹
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,63 g l ⁻¹	7,26 g l ⁻¹
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,05 g l ⁻¹	0,05 g l ⁻¹
NH_4NO_3	2,2 g l ⁻¹	0

paroi interne du réacteur tubulaire s'est colonisée de manière uniforme, on peut considérer que ces variations ne sont pas significatives ; en outre une même tendance a caractérisé la variation des performances de dégradation du réacteur au cours des deux cycles analysés; par conséquent, la répartition des expériences sur une période de quatre à cinq jours correspondant à cette zone du plateau ne devrait pas affecter de façon significative les résultats obtenus. La Figure V.9 illustre la capacité d'élimination en fonction de la charge appliquée pour des pH de solutions nutritives de 7,3 et 6,8. Les données expérimentales dans cette Figure indiquent des performances de dégradation légèrement plus élevées avec le milieu A (pH=7,3) jusqu'à une charge de $8 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Cette tendance est renversée en faveur du milieu B (pH=6,8) entre 8 et $14 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Il est possible que lors de la croissance du biofilm, une déficience en oxygène des couches profondes s'est produite et le biofilm a dû s'adapter en passant d'un mode de dégradation strictement aérobie à un mode aérobie et anaérobie à la fois (Hoen et Ray, 1973). Lors de cette phase d'ajustement, la capacité d'épuisement de la MEK aurait pu être affaiblie jusqu'à ce que la communauté microbienne se soit ajustée au nouveau régime d'interactions entre les bactéries aérobies et anaérobies. La même tendance vers la baisse concernant la vitesse d'épuisement du solvant est observée avec le milieu B pour des charges en MEK comprises entre 10 et $14 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ mais avec une amplitude moindre cependant. Une charge critique de $13,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ environ est observée pour la solution B tandis qu'avec le milieu A, le biofilm ne subit aucune inhibition et dégrade $3,4 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ à une charge de $16,2 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. On voit clairement que les courbes empruntent deux directions opposées à des charges en MEK supérieures à $14 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Cela suggère l'existence de conditions plus acides au sein du biofilm qui s'est développé au dépens du milieu B alors que le biofilm correspondant au milieu A a pu supporter une charge de $16,2 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Cette différence de comportement peut être attribuée à la différence de pH entre les deux milieux et à la croissance, constatée visuellement, d'un biofilm plus épais avec le milieu A. Rappelons que les pH mesurés au sein de l'effluent liquide ne reflètent nullement les conditions d'acidité régnant au sein du biofilm (voir chapitre IV, section III). Les protons H^+ sont libérés au sein du biofilm suite à l'utilisation du sulfate d'ammonium comme source d'azote entraînant de la sorte une acidité telle que le consortium n'arrive plus à dégrader le solvant à un certain pH. La capacité tampon du milieu A serait donc suffisamment forte pour réguler le pH au sein du biofilm ce qui n'est de toute évidence pas le cas du milieu B.

V. EFFET D'UNE VARIATION DE CHARGES

Cette section traite du comportement du biofilm lorsqu'il est exposé à des fluctuations de la charge

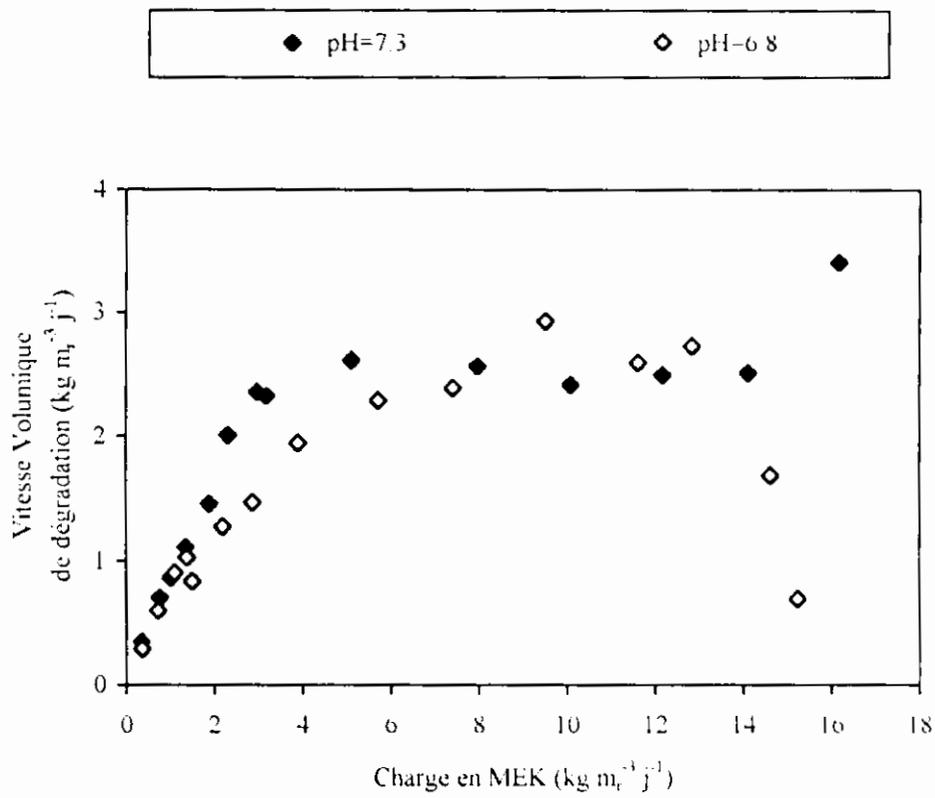


Figure V.9. L'effet du pH sur la vitesse volumique de dégradation

en MEK. Trois expériences de variation de charges ont été réalisées avec des charges de croisière respectives de 4,8, 1,5 et 6,2 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$. Les résultats de ces expériences permettront de prédire le comportement du réacteur dans des conditions opératoires réelles. Les bilans n'ont été effectués qu'une fois que l'état stationnaire du biofilm a été atteint.

V.1. VARIATION DE CHARGES (CHARGE DE CROISIÈRE = 4,8 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$)

En vue de déterminer les capacités de dégradation et d'adaptation des micro-organismes à une variation de charges, le biofilm a été exposé à des charges comprises entre 0,7 et 12,6 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$ au 276^{ème} jour de fonctionnement. Les charges se sont succédées dans l'ordre suivant; 4,8, 3,5, 1,8, 0,7, 6,7, 8,6, 10,2, 11,5, 12,6 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$. L'expérience s'est déroulée en un seul jour pendant lequel le biofilm colonisait 80 % de la surface latérale du réacteur. La Figure V.10 a. reprend la relation entre la charge appliquée et la vitesse volumique de dégradation ainsi que la relation entre la charge appliquée et l'efficacité d'élimination. La première constatation est que la dégradation évolue asymptotiquement vers un palier compris entre 3,1 et 3,5 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$ au-delà d'une charge de 10 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$. Il apparaît que l'efficacité de dégradation diminue avec la charge appliquée. De plus, le rapport des concentrations en phase gazeuse et liquide est toujours proche de la constante de Henry ce qui dénote l'absence de résistance au transfert externe du substrat.

La baisse du pH de l'effluent liquide est révélatrice d'une activité biologique tandis que son augmentation traduit une baisse de cette activité. Une diminution du pH vers la fin de l'expérience est le résultat d'une poursuite de la dégradation du solvant. Aucun signe d'inhibition du biofilm n'est observé à une charge volumique de 12,6 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$ correspondant à une concentration à saturation en phase liquide de l'ordre de 2 g l^{-1} .

V.2. VARIATION DE CHARGES (CHARGE DE CROISIÈRE = 1,6 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$)

L'effet d'une diminution de la charge de croisière à 1,6 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$ a été étudié lors d'une série de variations de charges au 371^{ème} jour correspondant au 5^{ème} jour d'un cycle de 7 jours. Cette charge initiale a été imposée au réacteur pendant deux semaines afin de conditionner la biomasse à ce nouveau paramètre de gestion. Un nombre total de neuf charges a été appliqué dans l'ordre suivant: 1,6, 3,4, 5,1, 6,8, 8,4, 9,5, 10,2, 11,5, 12,9 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$. Le temps de stabilisation alloué au réacteur était de deux heures. La Figure V.10.b. reprend l'évolution de la vitesse volumique de dégradation

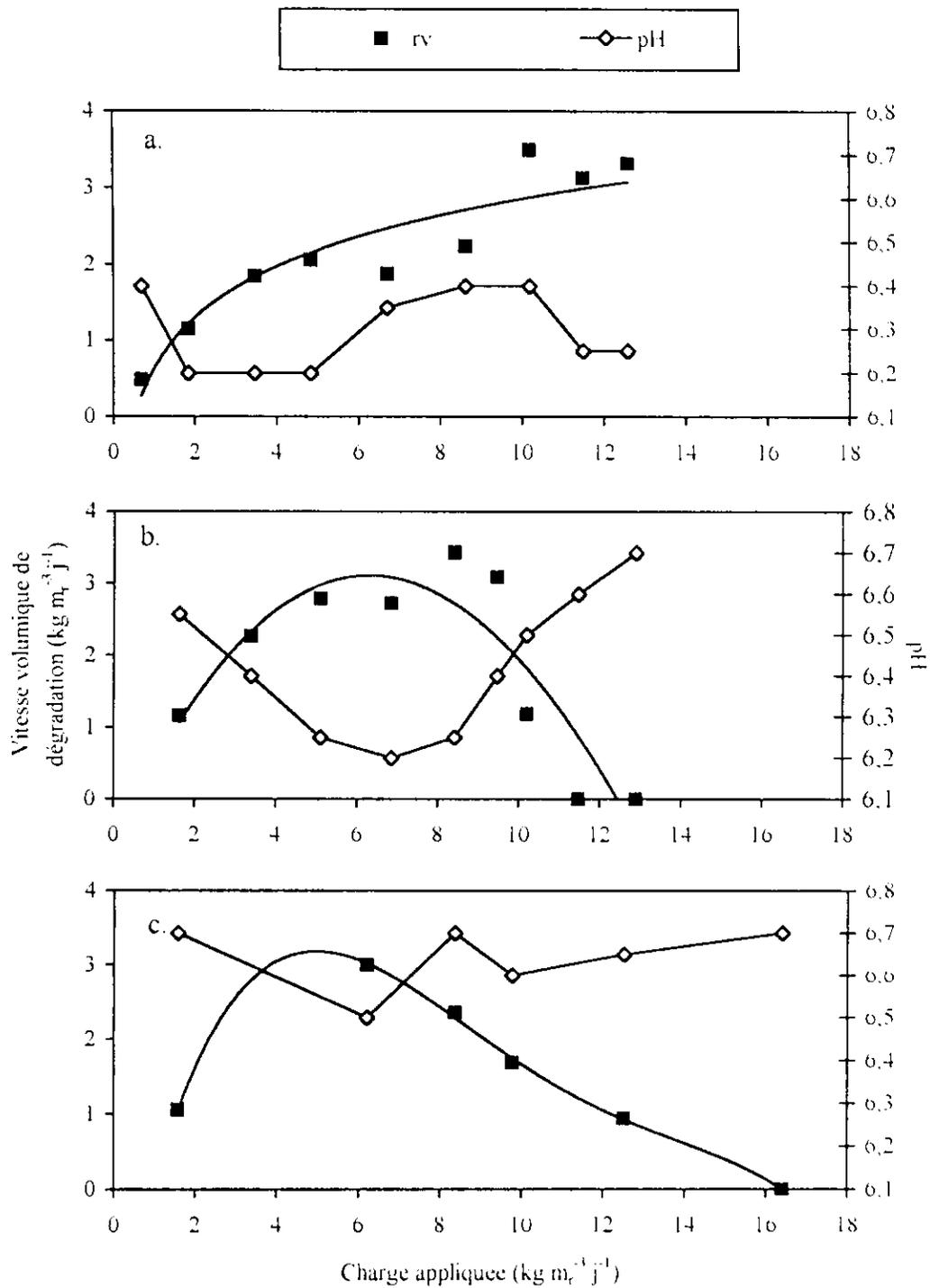


Figure V.10 a,b,c. Evolution de la vitesse volumique de dégradation et du pH en fonction de la charge appliquée pour diverses charges de croisière

et du pH de l'effluent liquide en fonction de la charge appliquée. Fait marquant, on remarque que les performances de dégradation augmentent progressivement jusqu'à une charge de $8,4 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ pour ensuite diminuer et s'annuler pour une charge de $11,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Une comparaison peut être faite entre les résultats des deux expériences de variation de charges. La première remarque est que la capacité d'élimination maximale est constante et est de l'ordre de $3,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ quelle que soit la charge initiale. Une autre constatation importante est l'inhibition totale de l'activité biologique qui révèle que la biomasse n'a pas réagi de la même manière aux concentrations élevées lors de cette expérience.

A quoi peut-on attribuer cette diminution de l'aptitude de la biomasse à traiter des concentrations élevées de MEK, tout en sachant que les deux expériences ont été menées à un moment du cycle où la surface colonisée était de 80 % ? Diks *et al.* (1994) notent que la vitesse de dégradation de la MEK est liée à la quantité de biomasse impliquée dans son élimination. On peut raisonnablement prédire aussi que lorsque la charge de croisière augmente, la quantité de biomasse qui se forme augmente également. Ceci s'explique tout simplement par le fait que la vitesse volumique de consommation croît avec la charge en MEK dans la gamme des charges initiales testées, c'est-à-dire entre $1,6$ et $6,2 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. On a pu confirmer cette hypothèse en pesant la biomasse présente sur la paroi du réacteur en fin de chaque expérience de variation de charge, en sachant que les charges de croisière respectives étaient de $4,8$ et $1,6 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ respectivement. En effet, si lors de la première expérience, le poids sec à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ était de $120,3 \text{ g}$, dans la présente expérience il n'est que de $38,1 \text{ g}$ (Tableau V.2). La Motta (1976 b) soutient, suite à ses expériences de dégradation du glucose dans un réacteur continu, que la concentration initiale du substrat appliquée à un réacteur lors de la phase de croissance préliminaire du biofilm influence la vitesse de consommation du substrat et par conséquent la vitesse de croissance du biofilm.

Tableau V.2. Comparaison des poids secs de biofilm récupéré, des vitesses de dégradation maximales et des seuils d'inhibition totale correspondants pour différentes charges de croisière.

Charge de croisière ($\text{kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$)	Poids secs à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ (g)	r_{vmax} ($\text{kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$)	Seuil d'inhibition totale ($\text{kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$)
4,8	120,3	3,5	-
1,6	38,1	3,4	11,5
6,2	83,0	3,0	16,4

Que s'est-il passé aux fortes charges au niveau de la biomasse? Il semble que celle-ci ait été inhibée

par une charge de $11,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ correspondant à une concentration affluente de $9,1 \text{ g m}^{-3}$ dans la phase gazeuse et à une concentration à saturation dans la phase liquide de $1,8 \text{ g l}^{-1}$. Or, Agathos *et al.* (1997) n'ont décelé aucune inhibition par la MEK en réacteur batch à une concentration en MEK égale à 9 g l^{-1} . On constate là aussi que la dégradation s'accompagne d'une acidification de l'effluent liquide ; de plus la perte des performances s'accompagne d'une augmentation du pH. Que cette inhibition soit due à l'acidification du biofilm semble tout à fait plausible. De plus, l'arrêt d'activité serait provoqué par des charges d'autant plus faibles que le biofilm est moins volumineux, donc que la charge initiale est faible.

Enfin pour confirmer notre hypothèse concernant l'effet de la charge de croisière sur le comportement du biofilm aux charges élevées, nous avons effectué une variation de charges au 39^{ème} jour correspondant au 6^{ème} jour d'un cycle de 8 jours, mais avec une charge de croisière de $6,2 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ qui a été imposée au réacteur dès le début du cycle de renouvellement du biofilm. Un nombre total de six charges a été appliqué dans l'ordre suivant: 6,2, 1,6, 8,4, 9,8, 12,5, $16,4 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ et une durée de deux heures a été observée avant chaque changement de charge. La vitesse volumique maximale de dégradation est moins grande que lors des deux expériences précédentes (Figure.V.10 c) et équivaut à $3,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Cependant, l'arrêt de l'activité biologique survient quand la charge appliquée est de $16,4 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ correspondant à des concentrations effluentes de $12,5 \text{ g m}^{-3}$ et $2,5 \text{ g l}^{-1}$ en phase gazeuse et liquide respectivement. Le seuil d'inhibition est donc supérieur à celui de l'expérience précédente. Ceci est à mettre au compte de la quantité de biofilm qui, prélevé en fin d'expérience, est de 83 g en poids sec (voir Tableau V.2). Ce biofilm de poids supérieur à celui de l'expérience précédente a pu "encaisser" des charges allant jusqu'à $16,4 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$, alors que le biofilm précédent n'a pu être actif au-delà de $11,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Pourquoi a-t-on observé un poids sec de biomasse qui ne représente que les 2/3 de celui obtenu lors de la première expérience, alors que la charge de croisière est supérieure de 30 % ? L'explication pourrait être liée au changement de la composition du milieu d'alimentation du fait que la concentration en sulfate de magnésium a été réduite par un facteur de quatre, c'est-à-dire de $0,5 \text{ g l}^{-1}$ à $0,02 \text{ g l}^{-1}$ afin de pallier à un problème de bouchage de l'orifice du cône d'atomisation.

V.3. COMPARAISON DES PERFORMANCES DU REACTEUR AVEC CELLES RAPPORTEES PAR LA LITTERATURE

Le peu de données fournies par la littérature sur la dégradation de la MEK en réacteur à phase

gazeuse nous indique que la vitesse maximale de dégradation atteinte par le réacteur DTB est loin d'être négligeable (Tableau V.3). En effet, la surface spécifique du support dans le cas du réacteur DTB-MEK est de 6 à 40 fois inférieure à celles présentées par les biofiltres et les lits bactériens. D'après Deshusses et Hamer (1993), Deshusses *et al.* (1993, 1995 a et 1995 b) et Kirchner *et al.* (1987), les performances de traitement de la MEK par un biofiltre et un lit bactérien dépendraient plus du temps de séjour du gaz dans le réacteur et donc du transfert du COV que de la biologie. Cette constatation renforce encore l'idée qu'un meilleur contrôle des conditions environnantes régnant au sein du biofilm du réacteur DTB permettra aux micro-organismes d'exprimer leur activité maximale.

VI. EFFET DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE

L'étude de l'optimisation du réacteur requiert l'identification du ou des paramètres limitant la vitesse de dégradation. Selon Deshusses *et al.* (1996), la résistance au transfert gazeux à l'interface gaz-liquide peut généralement être négligée et les limitations potentielles au sein du biofilm sont soit de nature diffusionnelle ou biologique. Il est bien connu que la diffusion de l'oxygène à l'intérieur d'un biofilm est parfois limitante à cause de sa faible solubilité (Kirchner *et al.*, 1996). Afin d'identifier une limitation éventuelle en oxygène, diverses charges en MEK ont été appliquées en enrichissant la phase gazeuse en oxygène. Cette expérience a eu lieu au 397^{ème} jour de fonctionnement du réacteur. Le pourcentage de colonisation de celui-ci était de 70 %. Cependant le biofilm était fortement plissé et comportait des tâches noires au niveau des tronçons présageant d'une chute imminente. Celle-ci a, en effet, eu lieu le lendemain. Le réacteur a été alimenté en air enrichi en oxygène concentré à 77 %. Une charge initiale de $1,6 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ a été appliquée en présence d'air non enrichi, puis les charges suivantes ont été appliquées au sein d'un gaz enrichi en oxygène: 1,6, 6,8, 9,8, 16,4 et $1,6 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Les résultats repris à la Figure V.11 montrent l'apport positif de l'oxygène à une charge de $1,6 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ de MEK. En effet, l'efficacité d'élimination passe de 36 % à 63 %. Aux charges suivantes, la dégradation atteint un maximum de $2,1 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Même si des bilans n'ont pas été effectués dans les conditions d'air ambiant pour une comparaison directe avec les conditions d'enrichissement en oxygène, on ne peut toutefois pas considérer que le réacteur a réagi favorablement à un apport accru en oxygène aux charges élevées. Aux faibles concentrations en MEK, la diffusion de l'oxygène aurait pu être améliorée grâce à une légère surpression associée à l'air industriel. Aux charges élevées, comprises entre 6,8 et $16,4 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ le système semble limité par la vitesse de la réaction biologique et/ou la diffusion de la MEK au sein du biofilm. Des

Tableau V.3. Comparaison des performances du réacteur DTB-MEK avec d'autres types de bioréacteurs.

Auteurs	Type de bioréacteur et de support	Vitesse volumique maximale de dégradation ($r_{v,max}$) en $kg\ m^{-3}\ j^{-1}$	Rendement d'élimination
Deshusses <i>et al.</i> (1993)	Biofiltre, compost	1,2	100 %
Deshusses <i>et al.</i> (1995)	Biofiltre, compost et sphères en polystyrène	2,88	100 %
Kirchner <i>et al.</i> (1987)	Lit bactérien, charbon actif	3,12	67 %
Réacteur DTB-MEK	Tubulaire essentiellement à phase gazeuse, verre Pyrex	3,0 à 4,8	25 à 50 %

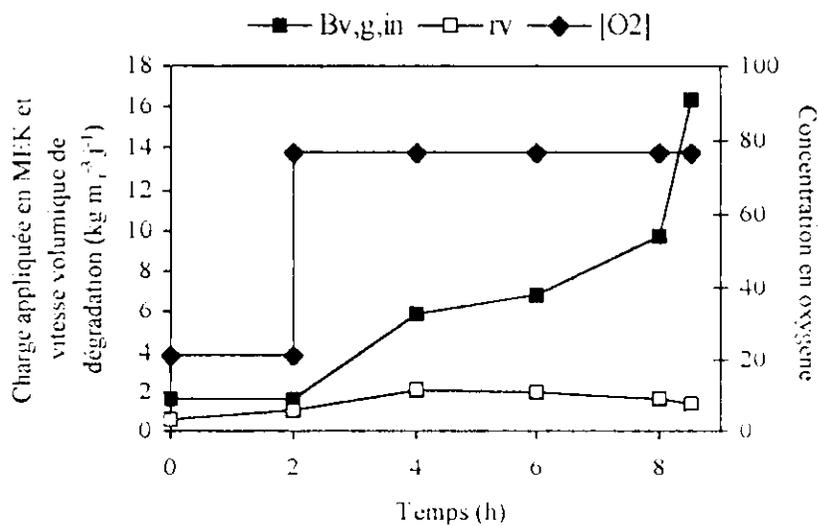


Figure V.11. Effet de la concentration en oxygène dans le gaz affiluent sur les performances de dégradation du réacteur

problèmes de diffusion de l'oxygène au sein du biofilm auraient été soupçonnés si l'apport accru de ce dernier avait amélioré la capacité de dégradation par rapport aux performances obtenues antérieurement dans des conditions semblables.

VII. EFFET DU DEBIT GAZEUX

Du point de vue du génie des procédés, la vitesse superficielle du gaz a un effet considérable sur le système car elle détermine le temps de séjour moyen du substrat au sein du réacteur. Afin de vérifier cette influence, des expériences de dégradation du polluant ont été réalisées et des courbes de performance ont été établies pour des débits gazeux de 500 l h^{-1} et 1000 l h^{-1} , pour diverses charges de MEK comprises entre $1,0$ et $12,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Un temps de stabilisation de 12 heures a été alloué au réacteur lors du passage entre les deux débits gazeux afin de s'assurer du retour du système aux conditions d'équilibre. Les autres conditions de gestion du réacteur et notamment le débit liquide sont restés inchangés.

La Figure V.12 rapporte les résultats relatifs à la capacité d'élimination du substrat en fonction de la charge appliquée pour les deux débits gazeux utilisés. On constate l'effet favorable d'une diminution du débit gazeux sur l'activité biologique. La Figure montre également que la charge volumique critique, indiquant un début d'inhibition de l'activité de dégradation est comprise entre $9,5$ et $10,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ à un débit de 1000 l h^{-1} , tandis qu'au débit de 500 l h^{-1} , aucune inhibition n'est observée dans la gamme des charges testées. La Figure V.13 montre que les rendements de conversion du substrat sont supérieurs au plus faible débit mais seulement à des charges inférieures à environ $8,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Les deux courbes de rendement de conversion se rapprochent à une charge de $10,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. La réduction de l'efficacité de dégradation avec l'accroissement de la charge en MEK a été observée aux deux débits gazeux. A 500 l h^{-1} , des rendements de 93 % et 86 % ont été enregistrés pour des concentrations gazeuses de MEK de $1,7$ et $3,0 \text{ g m}^{-3}$ correspondant à des charges respectives de $1,1$ et $2,2 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$, tandis qu'à 1000 l h^{-1} , des rendements de conversion de 70 % et 63 % ont été obtenus pour des concentrations gazeuses de MEK de $0,8$ et $1,5 \text{ g m}^{-3}$ correspondant à $1,1$ et $2,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ respectivement. Ces résultats mettent en exergue l'effet favorable de l'accroissement du temps de séjour moyen du gaz dans le réacteur. L'effet combiné d'une augmentation de ce dernier de 68 à 136 secondes et du doublement simultané de la concentration de la MEK à l'entrée du réacteur se traduit par une amélioration moyenne de la capacité de dégradation d'environ 20 %. La vitesse maximale de dégradation obtenue

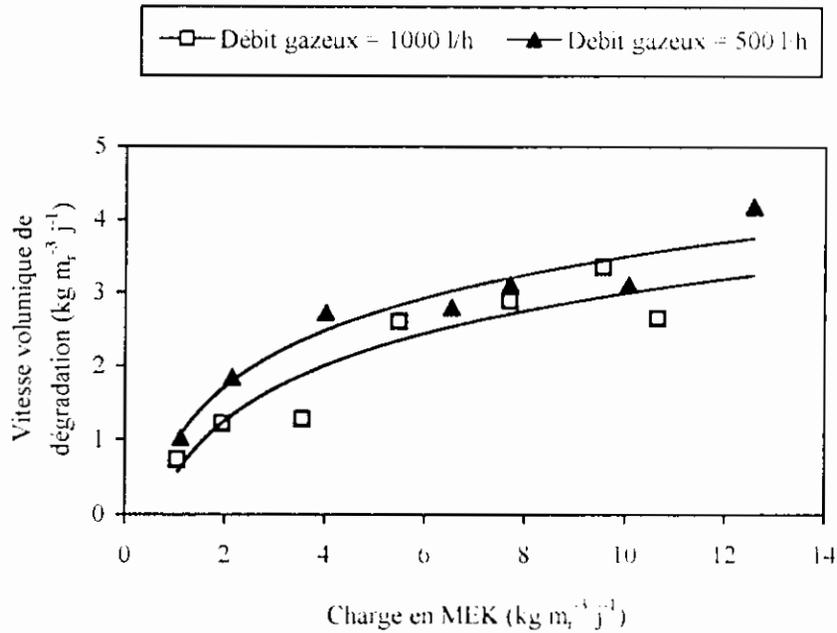


Figure V.12. Evolution de la vitesse volumique de consommation de la MEK en fonction de la charge appliquée pour deux débits gazeux différents (1000 l h^{-1} et 500 l h^{-1})

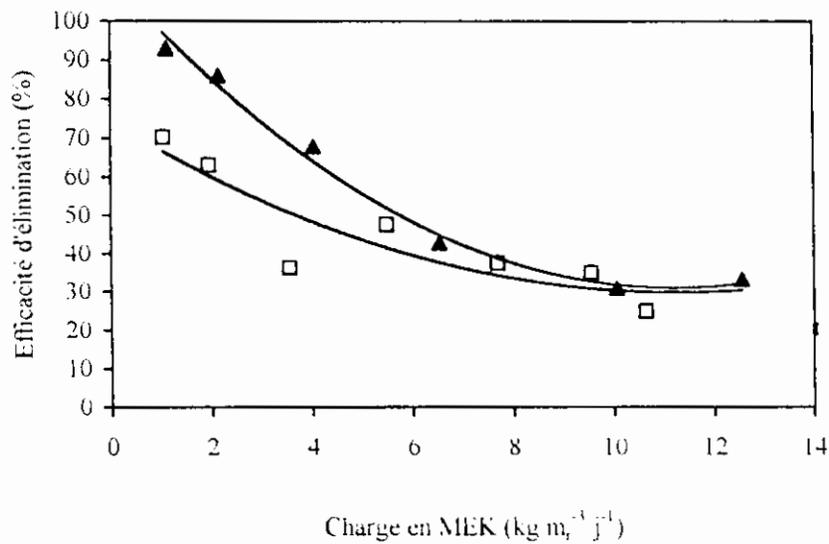


Figure V.13. Evolution du taux de conversion de la MEK en fonction de la charge appliquée pour deux débits gazeux différents (1000 l h^{-1} et 500 l h^{-1})

expérimentalement au débit de 500 l h^{-1} et qui est de $4,2 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ ne reflète pas forcément les capacités maximales du réacteur, mais en tout état de cause, elle est de l'ordre de 25 % supérieure à la vitesse maximale obtenue à 1000 l h^{-1} , à savoir $3,4 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$.

La Figure V.14 permet de suivre la variation de la concentration effluente en MEK en fonction de la concentration affluente au sein de la phase gazeuse. Une réduction significative de la concentration à la sortie du réacteur est obtenue au débit de 500 l h^{-1} correspondant à un débit spécifique de $26,3 \text{ m}^3 \text{ m}_r^{-3} \text{ h}^{-1}$. A ce débit, la percée du solvant est enregistrée à une concentration affluente de 3 g m^{-3} , tandis qu'au débit de 1000 l h^{-1} , correspondant à un débit spécifique de $52,6 \text{ m}^3 \text{ m}_r^{-3} \text{ h}^{-1}$, le taux de conversion le plus élevé a été obtenu à une concentration affluente de $1,1 \text{ g m}^{-3}$ et vaut 70 % environ. Notons, à des fins de comparaison, que les valeurs de percée du même solvant obtenues par Deshusses (1994) dans un biofiltre sont de $0,65$ et $2,00 \text{ g m}^{-3}$ pour des débits gazeux respectifs de 400 et 200 l h^{-1} correspondant à des débits spécifiques de 88 et $44 \text{ m}^3 \text{ m}_r^{-3} \text{ h}^{-1}$ respectivement.

VIII. EFFET DU DEBIT LIQUIDE

Le débit liquide peut non seulement assurer les conditions optimales de la réaction biologique, il peut aussi influencer le transfert de masse du substrat de la phase gazeuse au biofilm ainsi que la formation et l'épaisseur de ce dernier (Diks et Ottengraf, 1991). Il joue donc un effet majeur sur les performances du système.

L'influence du débit liquide sur la vitesse volumique de dégradation a donc été étudiée pour des charges de polluant comprises entre $2,2$ et $15,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. Les débits liquides testés sont de $0,15$ et $0,90 \text{ l h}^{-1}$. Le débit gazeux utilisé est de 1000 l h^{-1} . On constate, d'après la Figure V.15, l'effet favorable de la diminution du débit liquide, en particulier pour les charges en MEK supérieures à environ $2,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. L'amélioration des performances du réacteur est plus significative aux charges supérieures à $4 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. L'augmentation moyenne de la capacité d'élimination est de l'ordre de $0,8 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ dans la gamme des charges testées. Les rendements maximaux qui ont été atteints expérimentalement dans ces conditions sont de 100 % et 98 % pour une charge de $1,4 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ aux débits liquides de $0,15 \text{ l h}^{-1}$ et $0,9 \text{ l h}^{-1}$ respectivement. L'effet favorable de la diminution du débit liquide peut être attribué au meilleur transfert du substrat à travers la phase liquide dû à l'existence d'un film liquide plus fin. Cependant, les performances obtenues au débit

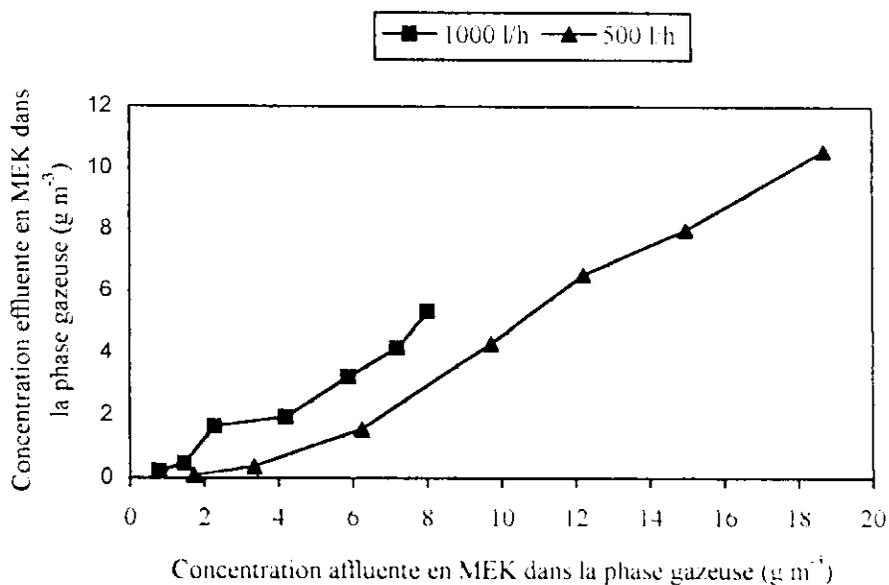


Figure V.14. Evolution de la concentration effluente en MEK dans la phase gazeuse en fonction de la concentration affluente pour deux débits gazeux différents (1000 l h^{-1} et 500 l h^{-1})

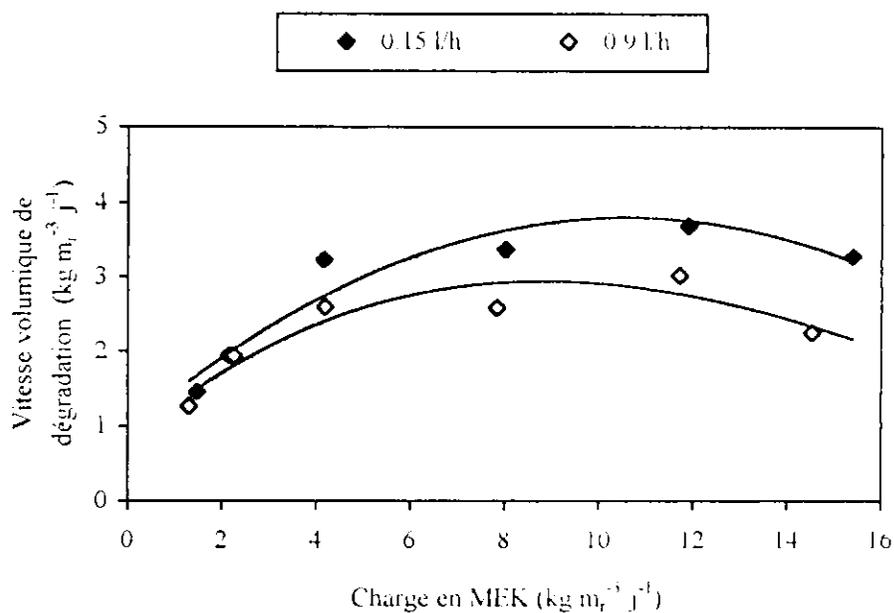


Figure V.15. Evolution de la vitesse volumique de consommation de la MEK en fonction de la charge appliquée pour deux débits liquides différents ($0,15 \text{ l h}^{-1}$ et $0,9 \text{ l h}^{-1}$) et pour un débit gazeux de 1000 l h^{-1}

liquide de $0,15 \text{ l h}^{-1}$ sont très proches de celles obtenues avec un débit liquide de $0,5 \text{ l h}^{-1}$, utilisé dans des conditions "standard".

Les Figures V.16 et V.17 illustrent la relation entre la concentration effluente du solvant et la concentration affluente, dans les phases gazeuse et liquide respectivement. L'allure de la concentration en MEK à la sortie du réacteur est identique pour les deux débits liquides. Les concentrations effluentes sont pratiquement les mêmes dans la phase gazeuse mais s'écartent sensiblement dans la phase liquide.

La charge critique de polluant indiquant un début d'inhibition de la biomasse ne semble pas différente aux deux débits liquides bien qu'une diminution de l'épaisseur du biofilm a été observée suite à l'effet de cisaillement plus important associé au débit liquide de $0,9 \text{ l h}^{-1}$.

IX. DISCUSSION

La discussion qui va suivre touchera aux quatre volets suivants :

- L'étude des performances du réacteur en fonction du cycle du biofilm ;
- L'influence de l'épaisseur du biofilm sur les performances du réacteur ;
- Le comportement du biofilm face à des fluctuations de charge ;
- L'effet du pH et de la concentration en oxygène.

IX.1. INFLUENCE DU CYCLE DE DETACHEMENT-RENOUVELLEMENT DU BIOFILM

La compréhension de la dynamique de croissance du biofilm n'a pu être entamée que par le biais du suivi de deux cycles de détachement-renouvellement de la biomasse. Ceux-ci ont montré des profils similaires tant au niveau de la capacité de dégradation, de la progression de la colonisation qu'au niveau du pH. Etant donné que les films biologiques ont des communautés dynamiques dont le métabolisme et la composition biotique sont déterminés par plusieurs conditions environnantes, on ne peut espérer reproduire parfaitement ces conditions à chaque cycle. Pour savoir si les performances sont liées à la qualité de la biomasse ou à la surface colonisée et/ou à l'épaisseur du biofilm, on a tenté d'interpréter les résultats obtenus lors du suivi de ces deux cycles.

On a bien constaté lors de ces suivis réalisés à six mois d'intervalle, que les performances

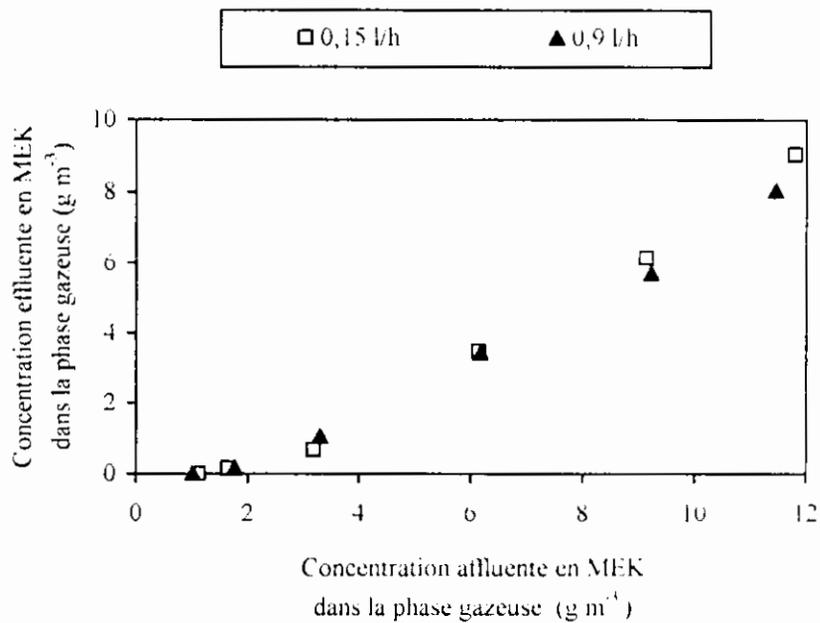


Figure V.16. Evolution de la concentration effluente en MEK dans la phase gazeuse en fonction de la concentration affluente pour deux débits liquides différents ($0,15 \text{ l h}^{-1}$ et $0,9 \text{ l h}^{-1}$)

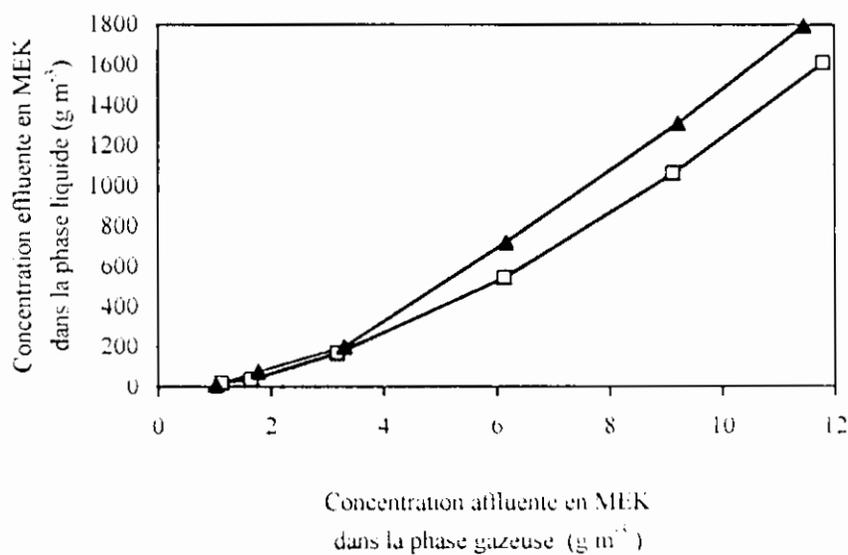


Figure V.17. Evolution de la concentration effluente en MEK dans la phase liquide en fonction de la concentration affluente pour deux débits liquides différents ($0,15 \text{ l h}^{-1}$ et $0,9 \text{ l h}^{-1}$)

maximales sont atteintes au jour 3 malgré que le pourcentage de colonisation soit inférieur à 40 %. Il serait erroné de chercher un lien entre la surface colonisée et les performances du réacteur, car celles-ci sont beaucoup plus fonction de l'épaisseur du biofilm. En effet, au jour 3, le biofilm pourrait être si fin qu'il pourrait coloniser 100 % de la surface du réacteur alors que l'on ne le voit à l'œil nu que sur 30 à 40 % de cette surface. La diminution de la capacité de dégradation après le jour 3 serait due à des limitations imposées au consortium dans le biofilm et qui auraient rompu son métabolisme d'une certaine manière. Il est possible que le biofilm, ayant atteint une épaisseur "critique" souffre d'une carence en oxygène. La phase d'ajustement aux nouvelles conditions environnementales affecterait de la sorte les performances du réacteur, les produits métaboliques largués par les bactéries anaérobies pouvant être préjudiciables à l'activité des bactéries aérobies (Hoen et Ray, 1973). L'acidification du biofilm pourrait aussi être à l'origine de cette inhibition.

L'évolution de la colonisation du réacteur telle qu'elle est suivie visuellement et l'épaississement du biofilm n'entraînent pas d'amélioration des performances de dégradation. On doit donc pour expliquer ce phénomène, distinguer deux types de micro-organismes constituant le biofilm :

- des micro-organismes actifs responsables de la dégradation du substrat
- des micro-organismes désactivés qui ne jouent plus aucun rôle dans le processus de dégradation du fait qu'ils pourraient se nourrir des produits métaboliques des bactéries anaérobies.

Les causes de la désactivation sont multiples et peuvent dépendre (Belkhadir *et al.*, 1988; Characklis, 1990):

- de l'accumulation interne dans le biofilm ou dans les micro-organismes même de métabolites inhibiteurs ou d'apparition de conditions acides au sein du biofilm ;
- de la limitation de la diffusion du substrat et des éléments nutritifs au sein du biofilm suite à son épaississement et à l'effet de confinement.

On va essayer de développer ces deux points pour tenter d'aboutir aux causes limitant les performances du biofilm. En effet, on peut supposer que l'acidification est néfaste au développement des bactéries. Les observations du biofilm au microscope nous ont permis de constater que la densité des bactéries est plus faible sur le tronc qui est plus acide. Les conditions acides sont certainement préjudiciables au développement bactérien et pourraient réduire l'activité

du biofilm. L'augmentation ultérieure de la force tampon du milieu d'alimentation a permis de maintenir le pH à la surface du biofilm à une valeur supérieure mais n'a pas pour autant amélioré les performances du réacteur sauf aux charges très élevées. Cependant, aucun métabolite acide (acide acétique, acide formique, etc.) n'a pu être détecté dans de l'effluent liquide. Le pressentiment que l'acidification était due à la libération de protons suite à la consommation d'ammonium comme source d'azote a été confirmée expérimentalement lorsque le sulfate d'ammonium fut remplacé par le nitrate de potassium (voir chapitre VII). Les conditions acides sont, d'une part, responsables de l'inhibition d'une bonne partie de la composante bactérienne, dans les zones où le pH est trop bas pour permettre sa croissance et déclenchent, d'autre part, une prolifération fongique qui devient prédominante dans ces mêmes zones et qui est, fort heureusement, apte à dégrader la MEK mais un peu moins efficacement que la composante bactérienne comme on le verra plus loin.

La vitesse de consommation de la MEK pourrait aussi être limitée par la diffusion du substrat et des éléments nutritifs. La disponibilité de ce derniers au sein du biofilm peut en être fortement amoindrie. En conséquence, la quantité de solution nutritive minimale calculée à partir de la stœchiométrie pourrait être insuffisante dans le cas d'une telle limitation. L'augmentation du débit liquide pourrait pallier cette carence en accroissant l'écoulement dans les canaux au sein du biofilm (De Beer et Stoodley, 1995).

Il est important à ce stade de parler de l'influence de la constante de Henry. Celle-ci exerce une influence déterminante sur la biodégradabilité d'un polluant. Kirchner *et al.* (1989) ont mis en évidence que la difficulté d'élimination d'un composé organique volatil augmente avec sa constante de Henry et tout particulièrement lorsque celle-ci est supérieure à 10^{-3} , ce qui est le cas de la MEK ($H_{\text{adimensionnelle}} = 5 \times 10^{-3}$ à 35 °C). Une telle dépendance entre l'efficacité d'élimination et la constante de Henry tient à la diminution de la concentration à l'interface biofilm-liquide quand cette constante augmente. Cela pourrait expliquer les performances exceptionnelles du réacteur lorsque le méthanol a été utilisé comme substrat. Celui-ci possède une constante de Henry adimensionnelle de $1,88 \times 10^{-4}$ et est donc nettement plus soluble que la MEK.

En tout état de cause, la vitesse volumique maximale de dégradation a augmenté de $1,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ à $3,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ entre le 46^{ème} et le 194^{ème} jour. Cette augmentation pourrait être expliquée par le renouvellement plus rapide du biofilm et l'apparition, constatée visuellement, de filaments fongiques de taille importante. Le flux diffusionnel total de MEK de la phase liquide vers le biofilm

augmenterait avec l'apparition d'un biofilm rugueux et filamenteux (De Beer *et al.*, 1994 b). Selon Characklis (1990), l'hétérogénéité de la surface d'un biofilm augmente la résistance au frottement du liquide et le transfert de masse par advection à l'interface liquide-biofilm.

IX.2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU BIOFILM, DE SA DYNAMIQUE DE CROISSANCE ET D'ORGANISATION

L'objectif de cette section est d'étudier l'évolution des performances de dégradation du biofilm en fonction de son épaisseur et de corrélérer ces données avec les transformations du biofilm. En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur du biofilm, notons que lorsque ce dernier est mince, c'est-à-dire aux jours 1 et 2, le réacteur est en régime cinétique car l'épaisseur du biofilm serait complètement active. La vitesse volumique de dégradation augmente avec la charge appliquée jusqu'à ce que le biofilm atteigne une certaine épaisseur appelée par certains auteurs "épaisseur de film idéale" (Howell et Atkinson, 1976 ; La Motta, 1976 a). Selon le modèle de Hoen et Ray (1973), lorsque cette épaisseur "critique" est atteinte, des produits métaboliques indésirables sont produits et sont soit transférés dans le milieu par diffusion soit consommés par les micro-organismes de la couche superficielle, ce qui aurait pour conséquence de réduire la vitesse d'épuisement du substrat. La lyse des organismes aérobies se retrouvant dans les couches anaérobies constitue également une autre source de nutrition à la masse microbienne survivante. Il s'ensuit une diminution de la densité microbienne. Ce modèle attribue l'existence de l'épaisseur active ou critique à une limitation en oxygène. Dans notre cas, l'expérience d'enrichissement de la phase gazeuse en oxygène n'a pas montré l'existence de ce type de limitation. Une limitation d'ordre biologique plutôt due à l'acidification du biofilm (Figure V.13) est probablement à l'origine de cette limitation des performances du biofilm qui est à peine visible au jour 3. C'est l'apparition de ces conditions acides qui serait à notre sens responsable du ralentissement et de la stabilisation du processus de la dégradation du solvant. Le biofilm formé entre les jours 1 et 3 serait donc majoritairement bactérien si on admet que le temps de génération des champignons est plus long que celui des bactéries. Cependant, les conditions d'acidité maximale observées au jour 3 correspondent au début d'une croissance microbienne majoritairement fongique. Sans cette prolifération fongique, l'activité biologique aurait été vraisemblablement inhibée au regard des pH acides mesurés à la surface du biofilm sur une période d'un cycle (Tableau IV.3). Cette nouvelle phase représente, par analogie au modèle de Hoen et Ray (1973), une phase d'organisation du consortium à un nouvel environnement et les performances se stabilisent alors à un niveau légèrement plus bas que celui enregistré au jour

3 et deviennent indépendantes de l'épaississement de la biomasse. Les couches un peu plus profondes seraient donc actives grâce à la composante fongique notamment (voir plus loin au chapitre VII) contrairement à celles décrites par le modèle de Floen et Ray qui entrent en phase d'anaérobie ne contribuant pas du tout à la dégradation. L'épaisseur critique ne se limiterait plus à une mince couche superficielle mais engloberait une bonne partie de l'épaisseur totale du biofilm suite à la transformation du biofilm bactérien en un biofilm bacterio-fongique accroissant considérablement les taux de diffusion avec la diminution de la population bactérienne (Christensen et Characklis, 1990). L'apparition de conditions anaérobies ne se ferait qu'au-delà de cette épaisseur critique favorisant la lyse cellulaire. Une profondeur de pénétration de 2,1 mm par le substrat a d'ailleurs été proposée par Tomlinson et Snaddon (1966) dans le cas de biofilms fongiques à base de *Géotrichum* essentiellement. La lyse cellulaire et le poids humide relativement élevé de la biomasse atteignant parfois des valeurs de l'ordre de 2 kg voire 2,5 kg contribuent conjointement au détachement massif ou par fragments importants du biofilm.

Après avoir élucidé l'influence de l'épaisseur du biofilm et de l'évolution de la composition de ce dernier sur les performances du réacteur, il est tout aussi important de tenter de comprendre l'influence de la cinétique de croissance du biofilm et du taux d'occupation du support sur l'activité biologique. Belkhadir *et al.* (1988) décrivent la croissance d'un biofilm selon six étapes : 1) phase de latence très brève (5-10 h) correspondant à une fixation réversible de bactéries sur le support ; 2) phase de croissance accélérée (logarithmique) du biofilm correspondant à une accumulation très nette en biomasses fixées qui à la fin de cette phase forment une mince couche uniforme de 50-80 μm ; la capacité du biofilm à épuiser le substrat tend alors vers une valeur limite maximale ; 3) phase de croissance linéaire du biofilm correspondant à une accumulation à taux constant de la biomasse sur le support et caractérisée par un régime permanent de fonctionnement, donc par un ralentissement du processus par rapport à la phase précédente ; les limitations diffusionnelles et les effets d'inhibition dus à l'apparition de couches anaérobies sont les causes de cette phase de ce ralentissement ; 4) phase de ralentissement traduisant un ralentissement lié aux contraintes hydrodynamiques (cisaillement) dont les effets augmentent avec l'épaisseur du biofilm ce qui empêche des accumulations additionnelles ; le système tend alors vers une masse et une épaisseur constantes ; 5) phase de stabilisation caractérisée par des valeurs constantes et maximales de la masse et de l'épaisseur du biofilm et finalement 6) phase de décrochage caractérisée par une perte totale ou sous forme de lambeaux due à la lyse cellulaire dans les couches profondes et à la destruction des cellules responsables de la fixation.

Au regard de l'évolution des performances du réacteur en fonction du temps (Figure V.4) et par similitude à la description qui vient d'être faite, on peut donc situer la transition entre les phases accélérée et linéaire au jour 3. En effet, un biofilm très fin a pu être observé ce jour là sur une zone représentant 32 % de la surface totale du réacteur (Figure V.3). De plus, un régime de fonctionnement quasi-stationnaire par rapport aux performances du réacteur a été atteint au-delà de ce jour malgré l'augmentation du degré de colonisation (estimé visuellement) suggérant que la colonisation ultérieure des parties apparemment dénudées de la paroi du tube au jour 3, soit ne joue aucun rôle dans la dégradation du solvant (Zhang *et al.*, 1995), soit s'accompagne d'une modification de la composition du biofilm et donc d'une réorganisation des communautés microbiennes à des degrés différents selon la hauteur du réacteur et les conditions acides y régnant. La deuxième hypothèse semble plus vraisemblable car au moment où l'acidification gagne la zone du chapeau (Tableau IV.3), l'activité de dégradation se poursuit toujours grâce à une prolifération fongique importante comme en témoigne le développement rapide en épaisseur et en surface du biofilm. Le lavage plus énergique du biofilm par la solution nutritive au niveau du chapeau est à l'origine du meilleur contrôle du pH observé à cette hauteur du réacteur en début de cycle. L'acidification plus poussée du biofilm à ce stade du cycle dans les zones encore dénudées du réacteur est synonyme d'inhibition de l'activité bactérienne. Seule une partie de la surface totale du biofilm semble donc active. Cette partie est supposée située dans le chapeau du réacteur puisque le pH y est proche de 7. De plus, l'activité maximale pourrait être liée à l'existence d'un biofilm très fin dont l'épaisseur est limitée à une couche de biomasse presque invisible au jour 3. Cette partie de biofilm actif serait principalement constituée de bactéries puis une couche à composante fongique prédominante envahirait la surface du tronc et dans une moindre mesure celle du chapeau suite à l'acidification du biofilm. La composante fongique n'étant pas dénuée d'activité dans des conditions acides, elle contribue à l'activité globale du biofilm car la composante bactérienne serait complètement inactive dans de telles conditions. En outre, l'épaississement des couches profondes a une influence déterminante sur le seuil d'inhibition par l'acidité. En d'autres termes, le seuil d'inhibition est d'autant plus élevé que le volume du biofilm est important. Ceci s'explique par le fait que pour une vitesse de dégradation donnée, la concentration en protons au sein du biofilm est d'autant plus faible que celui-ci est volumineux.

L'épaisseur de biofilm actif correspondant aux performances maximales est appelée épaisseur critique (Kornegay et Andrews, 1968 ; Howell et Atkinson, 1976 ; Tomlinson et Snaddon, 1966). L'épaisseur critique est de 65 μ m selon Harremoës (1978) et d'environ 150 μ m selon Hoehn et Ray

(1973). Le biofilm actif formé au début du cycle étant très fin et correspondant à une activité maximale au jour 3 semble donc représenter l'épaisseur critique selon cette définition. Cependant, il serait non pas limité par l'oxygène mais par une acidification poussée. Avec l'apparition de la composante fongique et la mise en évidence de sa contribution à la dégradation du substrat, on peut parler de l'apparition d'un biofilm différent possédant une épaisseur active plus importante et qui ne serait limité par une déficience en oxygène que plus tard durant le cycle au lieu du jour 3.

Il serait intéressant dans l'optique d'une optimisation de la composante biologique d'effectuer des expériences en batch sur des souches isolées de bactéries et de champignons formant le consortium afin de déterminer leurs contributions relatives à la dégradation de la MEK. L'influence du pH sur l'activité de ces souches devrait également être élucidée afin de prévoir la gamme optimale pour leur activité. Ces aspects seront abordés dans le chapitre VII.

IX.3. COMPORTEMENT DU BIOFILM FACE A DES FLUCTUATIONS DE CHARGES

La description et la discussion des phénomènes de fluctuation de charges sont utiles car ils permettent de caractériser le comportement du réacteur dans des conditions opératoires réelles. Ces variations de charge ont permis de mettre en évidence les phénomènes d'absorption et de desorption du substrat. Les trois expériences de variation de charge nous ont aussi permis de conclure que le seuil d'inhibition de la biomasse augmente avec le poids sec de celle-ci mais que la vitesse volumique maximale de dégradation est de l'ordre de $3,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ dans les conditions de gestion standard. On a donc pu établir que les performances maximales du réacteur sont indépendantes de la concentration en MEK quel que soit le poids sec du biofilm. Au-dessus d'une charge critique apparemment variable avec la masse du biofilm, on note une diminution progressive de la réaction biologique. Au-delà de cette charge, l'activité du biofilm semble inhibée, soit par une acidification poussée au sein du biofilm concomitante à la dégradation de la MEK, soit par un empoisonnement de la biomasse exposée à de fortes concentrations en substrat toxique. Cette charge critique n'a pas été la même lors des deux expériences au cours desquelles un arrêt d'activité biologique totale a été observé. Le seuil d'inhibition de la biomasse était supérieur lors de la deuxième expérience et il semble lié à la masse du biofilm. Celle-ci serait à son tour liée à la charge de croisière imposée au réacteur dès le début d'un cycle.

En ce qui concerne la capacité intrinsèque du consortium à dégrader la MEK, il faut rappeler que

nos expériences ont porté sur des charges relativement élevées au vu de la littérature qui rapporte des charges de polluants appliquées qui peuvent être beaucoup plus faibles (Deshusses *et al.*, 1996). Si on se limite à des charges inférieures à $1,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$, l'efficacité de dégradation maximale obtenue a été de 100 % pour une charge appliquée de $1,4 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ à un débit liquide de $0,15 \text{ l h}^{-1}$ et un débit gazeux de 1000 l h^{-1} , ce qui est très encourageant. Les pourcentages de dégradation diminuant avec la charge appliquée indiquent le contact incomplet du substrat gazeux avec la biomasse active, l'apparition de conditions acides, la biodégradabilité incomplète de la MEK et peut-être même l'absence d'une affinité suffisante des micro-organismes pour la MEK. Les deux premières hypothèses sont les plus plausibles. Le temps de séjour du gaz dans le réacteur est de l'ordre de 68 secondes et il est possible que les micro-organismes n'ont pas le temps de dégrader totalement la MEK. En conséquence, faute d'un temps de séjour suffisant, une vitesse de dégradation maximale de $3,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ n'a pu être dépassée pour un débit gazeux de 1000 l h^{-1} . Une valeur maximale de $3,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ a aussi été obtenue par Deshusses *et al.* (1995 b) mais la conversion de MEK était complète dans leur biofiltre. Il faut noter que la surface d'échange spécifique caractérisant ce dernier était de $150 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ alors que dans notre cas elle est seulement de $27 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. De plus, la charge maximale testée par ces chercheurs a été de l'ordre de $8,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ et l'exposition prolongée de leur biofiltre aux charges élevées a été évitée afin de prévenir toute sorte d'inhibition. Dans notre cas, le passage à un temps de séjour de 136 s a permis d'augmenter la vitesse de dégradation à une valeur de $4,2 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ qui n'est pas une valeur maximale. Plusieurs auteurs ont montré que plus le temps de séjour est court, la plus petite est la charge au-dessus de laquelle l'efficacité d'élimination descend en-dessous de 100 % (Kirchner *et al.*, 1987 ; Deshusses et Hamer, 1993 ; Deshusses *et al.*, 1995 b). En outre, les problèmes de diffusion sont, d'une part, la cause d'une moindre dégradation du solvant étant donné le nombre restreint de micro-organismes participant à la réaction biologique et la cause de l'apparition de conditions acides et peut-être d'un empoisonnement défavorables d'autre part. Ces conditions peuvent apparaître plus facilement aux débits gazeux élevés car alors la concentration en substrat et donc sa profondeur de pénétration étant relativement faibles, il s'ensuit une acidité, voire un empoisonnement plus marqués que dans le cas des plus faibles débits gazeux. Ces conditions sont, comme on l'a déjà fait remarquer, liées au volume de biofilm impliqué dans la dégradation du substrat. Par conséquent, un temps de contact insuffisant avec le solvant et des conditions acides pourraient expliquer le profil des courbes de dégradation obtenues. Finalement, le rapport entre les concentrations en MEK dans les phases liquide et gazeuse respectivement est proche de $5 \cdot 10^{-3}$ suggérant que la dégradation est entièrement contrôlée par la réaction biologique.

IX.4. EFFET DU pH ET DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE

La détermination de l'effet du pH sur l'activité de biodégradation et la cinétique de croissance sera traitée au chapitre VII. Sur la base de ces résultats, deux bilans ont été réalisés lors desquels le pH du liquide atomisé a été ajusté à 6,7 à l'aide d'un milieu suffisamment tamponné ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5,34 g l⁻¹, KH_2PO_4 4,08 g l⁻¹) pour pouvoir contrôler le pH. Dans ces conditions, une valeur du pH proche de celle du liquide injecté a pu être maintenue. Une vitesse volumique de dégradation maximale de 4,8 kg m_r⁻³ j⁻¹ a été obtenue pour une charge appliquée de 18 kg m_r⁻³ j⁻¹. Cela correspond au comportement observé avec des systèmes analogues (Weckhuysen *et al.*, 1993). Bien qu'aucune augmentation significative du rendement de conversion n'a pu être obtenue, la valeur de 4,8 kg m_r⁻³ j⁻¹ représente une vitesse de consommation de MEK maximale à de telles charges et est clairement une conséquence de l'optimisation du pH du biofilm.

En outre, un arrêt de l'alimentation en MEK en présence d'un apport de liquide nutritif entre le 246^{ème} et le 250^{ème} jours s'est accompagné d'une absence d'acidification de l'effluent liquide. Cela permet de confirmer que l'acidification du biofilm est due à la dégradation de la MEK.

L'acidité dans le biofilm est une explication à l'abondance des souches *Geotrichum candidum* et *Fusarium oxysporum*. Lors de l'expérience de dégradation du méthanol qui a révélé des performances exceptionnelles du réacteur, on n'avait pas observé de développement fongique (Thalasso, 1993). Parmi les facteurs importants qui influencent l'abondance relative des champignons, on retrouve le rapport C/N et le pH (Tomlinson et Williams, 1975). Ces auteurs rapportent en effet que les rapports C/N élevés favorisent la prolifération des champignons et dans le cas contraire, c'est le développement bactérien qui est favorisé. Le pH acide, quant à lui, favorise le développement fongique. Rappelons que le rapport C/N dans les conditions de gestion du réacteur est compris entre 2,9 et 11,6. Les rapports C/N prévalant dans ces expériences ne peuvent donc pas expliquer l'envahissement important du biofilm par les champignons. Cette prolifération ne peut donc trouver une explication que dans l'apparition de conditions acides au sein du biofilm. Selon Characklis (1990), c'est la limitation en oxygène dans les couches profondes du biofilm qui peut déclencher la croissance de filaments. On se rend donc bien compte de la multitude de facteurs pouvant provoquer une prolifération fongique.

On a passé en revue les causes d'une répartition différente des bactéries et des champignons entre

les parties supérieure et inférieure du réacteur. La prépondérance de la composante bactérienne au niveau du chapeau serait liée partiellement ou totalement aux causes suivantes :

- L'existence d'un pH plus favorable au développement bactérien sur le chapeau que sur le tronc ;
- Les champignons peuvent se développer plus facilement que les bactéries dans des conditions moins humides, c'est-à-dire, là où l'activité de l'eau est plus faible et pourraient de ce fait se développer plus sur le tronc où seule la présence du brouillard humidifierait le biofilm ;
- La biomasse se trouvant sur le chapeau est aussi la première à se "servir" des éléments nutritifs qui lui parviennent sous forme de jet et serait de ce fait le siège d'un développement bactérien plus important. Quant à la MEK, la forte agitation régnant au sommet du réacteur permet d'exclure toute inhomogénéité de la phase gazeuse et donc la présence d'un gradient de concentration de la MEK sur la hauteur du réacteur qui pourrait expliquer la prédominance de la composante bactérienne en question.

L'expérience d'enrichissement du gaz affluent en oxygène n'a pas permis d'identifier une limitation due à la diffusion gazeuse au sein du biofilm sauf à une charge de $1,6 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. A cette charge, l'efficacité de dégradation a en effet augmenté de 75 % à cause probablement d'une légère surpression du gaz affluent. L'absence de limitation en oxygène aux charges élevées n'exclue pas l'existence de problèmes de transfert de la MEK de la phase gazeuse à la phase liquide aux faibles charges comme en témoigne la variation du rapport des concentrations correspondantes de la MEK (Tableau V.4). On remarque un rapport de concentrations de l'ordre de deux à quatre fois plus élevé à une charge de $1,6 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ qu'aux charges plus élevées.

Tableau V.4. Variation du rapport des concentrations effluentes en MEK en phase gazeuse et liquide en fonction de la charge appliquée et de la concentration en oxygène dans le gaz affluent

Charge appliquée ($\text{kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$)	Concentration en oxygène (%)	[MEK] effluent gazeux $\times 10^3$ / [MEK] effluent liquide
1,6	21	8,1
1,6	77	13,8
5,9	77	3,5
6,8	77	3,6
9,8	77	3,8
16,4	77	3,7

X. CONCLUSIONS

Le biofilm présente un cycle de détachement-renouvellement d'environ six à neuf jours avec une recolonisation rapide (deux à trois jours) et une décolonisation qui peut se faire soit d'un seul tenant soit par fragments en un ou deux jours. Une fois formé, le biofilm présente une épaisseur importante et croissante surtout au niveau du tronc du réacteur où il est très fongique. Les performances maximales ne correspondent pas à la colonisation maximale. En effet, elles sont maximales lorsque le biofilm semble encore mince et que la colonisation est encore partielle. Des problèmes de diffusion pourraient exister lorsqu'une épaisseur critique du biofilm est atteinte entravant ainsi l'approvisionnement en substrats (O_2 , MEK, éléments nutritifs...) des couches profondes qui pourraient entrer en phase anaérobie. D'un autre côté, des problèmes d'ordre biologique affecteraient négativement l'activité du biofilm. En effet, l'analyse d'un cycle de détachement-renouvellement du biofilm a permis d'enregistrer une baisse d'activité dès que le pH de l'effluent liquide diminue en dessous de 6,5 et un début de reprise de cette activité semble coïncider avec un retour du pH à cette même valeur. Ce début de reprise d'activité biologique ne s'est cependant pas poursuivi car le détachement du biofilm est survenu le lendemain.

Lors du deuxième suivi de ce cycle, les mêmes profils d'efficacité de dégradation, de pH et de colonisation ont été obtenus. Cependant le rendement de conversion maximal atteint est de 55 %, traduisant une adaptation avec le temps de la biomasse au substrat. Diks *et al.* (1994) notent que le renouvellement de la biomasse peut avoir comme conséquence une évolution de celle-ci vers une activité plus élevée. Par ailleurs, l'acidification de l'effluent liquide est liée à la dégradation. L'acidification maximale coïncide avec une activité biologique maximale. Ceci n'est toutefois pas en contradiction avec l'hypothèse que l'acidification affecte négativement la cinétique de dégradation. La diminution d'activité qui en résulte entraîne l'atténuation de cette acidification. Le retour à des conditions d'acidité modérées (pH = 6,5) stimule de nouveau l'activité biologique et une activité biologique cyclique est ainsi établie au sein de chaque cycle de détachement-renouvellement du biofilm.

Ces résultats renforcent l'idée d'établir l'effet du pH de la solution nutritive sur l'activité biologique ainsi que la capacité de *Geotrichum et Fusarium* et du consortium bactério-fongique à dégrader le MEK à différents pH.

Les trois expériences de variation de charges qui ont été effectuées pour un degré de colonisation de l'ordre de 80 % nous ont fourni des informations utiles quant au comportement du réacteur DTB-MEK dans des conditions opératoires réelles. Elles permettent également de mieux cerner ses capacités d'élimination de la MEK. Les variations progressives des charges appliquées démontrent que le réacteur s'adapte rapidement à de nouvelles conditions opératoires. D'autre part, une augmentation de la concentration initiale en substrat entraîne un accroissement de la profondeur de pénétration de celui-ci ainsi que de l'épaisseur du biofilm actif (La Motta, 1976 b), repoussant le seuil d'inhibition de la biomasse à des charges plus élevées.

CHAPITRE VI. BIODEGRADATION DE LA MEK :
COMPORTEMENT TRANSITOIRE

I. INTRODUCTION	188
II. EFFET DE L'ASSECHEMENT DU BIOFILM ET DE L'ABSENCE DE BROUILLARD DANS LE REACTEUR	188
II.1. EFFET DE L'ASSECHEMENT DU BIOFILM SUR LES PERFORMANCES DU REACTEUR	
II.2. EFFET DE LA REPRISE DE L'ALIMENTATION EN SOLUTION NUTRITIVE	
III. EFFET D'UN CHOC DE CHARGE	191
IV. COMPORTEMENT DYNAMIQUE	193
V. DISCUSSION-CONCLUSION	195

CHAPITRE VI. BIODEGRADATION DE LA MEK : COMPORTEMENT TRANSITOIRE

I. INTRODUCTION

Très peu de données existent dans la littérature à propos du comportement transitoire des biofiltres et des biolaveurs. La connaissance de la réaction de tels systèmes à des perturbations extérieures ou à des changements dans les conditions opératoires est pourtant d'un grand intérêt. Ce chapitre a pour but de décrire le comportement transitoire du réacteur DTB lors de situations typiques représentatives de conditions opératoires réelles, à savoir : une phase d'assèchement du biofilm, un choc de charge, des variations simultanées de charges et de débits gazeux

II. EFFET DE L'ASSECHEMENT DU BIOFILM ET DE L'ABSENCE DE BROUILLARD DANS LE REACTEUR

II.1. EFFET DE L'ASSECHEMENT DU BIOFILM SUR LES PERFORMANCES DU REACTEUR

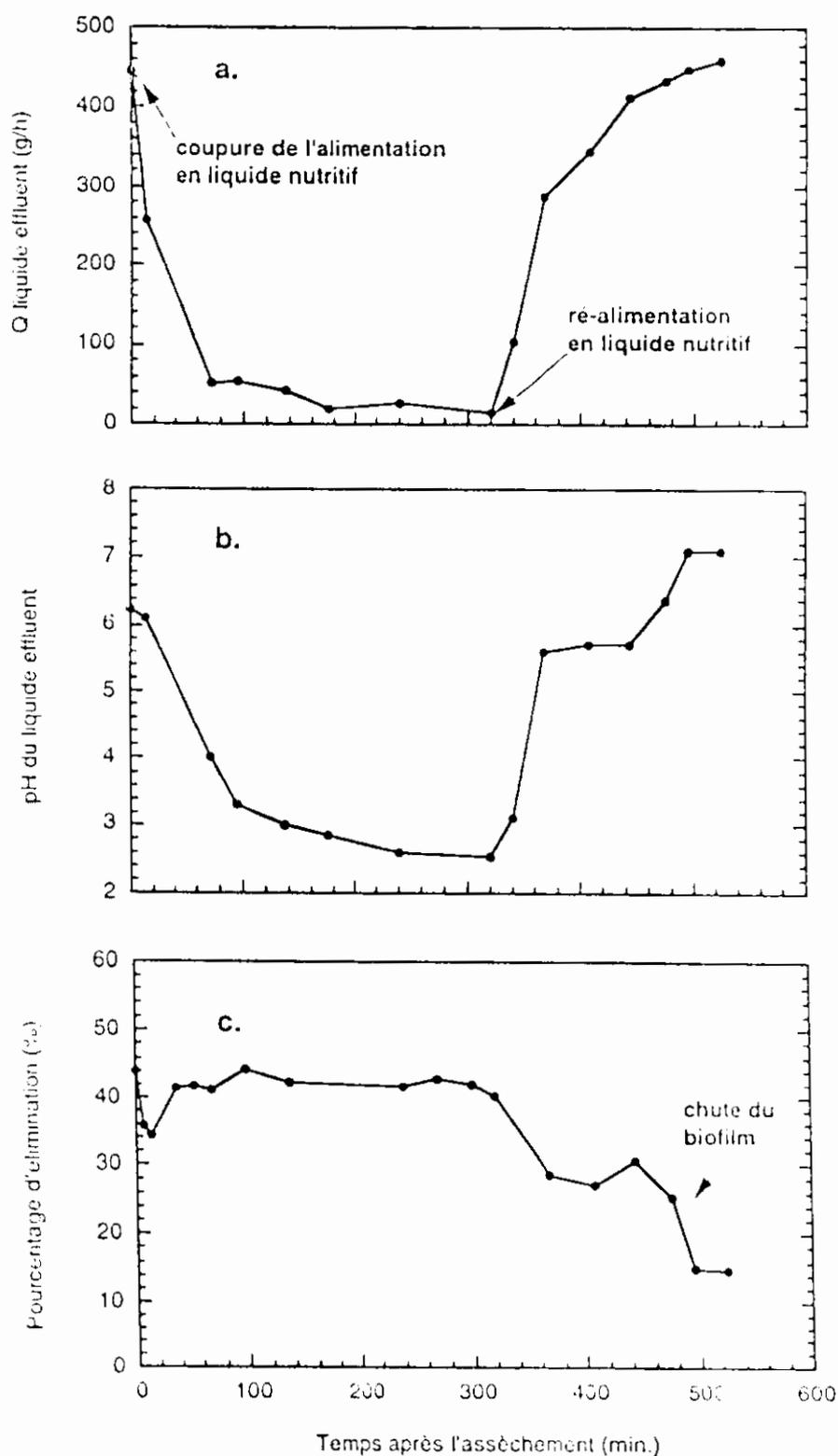
L'humidification du biofilm dans les lits bactériens pourrait affecter la vitesse de dégradation (De Heyder *et al.*, 1994). Pour déterminer les effets négatifs (résistance au transfert de matière) ou positifs (lavage du biofilm, régulation du pH, apport en nutriments) probables du liquide sur les performances du réacteur, l'atomisation du milieu nutritif a été temporairement arrêtée tandis que le débit gazeux et la charge affluente en MEK ($5,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$) ont été maintenus constants. La reprise de l'alimentation en liquide a eu lieu au terme de cette période d'assèchement. Cette expérience a été réalisée pendant le quatrième jour d'un cycle de six jours, le pourcentage de colonisation du réacteur étant de 80 %. Le biofilm a été desséché pendant une période de cinq heures. Des bilans de masse ont été effectués avant et pendant cette période d'assèchement. Le biofilm étant imprégné de liquide, on suppose qu'il dispose d'une réserve suffisante d'éléments nutritifs pour la durée d'expérimentation, une déficience en ces éléments pouvant entraîner une réduction de la croissance et/ou de la dégradation (Posten et Cooney, 1993). Thalasso (1993) avait évalué ce temps d'autonomie à sept heures lors de ses expériences d'assèchement du biofilm lorsque le réacteur était doté d'un support en mousse. L'absence de liquide signifie aussi que les produits de dégradation ne sont pas lavés et que le biofilm n'est plus alimenté en tampon frais. Par conséquent le pH du biofilm ne peut être régulé. De plus, l'humidification du biofilm et l'apport des éléments nécessaires à la croissance des micro-organismes ne sont pas assurés. Ces éléments doivent être pris en considération lors de l'évaluation de l'effet de l'assèchement sur les performances.

Les Figures VI.1.a, b et c reprennent l'évolution du débit de l'effluent liquide, du pH et du pourcentage d'élimination en fonction du temps d'assèchement, débutant au temps $t = 0$. Le débit de l'effluent liquide provenant du biofilm chute brusquement sans pour autant s'annuler et atteint une valeur minimale de l'ordre de 20 ml h^{-1} au terme de cinq heures d'assèchement. On constate qu'en début de période d'assèchement, la limitation de la présence de liquide a un effet négatif sur la capacité de dégradation. Cette restriction de l'apport de liquide étant favorable au transfert gazeux, la baisse de performance peut être interprétée comme étant provoquée par la limitation de l'apport en liquide. Néanmoins, une fois adapté aux nouvelles conditions environnantes, après environ 40 minutes, le biofilm a retrouvé sa performance initiale ($r_v = 2,3 \text{ kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$) et l'a maintenue pendant toute la durée d'assèchement (Figure VI.1.c). Une augmentation des performances aurait pu être attribuée à une limitation due au transfert de MEK ou d'oxygène dans la phase liquide. Or ces performances sont restées constantes et on en déduit que le transfert gazeux dans la phase liquide constituant le brouillard n'est pas limitant, du moins à la charge considérée.

Durant la période d'assèchement, de l'effluent liquide a été récolté et son pH mesuré. L'évolution du pH est illustrée à la Figure VI.1.b. Après l'arrêt de l'atomisation de liquide, le pH de l'effluent liquide suit le même profil que celui du débit liquide et atteint une valeur de 2,6. Ce pH est de l'ordre du pH minimum qui peut être mesuré à la surface du biofilm lorsque le débit est de $0,5 \text{ l h}^{-1}$ ($\text{pH}_{\text{min.}} = 2,5$). Aucun métabolite acide spécifique n'a été décelé dans le liquide ou dans le biofilm. Cela implique que l'acidification est liée à l'accumulation d'un acide minéral puisque les pK_a des acides organiques sont trop élevés pour permettre une baisse du pH à une valeur de 2,5. L'acide acétique, un métabolite potentiel mis en évidence par les voies métaboliques possibles de la dégradation de l'acétone (Taylor *et al.*, 1980) et des n-alcanes (Rittman *et al.*, 1994) n'a pas été détecté dans les échantillons. Un mécanisme de production de protons associé à l'utilisation de l'ammonium au cours de la métabolisation de la MEK est mis en évidence plus loin dans une série d'expériences finales. Une fois l'alimentation de liquide rétablie, l'effluent retrouve après environ 50 minutes, donc assez rapidement, son pH de départ. Il continue d'augmenter au delà de cette valeur à cause, dans un premier temps, de la baisse d'activité biologique et ensuite à cause du détachement de l'entièreté du biofilm.

II.2. EFFET DE LA REPRISE DE L'ALIMENTATION EN SOLUTION NUTRITIVE

La reprise de l'alimentation en solution nutritive s'est accompagnée d'une baisse progressive de la



Figures VI.1 a, b, c. Expérience d'assèchement du biofilm au 288^{ème} jour après l'inoculation du réacteur : évolution du débit de liquide effluent, de son pH et du pourcentage d'élimination de la MEK pour une charge en MEK appliquée de $5,5 \text{ kg m}_i^{-3} \text{ j}^{-1}$. Le débit gazeux est de 1000 l h^{-1} .

dégradation (Figure VI.1.c). Deux heures et demi après cette reprise, l'efficacité de dégradation descend jusqu'à 25 %. Cette diminution est probablement due à une perturbation du transfert causée par la présence de liquide. La chute subséquente du biofilm n'a pas permis de suivre l'évolution de cette efficacité et de connaître le temps nécessaire pour le retour aux performances de départ. Le temps nécessaire pour rétablir l'équilibre est évidemment plus long que lorsque l'atomisation du liquide a été interrompue. En effet, la période écoulée avant la chute du biofilm sans que celui-ci ne retrouve son activité initiale est de deux heures et demi alors que le rétablissement de l'activité initiale après le début de l'assèchement n'a nécessité que 40 minutes environ. Cependant, après la chute du biofilm, on constate qu'une activité résiduelle non négligeable ($Y_{cl} = 15\%$) persiste alors qu'aucun biofilm n'apparaît à l'œil nu sur la surface du verre. La surface restant colonisée ne représente en effet que 3 % environ de la surface de la paroi du réacteur.

III. L'EFFET D'UN CHOC DE CHARGE

Une expérience de choc de charge a été réalisée pour étudier le comportement transitoire du réacteur face à une augmentation exceptionnelle de la concentration du polluant telle qu'elle pourrait avoir lieu suite à un dysfonctionnement de procédé, pendant une période prolongée correspondant à un week-end par exemple. Cette expérience a été réalisée à un jour du cycle pendant lequel la surface colonisée par le biofilm était de l'ordre de 80 %. La Figure VI.2 reprend l'évolution de la vitesse volumique de dégradation pendant 48 heures d'application d'une charge de $15,8 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ correspondant à une concentration de l'ordre de $3,5 \text{ g l}^{-1}$ dans la phase liquide. Tout au long de cette période, la vitesse volumique de dégradation n'a pu dépasser la valeur de $3,6 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$, obtenue trois heures et demi après le début d'application du choc de charge. Cette vitesse décroît ensuite jusqu'à une valeur de $1,6 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ indiquant un effet d'inhibition de la biomasse qui ne s'est visiblement pas développée pendant ces deux jours. Deshusses *et al.* (1996) ont pu établir qu'un pic de charge de $88 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ appliqué pendant deux minutes a entraîné l'inhibition de la biomasse présente dans un biofiltre.

On remarque, par ailleurs, que le maximum de dégradation est atteint juste après l'application du pic de charge. Cet effet n'est pas seulement dû à la dégradation mais aussi à l'effet solvant de l'eau. L'efficacité de dégradation chute de moitié une demi-heure seulement après le choc de charge

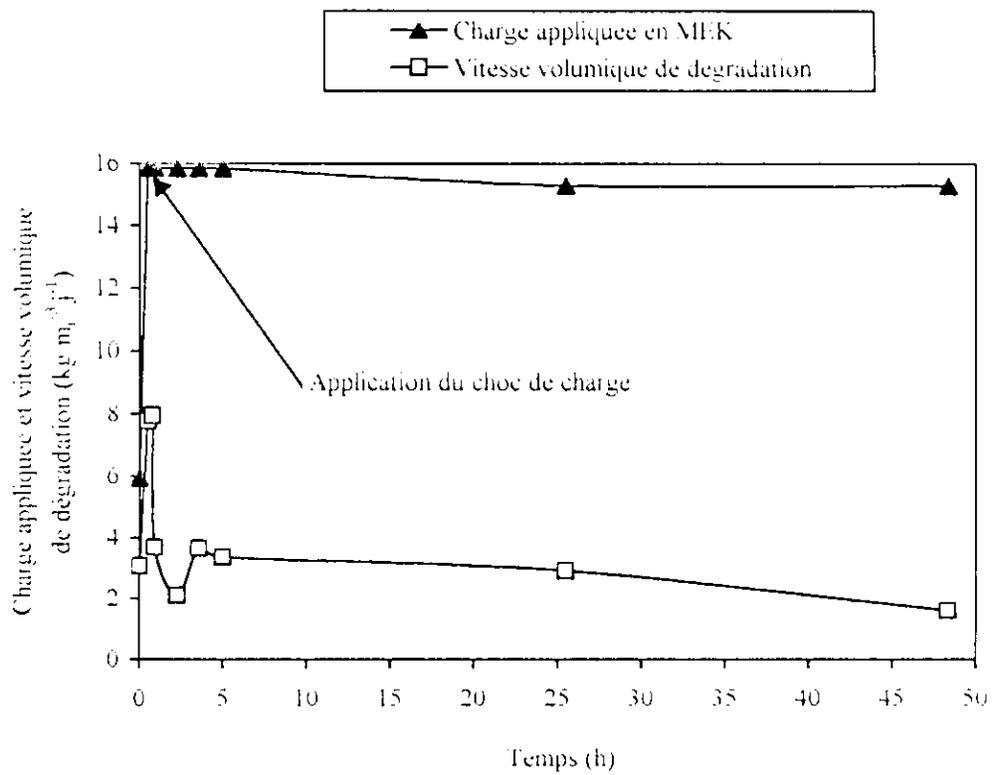


Figure VI.2. Evolution de la vitesse volumique de dégradation lors de l'application d'un choc de charge pendant 48 heures

IV. COMPORTEMENT DYNAMIQUE

Cette section traite du comportement du réacteur lorsqu'il est simultanément soumis à des variations de charges et de débits gazeux. Une expérience de 25 heures a été réalisée au cours de laquelle le débit gazeux et/ou la charge appliquée ont été variées afin d'examiner les conditions de fonctionnement non stationnaire du réacteur tubulaire.

Une période de deux à trois heures est nécessaire pour que le réacteur se stabilise. La Figure VI.3 reprend les résultats de cette expérience selon la séquence indiquée au Tableau VI.1. Après la deuxième variation de charge au temps $t = 5,3$ heures, correspondant à un accroissement de la charge de $2,2$ à $4,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ et à un débit gazeux de 500 l h^{-1} , une période de trois heures s'est écoulée avant que l'équilibre du système soit atteint. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que suite à un accroissement de la charge, une absorption du substrat par le biofilm a lieu car la concentration au sein de ce dernier devient momentanément plus faible que la valeur d'équilibre et donne lieu à une vitesse d'épuisement apparente de $3 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ qui descend à $2,7 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ lorsque le régime stationnaire est atteint. Cependant, une vitesse de dégradation intermédiaire minimale de $2,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ a été observée. Il semble que la biomasse ne retrouve ses pleines capacités qu'après une certaine période d'adaptation.

A l'instant $t = 9,0$ heures, la charge organique a été réduite de $4,0$ à $3,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ tandis que le débit de gaz a été doublé (1000 l h^{-1}). Une diminution de la capacité d'élimination peut être prédite suite à l'effet combiné de l'accroissement du débit gazeux et de la réduction de la concentration affluente en substrat. Dans ce cas, la direction du flux de diffusion est inversé au sein du biofilm. Une désorption en résulte car la concentration de substrat au sein du biofilm devient supérieure à la valeur d'équilibre.

Il est intéressant de noter qu'au débit gazeux de 500 l h^{-1} , les performances du réacteur dans le régime transitoire ont été nettement meilleures qu'à un débit gazeux de 1000 l h^{-1} . L'efficacité d'élimination a, en effet, évolué de 32% à 70% pour une charge appliquée de $1,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ à 1000 l h^{-1} , tandis qu'à 500 l h^{-1} , elle a atteint des valeurs comprises entre 82% à 93% .

Au temps $t = 17,4$ heures, le débit gazeux a été maintenu constant à 500 l h^{-1} , c'est-à-dire à un débit gazeux volumétrique de $26,4 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ tandis qu'une succession de charges a été appliquée. Des

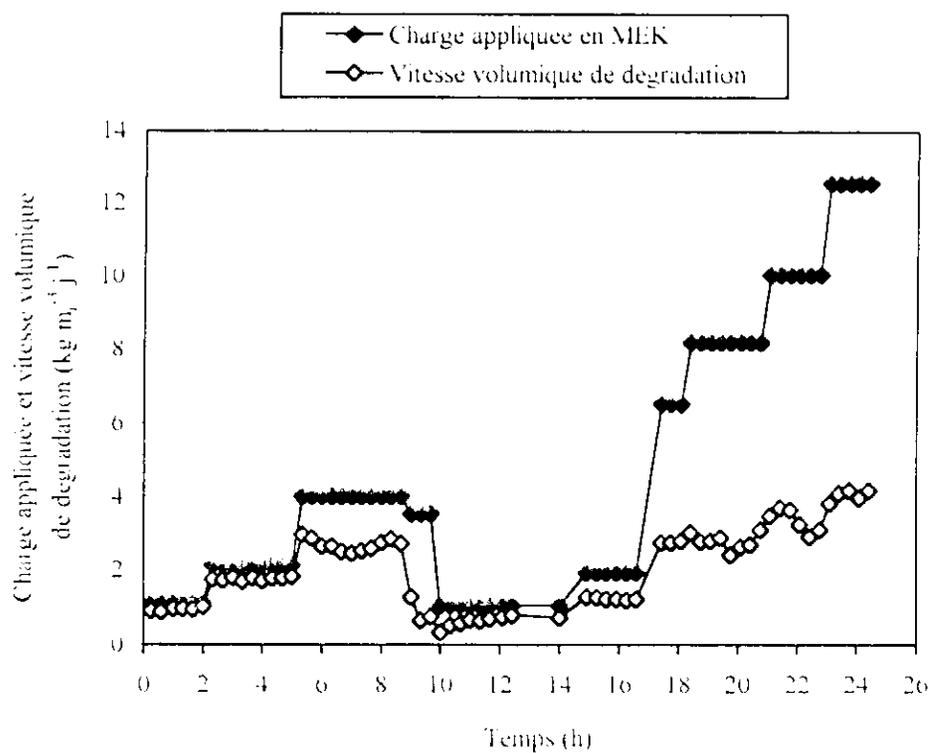


Figure VI.3. Comportement dans le régime transitoire du réacteur DFB face à des fluctuations de charges et de débits gazeux

Tableau VI.1. Séquence des variations de charges et de débits gazeux

Temps de changement (heures)	Charge en MEK (kg m ⁻³ j ⁻¹)	Débit gazeux (l h ⁻¹)
0	1,1	500
2,3	2,1	500
5,3	4,0	500
9,0	3,5	1000
10,0	1,0	1000
14,9	1,9	1000
17,4	6,5	500
18,7	8,2	500
21,4	10,0	500
23,4	12,5	500

charges de substrat de 6,5, 8,2 10,0 et 12,5 kg m_r⁻³ j⁻¹ ont été appliquées aux temps 17,4, 18,7, 21,4 et 23,4 heures respectivement. Dans tous les cas, une capacité d'élimination intermédiaire plus faible que la valeur d'équilibre a été observée avant l'installation du régime permanent. Cela reflète l'effet de l'inhibition momentanée de la biomasse sous l'effet d'un choc de charge et l'adaptation habituelle précédant le recouvrement des capacités maximales. Cependant, la baisse de l'efficacité d'élimination n'a pas été proportionnelle à la charge appliquée. En effet, les rendements de dégradation obtenus ont été de 43 %, 38 %, 31 % et 33 % respectivement. La vitesse de dégradation maximale obtenue est de 4,2 kg m_r⁻³ j⁻¹, correspondant à une charge appliquée de 12,5 kg m_r⁻³ j⁻¹.

V. DISCUSSION-CONCLUSION

L'expérience d'assèchement du biofilm a permis de conclure que le transfert gazeux, donc de MEK et d'oxygène n'est pas limitant à une charge de 5,5 kg m_r⁻³ j⁻¹ de MEK. L'interruption de l'apport en éléments nutritifs n'a manifestement pas affecté le biofilm. De surcroît, l'acidification poussée du biofilm, reflétée par le pH très bas de l'effluent liquide, n'a pas affecté ses performances. Ces conditions de pH sont en faveur d'une participation de la composante fongique au processus de dégradation. Des expériences en batch sur les souches fongiques faisant partie du consortium, en l'occurrence *Geotrichum candidum* et *Fusarium oxysporum*, permettront de confirmer leur activité vis-à-vis de la MEK et de la quantifier.

L'assèchement progressif du réacteur DTB, provoqué par l'arrêt de l'atomisation de liquide, n'entraîne donc pas d'augmentation de l'activité du biofilm. Dans les conditions actuelles de fonctionnement, le transfert du polluant entre la phase gazeuse et le biofilm n'est donc pas limitant à la charge appliquée de 5,5 kg m_r⁻³ j⁻¹. Cela est probablement dû à la petite taille des gouttelettes qui favorisent un transfert gaz-liquide rapide et qui génèrent un film liquide très fin à la surface du biofilm. La concentration de substrat affluente (4,35 g m⁻³) est apparemment suffisamment élevée pour vaincre la résistance au transfert dans la phase liquide. La vitesse de dégradation est donc bien contrôlée par la biologie.

En outre, la privation du biofilm en éléments nutritifs et la forte acidification qu'il a subie n'ont pas modifié les performances du réacteur pendant la durée de l'expérience. Après une brève et faible diminution de l'activité de dégradation, le biofilm a recouvert ses capacités initiales et les a

maintenues pendant cinq heures d'assèchement malgré une chute progressive du pH jusqu'à une valeur de 2,6. Par conséquent, ni l'interruption de l'apport de liquide, ni la forte acidification du biofilm n'ont perturbé l'activité de dégradation du consortium. Cela peut être attribué à la capacité de dégradation et à la tolérance des micro-organismes fongiques à l'acidification du biofilm ainsi qu'aux réserves possibles de nutriments au sein du biofilm. Cependant, la reprise de l'atomisation du liquide nutritif provoque une diminution progressive de l'efficacité d'élimination qui passe de 42 % à 23 %. Cette diminution est à mettre au compte des conditions transitoires liées à la readaptation du biofilm aux nouvelles conditions environnantes.

Par ailleurs, l'application d'un choc de charge en continu de $15,8 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ a provoqué une inhibition partielle de l'activité biologique qui a évolué vers la baisse pour atteindre une vitesse volumique de dégradation minimale de $1,6 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ après 48,3 heures de fonctionnement. La charge appliquée correspond à des concentrations de $12,5 \text{ g m}^{-3}$ en phase gazeuse et de $3,5 \text{ g l}^{-1}$ en phase liquide.

Des données concernant le comportement du réacteur dans le régime transitoire, reflétant des conditions de fonctionnement réelles, ont été présentées. Le suivi de ce comportement dans des conditions de variation de charges et de changement du débit gazeux ont permis d'obtenir des renseignements précieux, en particulier en ce qui concerne les phénomènes importants d'absorption et de désorption. Finalement, une période de 2-3 heures est nécessaire pour atteindre l'état stationnaire après une perturbation de l'équilibre du réacteur.

**CHAPITRE VII. COMPARAISON DES CINETIQUES DE LA CROISSANCE ET
DE LA DEGRADATION EN REACTEUR BATCH ET EN REACTEUR CONTINU**

I. INTRODUCTION	198
II. ESTIMATION DU TAUX DE CROISSANCE SPECIFIQUE EN BIOLACTEUR	199
III. ESTIMATION DE LA DIFFUSIVITE EFFECTIVE DE LA MEK AU SEIN DU BIOFILM ET DE SA PROFONDEUR DE PENETRATION	202
IV. DISCUSSION-CONCLUSION	208

CHAPITRE VII. COMPARAISON DES CINÉTIQUES DE LA CROISSANCE ET DE LA DÉGRADATION EN RÉACTEUR BATCH ET EN RÉACTEUR CONTINU

I. INTRODUCTION

D'une manière générale et à l'exception des polluants nécessitant des cultures pures pour leur biodégradation, les bioreacteurs utilisés pour traiter les COV sont considérés comme étant des boîtes noires qui tiennent compte des phénomènes de transfert de masse mais pas des aspects microbiologiques. Par conséquent, les micro-organismes utilisés sont prélevés dans une station d'épuration et ne sont généralement pas définis. D'un autre côté, les supports sélectionnés sont souvent compacts et offrent une grande surface spécifique. Il est impossible, dans ces conditions, d'accéder directement aux micro-organismes dans le réacteur afin de pouvoir étudier leur comportement et contrôler leur croissance.

Le réacteur tubulaire DTB-MEK a été développé afin de surmonter les difficultés inhérentes aux systèmes biologiques mentionnés ci-dessus. Le principe de fonctionnement de ce réacteur consiste à produire un brouillard de fines gouttelettes présentant une surface d'échange spécifique extrêmement élevée et permettant un contact optimal entre le COV, le liquide et les micro-organismes qui se développent sous la forme d'un biofilm sur la paroi interne du bioreacteur. L'atomiseur favorise un très bon transfert gaz-liquide et permet de contrôler indépendamment l'apport en substrat gazeux et en solution nutritive. L'apport minimal de la phase liquide couple à une agitation élevée dans le chapeau du réacteur et l'absence de support difficilement caractérisable ont contribué au développement de ce nouveau type de bioreacteur. Donc, à l'inverse d'une boîte noire, ce réacteur parfaitement caractérisable sur le plan biologique permet l'accès très facile à la biomasse pour sa mise en suspension en réacteur batch en vue d'un suivi de ses caractéristiques cinétiques et microbiologiques à n'importe quel moment de la période d'expérimentation.

Par ailleurs, la biodégradation des polluants par des cellules microbiennes immobilisées en bioreacteur et par des cellules en suspension dans des réacteurs batch correspond à deux situations complètement différentes. Dans le dernier cas, les micro-organismes croissent dans des conditions contrôlables (pH, disponibilité en nutriments, etc.), alors que dans le premier cas, ils sont confrontés à certaines contraintes (immobilisation, disponibilité restreinte en nutriments, gradients de concentration, etc.). Ce chapitre a pour objectif de comparer les cinétiques de croissance et de

dégradation en réacteur batch et en réacteur continu. L'existence d'un lien entre ces cinétiques dans les deux types de réacteurs permettrait de prédire les performances d'un réacteur continu sur la base des résultats obtenus en réacteur batch.

Cette comparaison permettra, en outre, de déterminer l'effet de l'immobilisation des cellules sur les cinétiques de croissance et de dégradation. Dans le cas d'une modification de ces cinétiques, il est évident que les expériences en batch ne peuvent prédire le comportement des cellules dans le réacteur DTB. Différentes études ont démontré par le passé que de telles modifications peuvent être dues à des causes diverses liées soit aux conditions environnantes physico-chimiques des cellules soit à des changements physiologiques induits lors de l'immobilisation (Fletcher, 1984 ; Shreve et Vogel, 1993).

Les pertes de charge liées à la présence du biofilm sur la paroi du réacteur DTB ont également été estimées et comparées à des valeurs rapportées par la littérature afin d'examiner leur influence possible sur l'activité biologique des cellules fixées.

II. ESTIMATION DU TAUX DE CROISSANCE SPECIFIQUE EN BIOREACTEUR

Une estimation du taux de croissance spécifique en bioreacteur peut être faite en établissant un bilan de matière par rapport aux micro-organismes se développant sur la paroi de la colonne. En admettant que le volume du biofilm est un paramètre de mesure de l'accumulation de la biomasse, La Motta (1976 b) a considéré que la vitesse d'accumulation de la biomasse active est directement proportionnelle à son volume selon l'équation :

$$r_c = \mu V \quad (\text{VII.5})$$

où

r_c est le taux d'accumulation de la biomasse active ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

μ est la constante du taux de croissance maximal du biofilm sur le support (s^{-1})

V est le volume du biofilm (m^3)

Cette équation suppose que la densité du biofilm est constante, c'est-à-dire que la masse du biofilm est proportionnelle à son volume. Cette supposition n'a pas été confirmée par les résultats de Hoen

et Ray (1973) obtenus lors d'expériences de dégradation de trois composés organiques dissous dans un milieu minéral par un biofilm croissant à la surface d'un cylindre horizontal soumis à un mouvement de rotation. L'équation du bilan de matière lors de la phase de croissance initiale du film biologique, c'est-à-dire, lorsque l'effet de l'érosion est encore négligeable, est donnée, selon la Motta (1976 b) par :

$$\frac{dV}{dt} = \mu V \quad (\text{VII.6})$$

Intégrant l'équation (VII.6), il vient :

$$\ln \frac{V}{V_0} = \ln \frac{\delta}{\delta_0} = \mu t \quad (\text{VII.7})$$

Au regard de l'évolution du biofilm, par similitude à la loi classique de la multiplication cellulaire, cette phase a été appelée "phase logarithmique" ou "phase dynamique" (Characklis, 1982). A cette phase de croissance initiale succède, selon Belkhadir *et al.* (1988) et Trulear et Characklis (1982), une phase de croissance linéaire en fonction du temps correspondant à une accumulation à taux constant de la biomasse sur le support. Cette phase de croissance dynamique correspond à la mise en place et à l'accumulation d'une biomasse active. Nous avons souligné précédemment qu'au-delà de cette épaisseur active, une prolifération fongique non dénuée d'activité biologique serait impliquée dans la dégradation du polluant et compenserait même l'absence d'activité de la composante bactérienne suite à son inhibition par l'acidification du biofilm, permettant de conserver ainsi les performances de dégradation globales. Cela impliquerait que le biofilm initial formé entre les jours 1 et 3, céderait la place, suite à l'acidification de la biomasse, à un biofilm bactério-fongique présentant d'autres caractéristiques (tolérance à l'acidité, densité, distribution des populations, activité, etc.) et une épaisseur active plus importante. La détermination de la vitesse de croissance maximum μ_{\max} au sein du biofilm nécessite donc d'estimer l'évolution de l'épaisseur de celui-ci durant la phase initiale comprise entre les jours 1 et 3, phase distincte du point de vue de l'évolution de l'activité de dégradation, au terme de laquelle une vitesse de dégradation maximale est atteinte.

Vu qu'il est difficile de caractériser avec précision la phase dynamique sur le plan expérimental, étant donné l'hétérogénéité de la croissance en surface et en profondeur, il est possible néanmoins d'utiliser des mesures de l'activité biologique pour caractériser cette phase (Trulear et Characklis, 1982).

En admettant que le transport du substrat dans le biofilm se fait uniquement par diffusion moléculaire, une formulation mathématique du transfert de matière décrivant le fonctionnement en régime permanent du réacteur permet d'écrire, dans le cas d'une pénétration totale du biofilm par le substrat, la relation entre la vitesse de conversion du substrat et l'épaisseur du biofilm (La Motta, 1976 b; Ollis et Bailey, 1986) :

$$r = Ak_v \delta \quad (\text{VII.8})$$

et dans le cas d'une pénétration incomplète du biofilm par le substrat :

$$r_p = A(2D_{\text{eff}}k_v)^{1/2}(C_1)^{1/2} \quad (\text{VII.9})$$

où

r , r_p = vitesses spécifiques de dégradation correspondant à des cinétiques d'ordre zéro et $1/2$ respectivement (kg s^{-1})

A = surface colonisée par les micro-organismes (m^2)

k_v = constante de vitesse d'épuisement du substrat par unité de volume de biofilm ($\text{kg m}_{\text{biofilm}}^{-3} \text{s}^{-1}$)

δ = épaisseur du biofilm (m)

D_{eff} = diffusivité effective du substrat au sein du biofilm ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

C_1 = concentration du substrat à l'interface liquide-biofilm (kg m^{-3})

La profondeur de pénétration du substrat au sein du biofilm dans le cas d'une cinétique d'ordre zéro est, selon l'équation (VII.8), donnée par :

$$\delta = \frac{r}{Ak_v} \quad (\text{VII.10})$$

En supposant que les micro-organismes se trouvent sur toute la surface du bioréacteur même en l'absence d'un biofilm visible et que la densité cellulaire reste constante lors de la croissance de ce dernier entre les jours 1 et 3, les équations (VII.7) et (VII.10) permettent d'écrire dans ces conditions :

$$\ln \frac{\delta}{\delta_0} = \ln \frac{r}{r_0} = \mu t \quad (\text{VII.11})$$

Une alternative à la détermination des épaisseurs moyennes δ_0 et δ correspondant aux jours 1 et 3 respectivement en vue de déduire le taux de croissance spécifique maximal μ du biofilm consiste à

déterminer les vitesses d'épuisement maximales en MEK aux jours 1 et 3 conformément à l'équation (VII.11). En se basant sur les résultats de l'expérience de suivi des performances du bioreacteur pendant un cycle de détachement-renouvellement du biofilm (Chapitre V, section III.2), on peut décrire la phase de croissance initiale du biofilm par l'équation (VII.11).

Au jour 1, la capacité de dégradation maximale n'a pas été déterminée expérimentalement. En appliquant la méthode de Hanes-Woolf qui consiste à porter les valeurs du rapport de $B_v r_v$ en fonction de B_v obtenues au jour 1, on trouve une valeur de l'ordre de $1,2 \text{ kg m}_l^{-3} \text{ j}^{-1}$ (Figure VII.1). La méthode de Hanes-Woolf est recommandée car elle minimise les déviations dues aux erreurs expérimentales (van't Riet et Tramper, 1991 ; Doran, 1995 ; Shuler et Kargi, 1992). Au jour 3, la vitesse d'épuisement maximale n'ayant pas été mesurée expérimentalement lors du suivi du cycle de détachement-renouvellement du biofilm, on admet qu'elle équivaut à la capacité de dégradation maximale de $3,5 \text{ kg m}_l^{-3} \text{ j}^{-1}$, valeur maximale enregistrée dans les conditions de gestion de croisière ($Q_{g,\text{crois}} = 1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $Q_{l,\text{crois}} = 0,5 \text{ l h}^{-1}$) utilisées lors de la caractérisation de l'activité microbienne durant le cycle de détachement-renouvellement du biofilm. Cette vitesse correspond à la charge critique indiquant la transition entre le régime diffusionnel et le régime biologique (Ottengraf et Van den Oever, 1983) lorsque l'épaisseur de la couche active est maximale.

Par conséquent, il est possible de déterminer conformément à l'équation (VII.11) un taux de croissance de la biomasse de $0,0223 \text{ h}^{-1}$. Cette valeur correspond à un temps de doublement de la biomasse de l'ordre de 31 heures en bioreacteur.

Il reste à déterminer la diffusivité effective du substrat dans le biofilm. Ce sera l'objet de la section suivante.

III. ESTIMATION DE LA DIFFUSIVITÉ EFFECTIVE DE LA MEK AU SEIN DU BIOFILM ET DE SA PROFONDEUR DE PÉNÉTRATION

Le coefficient de diffusivité peut être déduit de l'équation (VII.9) comme suit :

$$D_{\text{eff}} = \frac{r_p^2}{2A^2 k_v C_l} \quad (\text{VII.12})$$

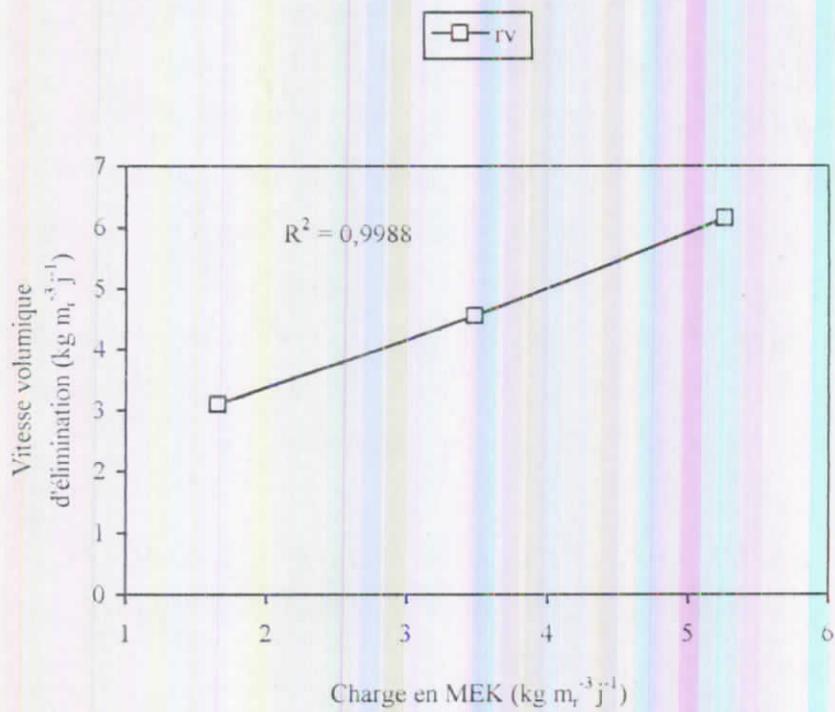


Figure VII.1. Le tracé de Hanes -Woolf pour la détermination de la vitesse d'élimination maximale au jour 1

Les grandeurs au sein de cette equation ont été définies auparavant.

On a souligné que la prolifération de la composante fongique est liée à l'acidification du biofilm. Étant donné la forte proportion des champignons (Tableau IV.2) et leur taille nettement plus importante que celle des bactéries, on peut donc imaginer que la fraction volumique moyenne occupée par les filaments fongiques est prépondérante au sein du biofilm. Les constatations visuelles ont permis de noter l'existence d'une multitude de filaments fongiques pointant vers l'intérieur du réacteur tant au niveau du chapeau qu'au niveau du tronc avec un développement plus accentué au niveau de ce dernier. Plusieurs auteurs (Picologlou *et al.*, 1980; Trulear et Characklis, 1982) ont constaté que la prédominance de micro-organismes filamenteux conduit à une diminution de la densité du biofilm ($\approx 40 \text{ kg}_{DS} \text{ m}^{-3}$). Cela conduit à penser que la concentration massique des cellules est plus élevée pendant la phase initiale de formation du biofilm qu'on a dénommée "phase dynamique". La diffusivité du substrat au sein du biofilm étant basée, entre autres, sur la concentration massique des cellules X_b ($k_v = \mu_{max} X_b / Y$) selon l'équation (VII.12), il s'ensuit qu'elle évolue vers la hausse avec le développement du biofilm. Ne disposant que d'une valeur de X_b représentative de la biomasse totale récupérée en fin de cycle, il s'ensuit que seule la diffusivité correspondant au biofilm existant en fin de cycle peut être déterminée.

En admettant que la résistance au transfert externe est négligeable, il est possible de tirer de l'équation (VII.12) la valeur du coefficient de diffusivité effective comme suit :

$$D_e \cong \frac{r_p^2 H_c}{2A^2 k_v C_g} \quad (\text{VII.13})$$

où

C_g = concentration affluente en MEK dans la phase gazeuse (kg m^{-3})

H_c = constante d'Henry adimensionnelle

Pour cela, il faut donc déterminer la constante de vitesse de consommation du substrat qui est donnée par la relation suivante (Diks et Otengraf, 1991) :

$$k_v = \frac{\mu_{max} X_b}{Y} \quad (\text{VII.14})$$

μ_{max} = vitesse spécifique maximale de croissance de la biomasse (h^{-1})

X_b = concentration de la biomasse au sein du biofilm ($\text{kg}_{DS} \text{ m}_{\text{biofilm}}^{-3}$)

Y = rendement de conversion du substrat en biomasse

La concentration de la biomasse a été déterminée en récupérant la totalité de la biomasse à la fin du cycle de détachement-renouvellement du biofilm et elle vaut $46,1 \text{ kg}_{\text{PS}} \text{ m}_{\text{biofilm}}^{-3}$. En effet, pour un poids humide de 2,82 kg de biofilm, un poids sec de 130 g a été déterminé. Le rendement de conversion du substrat en biomasse a été calculé en sachant que 247 g de MEK ont été consommés durant le cycle étudié. Sa valeur est de 0,53. Ces données permettent de trouver une constante de vitesse de dégradation de l'ordre de $1,94 \text{ kg}_{\text{MEK}} \text{ m}_{\text{biofilm}}^{-3} \text{ h}^{-1}$ correspondant à $0,042 \text{ g}_{\text{MEK}} \text{ g}_{\text{PS}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Le Tableau VII.1 reprend les valeurs de la diffusivité effective de la MEK calculées selon l'équation (VII.12) pour les trois charges appliquées au 7^{ème} jour du cycle.

Ces données permettent de calculer un coefficient de diffusivité moyen de l'ordre de $9,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ au jour 7 pour les charges appliquées de 1,5, 3,5 et 5,5 $\text{kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ respectivement. Cette moyenne représente environ 65 % de la diffusivité de la MEK dans l'eau. Ces résultats sont en accord avec les observations de Characklis *et al.* (1990) qui notent que les cellules représentent environ 20-50 % du volume du biofilm et peuvent réduire considérablement les taux de diffusion. A titre de comparaison, le Tableau VII.2 indique les coefficients de diffusion mesurés expérimentalement pour diverses molécules au sein de biofilms et de boues biologiques. Dans la plupart des cas, ces coefficients sont inférieurs à 80 % des valeurs déterminées dans l'eau.

Quant à la profondeur de pénétration du substrat au sein du biofilm, elle est donnée par l'équation suivante (La Motta, 1976 a ; Ottengraf et Van Den Oever, 1983) :

$$\delta_c = \left(\frac{2 D_{\text{eff}} C_1}{k_1} \right)^{1/2} \quad (\text{VII.15})$$

Ne connaissant pas l'influence de l'évolution de la composition du biofilm et de sa dynamique d'organisation sur la concentration cellulaire, il s'ensuit qu'on ne peut avoir une idée sur la variation de la densité du biofilm dans le temps. Comme on l'a déjà souligné, la densité cellulaire dont on dispose est représentative de la boue récupérée à la fin du cycle de détachement-recolonisation. Par conséquent, il est possible d'utiliser l'équation (VII.15) pour estimer la profondeur de pénétration du substrat au 7^{ème} jour du cycle, par exemple, pour les trois charges étudiées, en supposant que la distribution de la biomasse active et de sa densité dans le biofilm est uniforme (Tableau VII.1).

Tableau VII.1. Valeurs de la diffusivité effective et de la profondeur de pénétration correspondant à diverses charges appliquées au 7^{ème} jour du cycle de détachement-renouvellement du biofilm.

Charge appliquée (kg m _r ⁻³ j ⁻¹)	Concentration affluente en phase gazeuse (g m ⁻³)	Vitesse de dégradation (kg m _r ⁻³ j ⁻¹)	Diffusivité effective (m ² s ⁻¹)	Profondeur de pénétration (mm)
1,5	1,1	1,0	7,63 10 ⁻¹⁰	0,79
3,5	2,5	1,6	8,59 10 ⁻¹⁰	1,26
5,5	4,1	2,3	10,83 10 ⁻¹⁰	1,81

Tableau VII.2. Coefficients de diffusion déterminés expérimentalement dans des biofilms et des boues activées selon différents auteurs (Chritensen & Characklis, 1990).

Substance diffusante	Coefficient de diffusivité D _e (10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹)	D _e / D ₁₂₀	Aggregat microbien
Oxygène	15	0,70	Film
Oxygène	21	0,08	Boue activée
Glucose	0,48	0,08	Boue activée
Glucose	0,6 - 6,0	0,1 - 1,0	Boue activée
Oxygène	22	0,9	Film
Ammoniac	13	0,8	
Nitrates	14	0,9	
Oxygène	4 - 20	0,2 - 1,0	Boue activée
Glucose	0,6 - 2,1	0,1 - 0,3	
Oxygène		0,95	Film
Glucose		≈0,5	Film
Méthyl-ethyl- cétone	2,85	3,84	Film
Méthyl-isobutyl- cétone	5,37	0,19	

En combinant les équations (VII.9) et (VII.15), on peut écrire la relation :

$$r_p = A k_v \delta_c \quad (\text{VII.16})$$

Cette équation montre que lorsque la pénétration du substrat est incomplète (cas des biofilms épais), la vitesse de dégradation dépend alors de la profondeur de pénétration et est indépendante de l'épaisseur totale du biofilm actif. En admettant que la vitesse d'épuisement maximale du biofilm correspond à la valeur maximale enregistrée dans les conditions de gestion de croisière ($Q_{g,\text{out}} = 1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $Q_{l,\text{out}} = 0,5 \text{ l h}^{-1}$) utilisées lors de la caractérisation de l'activité microbienne durant le cycle de détachement-renouvellement du biofilm, c'est-à-dire, $3,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$, l'équation (VII.16) permet de trouver une profondeur de pénétration maximale de 2,76 mm. Ce résultat ainsi que ceux repris au Tableau VII.1 mettent en exergue l'importance de l'épaisseur active d'un biofilm bactériofongique. Ces valeurs sont conformes avec les observations de Tomlinson et Snaddon (1966) qui considèrent que l'épaisseur active d'un biofilm constitué essentiellement de *Geotrichum* est de l'ordre de 2,1 mm.

Enfin, l'effet des forces de frottement sur l'activité biologique des cellules peut être évalué par le biais de la théorie de la mécanique des fluides. Dans le cas d'un écoulement laminaire, l'équation de Poiseuille (Giles, 1986) permet de décrire la perte de charge linéaire dans une conduite cylindrique :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{32 \mu u_R}{d_{H1}^2} \quad (\text{VII.17})$$

d_{H1} = diamètre hydraulique de la conduite (m)

u_R = vitesse réelle de l'écoulement (m s^{-1})

Or, nous avons vu que la vitesse réelle de l'écoulement était fonction de la colonisation du support, par l'intermédiaire du coefficient de présence de phases. De la même façon, le diamètre de la conduite sera influencé par la colonisation du support par une relation du type :

$$d_{H1} = \sqrt{\epsilon d_{H0}^2} \quad (\text{VII.18})$$

d_{H0} = diamètre hydraulique de la conduite avant la colonisation (m)

Associant les equations (VII.17) et (VII.18) il vient :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{32 \mu u_R}{\varepsilon^2 d_{ii}^2} \quad (\text{VII.19})$$

La force de frottement calculée est de 0,45 dynes cm^{-2} . Elle se situe en bas de l'intervalle des valeurs trouvées par Mittelman *et al.*, et qui sont comprises entre 0 et 32 dynes cm^{-2} (Shreve et Vogel, 1993). Par conséquent, les contraintes de cisaillement imposées aux cellules immobilisées ne devraient avoir aucun effet sur leur croissance et leur métabolisme. En effet, ces mêmes auteurs ont mesuré un taux d'accroissement du nombre de bactéries immobilisées et une diminution de la vitesse de consommation du substrat au delà de 3,6 dynes cm^{-2} .

IV. DISCUSSION-CONCLUSION

En se basant sur le taux spécifique de consommation maximal déterminé en batch ($q_{s,\text{max}} = 0,40 \text{ g}_{\text{MEK}} \text{ g}_{\text{DS}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) par Vandermesse (1996) pour le consortium bactério-fongique issu du biofilm et connaissant le poids sec de la biomasse (130 g) récoltée à la fin de l'expérience d'analyse du cycle de détachement-renouvellement du biofilm, on peut déduire une capacité d'élimination maximale de 65,7 $\text{kg m}_t^{-3} \text{ j}^{-1}$ dans ces conditions. Cette valeur ne reflète pas la capacité de dégradation maximale actuelle du réacteur DTB-MEK. En effet la vitesse spécifique de consommation de ce dernier n'est que de 0,042 $\text{g}_{\text{MEK}} \text{ g}_{\text{DS}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, donc, de l'ordre de neuf fois plus faible qu'en réacteur batch.

Agathos *et al.* (1997) ont établi les performances de biodégradation du consortium bactérien caractérisant l'inoculum de départ (voir Chapitre IV, section II.3.3.1) en culture batch liquide pour trois concentrations initiales en MEK : 1, 2 et 3 g l^{-1} . Les profils de croissance et de dégradation sont modélisés par des équations sigmoïde et logarithmique respectivement (Figure VII.2) afin de déterminer les paramètres cinétiques de croissance et de dégradation (Tableau VII.3).

La valeur du taux spécifique maximal de croissance ($0,16 \text{ h}^{-1}$) est la même que celle enregistrée par Shareefdeen *et al.* (1993) dans le cas de la dégradation du méthanol par un consortium bactérien en réacteur batch. Elle est de l'ordre de sept fois plus élevée qu'au sein du réacteur DTB-MEK.

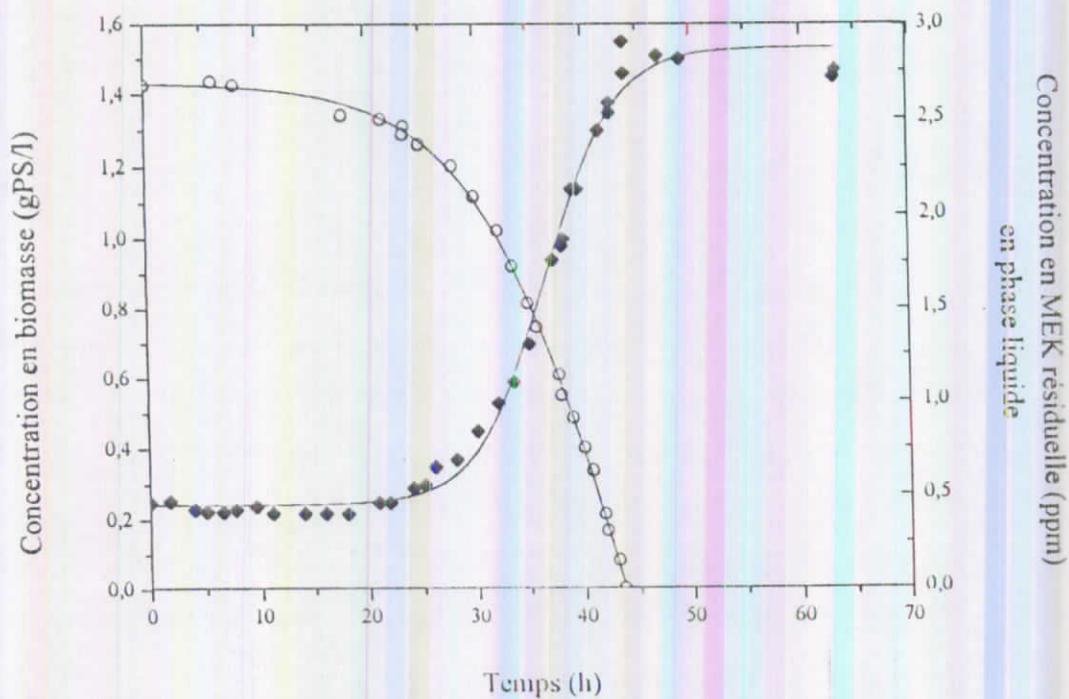


Figure VII.2. Cinétiques de croissance et de dégradation de la MEK par le consortium bactérien. Evolution de la concentration en biomasse et en MEK en fonction du temps pour un batch contenant 3 g l^{-1} de MEK au départ. Les lignes sont des courbes théoriques calculées à l'aide de modèles en utilisant le meilleur ajustement paramétrique, tandis que les points sont les mesures expérimentales.

Tableau VII.3. Valeurs expérimentales et théoriques de la croissance microbienne et paramètres de dégradation obtenus lors d'expériences en réacteur batch pour une concentration initiale de 3 g l⁻¹ pour le consortium bactérien qui a servi à inoculer le réacteur DTB-MEK. Les valeurs théoriques sont déterminées à partir des équations stœchiométriques postulées (voir équation II.40) (Agathos *et al.*, 1997)

Paramètre	Valeur expérimentale	Valeur théorique
μ_{max} (h ⁻¹)	0,16	-
$Q_{s,max}$ (g _{MEK} g _{PS} ⁻¹ h ⁻¹)	0,26	-
$Y_{X,MEK}$ (g _{PS} g _{MEK} ⁻¹)	0,43	0,70
$Y_{O_2,MEK}$ (mole mole ⁻¹)	3,30	3,5
$Y_{CO_2,MEK}$	1,80	2
$Y_{N,MEK}$ (mole mole ⁻¹)	0,35	0,40
Y_{X,O_2} (g _{PS} g _{O_2} ⁻¹)	0,30	0,45
Y_{X,CO_2} (g _{PS} g ⁻¹)	0,39	0,57
$Y_{N,MEK}$ (mole mole ⁻¹)	0,35	0,40
$Y_{X,N}$	6,23	9,00

En outre, aucune inhibition de l'activité bactérienne n'a été observée contrairement aux résultats de Deshusses *et al.* (1996) qui indiquent un arrêt d'activité d'une culture mixte à des concentrations en MEK en phase liquide excédant $0,36 \text{ g l}^{-1}$.

Dans d'autres expériences en batch où des injections successives de MEK concentrée à 3 g l^{-1} ont été effectuées sans renouvellement du milieu (seul l'oxygène a été ajouté, une fois consommé), la dégradation de la MEK a provoqué une acidification du milieu. Un arrêt de l'activité bactérienne a été constaté lorsque le pH a chuté à une valeur de 5,5 (Deseveaux, 1995). Aucun métabolite acide (acides acétique, formique, etc.) n'a pu cependant être détecté dans ces conditions. Notre pressentiment que cette acidification pouvait être liée à la libération de protons concomitante à la consommation de l'ammonium comme source d'azote s'est confirmé lors d'expériences ultérieures lorsque le sulfate d'ammonium a été remplacé par le nitrate de potassium.

En effet, dans une série d'expériences finales visant à démontrer que l'acidification est bien due à l'accumulation des protons d'un acide minéral, des cultures ont été réalisées dans des bouteilles contenant $0,25 \text{ g}_{\text{PS}} \text{ l}^{-1}$ de biomasse prélevée du biofilm dans un milieu dans lequel le sulfate d'ammonium (9 g l^{-1}) a été remplacé par le nitrate de potassium (14 g l^{-1}) (Agathos *et al.*, 1997). Le milieu de culture est identique à celui décrit plus haut (Tableau III.2) sauf que du sulfate de sodium a été ajouté ($9,68 \text{ g l}^{-1}$) pour compenser le sulfate du sel originel. Après 48 heures d'incubation, de la MEK concentrée à 10 g l^{-1} a complètement disparu et le pH est resté égal à 7 dans les milieux à base de nitrates, tandis que dans le liquide à base d'ammonium, 5 g l^{-1} de MEK n'ont pu être dégradés et le pH est descendu à 5,5. D'autres données indiquent qu'avec ce dernier milieu, la dégradation de seulement 3 g l^{-1} de MEK par la population mixte du biofilm a réduit le pH du milieu de 1,5 unités après 20 heures. La source d'azote joue, donc, un rôle prépondérant. Le remplacement de NH_4^+ par NO_3^- permet de ramener le pH à des valeurs proches de la neutralité et du coup permet aux bactéries de consommer le substrat sans difficulté. Considérant que des concentrations de l'ordre de 20000 ppm en MEK ont pu être dégradées par le consortium bactérien, il apparaît que ce dernier n'est nullement inhibé par la MEK à un tel pH. La même tendance est observée chez les souches fongiques et notamment *Fusarium* qui est nettement plus actif que *Géotrichum*. Cela dénote la plus grande sensibilité du biofilm au sein du réacteur DTB dont l'inhibition survient lorsque les concentrations en phase liquide sont de l'ordre de $2,5 \text{ g l}^{-1}$ pour une charge appliquée de $16,4 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ (voir Chapitre V, section V.2.).

L'influence du pH sur la croissance et l'activité des micro-organismes a été étudiée en réacteur batch (Vandermesse, 1996). Le pH optimal était de l'ordre de 7 (Figure VII.3). La concentration initiale en MEK était de 3 g l^{-1} et la concentration de l'inoculum était de $0,25 \text{ g}_s \text{ l}^{-1}$. Lors d'une autre expérience réalisée avec des micro-organismes isolés du biofilm sur des milieux solides, il a été montré que le consortium bactérien artificiellement reconstitué n'a pu dégrader le MEK qu'aux pH de 6 et de 7, alors que *Geotrichum candidum*, isolé, n'a été actif qu'aux pH de 5, 6 et 7 et *Fusarium oxysporum*, isolé également, a pu dégrader le polluant aux pH de 4, 5, 6 et 7. Les champignons semblent proliférer le plus à un pH de 5. Aucune croissance microbienne n'a pu être décelée aux pH 2 et 3. Ces résultats expliquent l'envahissement fongique du réacteur quand l'acidification la plus poussée a lieu à la fin de la phase de croissance « dynamique » du biofilm.

Malgré cette similitude relative au lien entre la nature des germes et les conditions acides dans les deux types de réacteurs, les résultats sont, dans l'ensemble, en contradiction avec les conclusions de Diks et Ottengraf (1991) qui soulignent qu'il est possible de prédire les performances d'un réacteur intégrant une biomasse dont les paramètres micro-cinétiques ont été déterminés en culture batch. Les facteurs influençant les performances d'un bioreacteur sont, en effet, comme il a été souligné au chapitre II, plus nombreux et plus complexes qu'en milieu liquide.

Par ailleurs, ces résultats indiquent que la consommation du substrat est très affectée par l'immobilisation des cellules dans un système fonctionnant en régime continu malgré l'absence de forces de cisaillement. La détermination des paramètres cinétiques du consortium utilisé ne peut donc se faire que dans le design actuel. De plus, des problèmes diffusionnels inhérents au biofilm semblent limiter les performances de dégradation du réacteur car une profondeur de pénétration maximale de 2,76 mm a été estimée pour une épaisseur moyenne du biofilm de 5,45 mm.

Il est généralement admis que la biodegradation de polluants par des cellules immobilisées en bioreacteur et celle due à des cultures microbiennes en suspension correspondent à deux situations très différentes. Avant tout, soulignons que dans la grande majorité des cas, les systèmes à cellules immobilisées fonctionnent dans des conditions de limitation diffusionnelle (Bailey et Ollis, 1986).

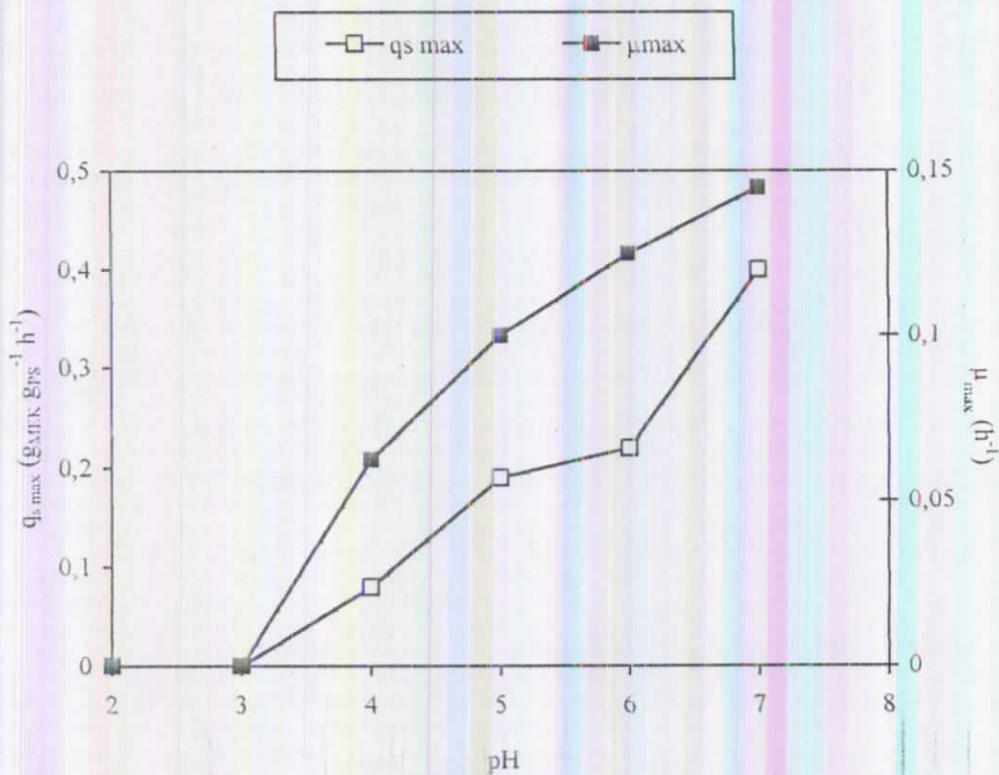


Figure VII.3. Vitesse de consommation spécifique maximale ($q_{s \max}$) et vitesse de croissance spécifique maximale (μ_{\max}) en fonction du pH du milieu de culture des micro-organismes prélevés du biofilm et cultivés en culture batch liquide.

Outre les phénomènes de résistance à la diffusion, plusieurs mécanismes ont été avancés pour justifier la modification de la cinétique intrinsèque de la biomasse active. L'immobilisation réduit l'interaction entre les enzymes en maintenant ces dernières dans une position spatiale fixe. Shreve et Vogel (1993) réfutent l'hypothèse selon laquelle l'immobilisation provoquerait des alterations des propriétés cellulaires et affecterait de la sorte la production d'énergie et/ou les voies métaboliques des cellules. Selon eux, ce sont plutôt les changements physico-chimiques (pH, température, concentrations de nutriments et de produits métaboliques, effets de cisaillement, taux de diffusion de l'oxygène, etc.) qui sont responsables des modifications observées.

Selon Aiba *et al.* (1973), la constante cinétique K_m d'un système comportant un biofilm dépend non seulement des conditions hydrodynamiques de l'environnement mais également des conditions électrochimiques du support et du substrat. Selon Deshusses (1994), les populations microbiennes sont soumises à des contraintes nutritionnelles dès lors que l'apport en nutriments devient limitant. Cela résulte en un taux de croissance qui est nettement plus faible que dans des cultures en suspension. Costerton (1988) considère que la bactérie possède un génome assez stable, mais qu'elle est capable d'exprimer un spectre important et varié de phénotypes en réponse à son environnement. Il appelle ce type d'adaptation rapide "plasticité phénotypique". Ces changements sont réversibles lors d'une culture normale en milieu liquide. Ainsi, les bactéries planctoniques en milieu liquide sont clairement différentes des bactéries en biofilm (Costerton *et al.*, 1994). Cette affirmation signifie donc que lors du passage de la croissance en milieu liquide pendant l'inoculation du réacteur à la croissance au sein d'un biofilm les bactéries peuvent s'être adaptées par l'expression d'un nouveau phénotype.

Si certains auteurs, tels que Fletcher (1984) et Bailey *et al.* (1987) affirment qu'il y a des différences phénotypiques entre bactéries planctoniques et bactéries en biofilm, d'autres sont beaucoup plus réticents. En faisant le point de la science, Van Loosdrecht *et al.* (1989) constatent que beaucoup d'études confirment que l'attachement à une surface conduit à des alterations de l'activité microbienne. Cependant, il n'y a pas de tendances claires. Si certaines études montrent une augmentation du taux de croissance bactérien, d'autres démontrent au contraire une diminution. Ces auteurs concluent qu'il n'y a pas de preuves directes que l'adhésion influence le métabolisme bactérien, dans le sens que la bactérie subit des changements structurels dus à l'adhésion. Les différences observées peuvent être attribuées à des mécanismes indirects, dus à des changements de conditions à la surface. Plutôt que la cellule elle-même, c'est l'environnement qui subit des

changements. Il faut donc garder à l'esprit que si les affirmations de Costerton (1988) pourraient fournir des explications aux différences apparentes de comportement du système biologique en bioréacteur et en batch, tous les auteurs ne sont pas du même avis. L'attachement bactérien reste un domaine empirique.

CHAPITRE VIII. LE TRANSFERT DE MASSE

I. DISCUSSION DES CARACTERISTIQUES DU CONCEPT

Les expériences réalisées lors de ce travail ont porté sur la caractérisation et la performance du réacteur DTB. Les résultats se sont montrés encourageants. Le présent chapitre est consacré à une vision globale du réacteur permettant une estimation globale de ses potentialités d'application. Le concept du réacteur DTB fut élaboré sur la base d'une vision globale des problèmes de transfert. La performance de ce réacteur est dépendante de l'apport en substrat S et de l'évacuation du produit de réaction P. Un réacteur idéal est donc, dans ce sens, caractérisé par une biomasse active dont le contact est à la fois optimisé avec le substrat et minimisé avec le produit de la réaction. Une optimisation du contact entre le substrat et le biofilm correspond à une répartition uniforme et homogène du brouillard sur toute la surface du biofilm.

Dans le cas d'un substrat gazeux, cette vision idéaliste se heurte à l'inévitable coexistence de trois phases. Si la biomasse active, solide, peut être imaginée en contact direct avec le gaz, elle ne peut s'en contenter. L'ensemble des nutriments indispensables à son métabolisme ne peut lui être apporté que sous forme dissoute, c'est-à-dire en présence d'un liquide. Ce liquide, s'interposant entre la biomasse active et le substrat gazeux, doit être considéré comme un obstacle au transfert gazeux. L'épaisseur du film liquide doit donc être minimisée autant que possible.

Si la technologie de la biofiltration, en conférant au support le rôle de l'apport de l'ensemble des molécules nécessaires au métabolisme du consortium, permet de supprimer la phase liquide, elle présente, cependant, une série d'inconvénients. Outre le fait que la nature organique des supports rende cette technologie difficilement caractérisable et contrôlable, elle entrave l'élimination des produits de la réaction et doit être considérée comme un écart à la situation idéale.

Le liquide a pour rôle non seulement d'apporter les éléments nécessaires au métabolisme de la biomasse, mais aussi d'évacuer les produits de la réaction. A ce double rôle de transfert, il constitue également un facteur limitant du transfert du substrat gazeux vers la biomasse active.

La théorie générale du transfert gazeux constitue la base de développement d'un concept biotechnologique pour substrats gazeux. Le moteur du transfert est constitué d'un gradient de

concentration ΔC s'appliquant sur une surface A et contrôlé par la distance séparant la source du transfert de sa cible.

Le liquide étant considéré comme un obstacle au transfert mais néanmoins indispensable, sa pulvérisation permet de le répartir de manière homogène tout en limitant sa présence. La taille moyenne des gouttelettes étant inférieure à $50 \mu\text{m}$ et le volume liquide spécifique étant faible, il est raisonnable de penser que la couche liquide séparant la phase gazeuse des micro-organismes sera d'épaisseur minimale. La faible taille des gouttelettes entraîne une surface d'échange spécifique extrêmement élevée, soit de l'ordre de $60 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ pour des gouttelettes de $50 \mu\text{m}$. Cette surface d'échange spécifique élevée est favorable au transfert gazeux. Il ne fait aucun doute que le liquide sera très rapidement saturé, dès sa mise en contact avec le gaz et ce, même si celui-ci présente une très faible diffusivité.

Sous l'angle du contrôle et de la caractérisation, le réacteur, à l'inverse d'une boîte noire, est parfaitement accessible. A ce système triphasique vient s'ajouter un support à la biomasse active qui n'est autre que la surface lisse de la paroi interne du réacteur. Contrairement à une phase de maintien constituée d'un liquide agité, enrobant la biomasse active, un support solide est préférable car il permet le rapprochement du substrat gazeux et de la biomasse active.

Hormis le fait que le substrat gazeux est par définition une composante extérieure au système, le réacteur DTB envisagé, contrairement à la biofiltration, l'extériorisation de l'apport en solution nutritive. Cet avantage permet de contrôler indépendamment les grandeurs de gestion tels que la composition, la concentration, le débit et la température du milieu nutritif.

II. LE TRANSFERT DE MASSE

Une caractéristique importante du réacteur DTB est le transfert de masse. Le transfert du substrat gazeux vers la biomasse active par l'intermédiaire d'un liquide constitue une étape fondamentale déterminant la performance du réacteur.

Après avoir caractérisé le comportement de la biomasse après son intégration en bioreacteur, une série d'expériences biologiques ont été réalisées. Celles-ci ont permis de mettre en évidence des performances encourageantes et des perspectives d'amélioration intéressantes. Le réacteur,

dénomme "tubulaire" est caractérisé par l'absence de support proprement dit. La biomasse se développe sur la paroi "tubulaire" du réacteur.

L'ensemble des expériences menées permettent d'associer des valeurs expérimentales aux équations de transfert de masse. Cette section est consacrée à l'étude des capacités de transfert du substrat gazeux et à l'influence des paramètres opérationnels sur les capacités de transfert.

II.1. CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU TRANSFERT DE MASSE

Ce paragraphe vise la caractérisation du transfert de masse, non seulement au sein du brouillard mais également au sein du réacteur "tubulaire". Le transfert de masse au sein de ce dernier est étudié sur la base de son expérimentation biologique.

II.1.1. Détermination des capacités de transfert du brouillard

Comme nous l'avons signalé lors de la description du réacteur sous l'angle physique, l'atomiseur à effet venturi produit à un débit gazeux compris entre 0,8 et 1,5 m³ h⁻¹ et à un débit liquide de 0,5 à 1 l h⁻¹ des gouttelettes de 26 à 35 µm. Sur la base de la taille de ces gouttelettes, on peut déduire qu'elles présentent une surface spécifique comprise entre 170 000 et 230 000 m² par m³ de liquide.

Seinfeld (1986) a développé des expressions représentant les temps caractéristiques associés aux différentes étapes de transfert d'un gaz dans une goutte et qui traduisent les temps nécessaires à l'établissement du régime permanent. Les temps caractéristiques de la diffusion du gaz de la phase gazeuse vers la gouttelette, du transfert à travers l'interface gaz-liquide et de la diffusion du substrat dissous au sein de la phase aqueuse sont données par les équations suivantes :

$$\tau_{d_g} = \frac{R_g^2}{4D_g} \quad (\text{VIII.1})$$

$$\tau_p = \frac{2\pi MRTD_i}{\alpha^2 H^2} \quad (\text{VIII.2})$$

$$\tau_{d_a} = \frac{R_g^2}{\pi^2 D_l} \quad (\text{VIII.3})$$

τ_{d_g} = temps caractéristique de la diffusion du substrat du cœur de la phase gazeuse vers la goutte (s)

τ_p = temps caractéristique nécessaire à l'équilibre de phases à l'interface (s)

τ_{da} = temps caractéristique de la diffusion du gaz en phase aqueuse (s)

R_g = rayon de la goutte (m)

D_g = diffusivité du substrat dans la phase gazeuse ($m^2 s^{-1}$)

D_l = diffusivité du substrat dans la goutte ($m^2 s^{-1}$)

M = masse molaire du substrat diffusant ($g mol^{-1}$)

R = constante des gaz parfaits ($0,082 atm l mol^{-1} K^{-1}$)

α = fraction des molécules arrivant à l'interface gaz-liquide qui sont transférées vers le liquide, généralement égale à l'unité.

T = température ambiante (K)

H = constante de Henry ($atm mol^{-1} l$)

Ces temps sont de $0,32 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$ et 0,11 seconde respectivement pour une goutte de $35 \mu m$. Le temps caractéristique de la diffusion au sein de la goutte est donc l'étape la plus lente. Il est de l'ordre de 0,22 s pour une goutte de $50 \mu m$. La durée nécessaire à la saturation de celle-ci ayant lieu en une fraction de seconde, elle a lieu très vite si on tient compte du temps de séjour du brouillard au sein du réacteur qui est de l'ordre de 68 secondes pour un débit gazeux de $1000 l h^{-1}$. Seinfeld (1986) ajoute que pour des gouttes de diamètre supérieur à $0,1 mm$, des turbulences internes sont créées au sein de la goutte en mouvement et le temps nécessaire à la diffusion interne du gaz est de l'ordre de $R_g \mu_l / v_t \mu_{air}$, ce qui représente environ 10^{-2} seconde pour une goutte de $1 mm$ de diamètre (v_t représentant la vitesse de chute terminale de la goutte dans l'air, μ_l la viscosité du liquide et μ_{air} la viscosité de l'air).

II.1.2. Détermination des capacités de transfert au sein du réacteur DTB-MEK

Une estimation indirecte des capacités de transfert peut être obtenue à partir des expériences de dégradation de la MEK. Cette estimation basée sur le transfert d'oxygène, corollaire inévitable de la dégradation de la MEK, permet d'affecter au réacteur tubulaire une valeur de K_{la} biologique de l'ordre de $11 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. Cette valeur ainsi que le raisonnement ayant permis sa détermination sont présentés ci-dessous.

Dans les conditions limites, c'est-à-dire une situation de déficit maximum en gaz dissout correspondant aux performances maximales du réacteur, le transfert, selon la loi de Fick, est

fonction de la diffusivité du gaz dans le milieu considéré et de sa concentration à saturation. Le produit D, C^* vaut alors $2,33 \cdot 10^{-11} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour l'oxygène (pression partielle de 20 kPa et $T = 35^\circ \text{C}$, diffusivité de l'oxygène $= 31 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, solubilité $= 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$). La diffusivité de la MEK valant $14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, il s'ensuit que la diffusion de la MEK est identique à celle de l'oxygène pour une concentration à saturation de $10,7 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ (voir équation VIII.23 plus loin). Connaissant la constante d'Henry adimensionnelle (H_c) de la MEK ($5 \cdot 10^{-3}$), on peut déduire la concentration en MEK dans la phase gazeuse en dessous de laquelle la MEK diffuse moins bien que l'oxygène. Cette concentration est de $53,5 \cdot 10^{-6} \text{ kg m}^{-3}$. Il est donc raisonnable de considérer que, dans notre cas, le transfert d'oxygène est un meilleur outil de caractérisation des performances du transfert que la MEK.

Prenons la valeur de transfert optimale d'oxygène obtenue avec le réacteur DTB et qui correspond à une vitesse de consommation de MEK de $4,8 \text{ kg m}_l^{-3} \text{ j}^{-1}$. Si nous considérons qu'il faut 3,5 moles d'oxygène pour dégrader 1 mole de MEK, nous pouvons dire que la biomasse permet le transfert de $7,28 \text{ kg O}_2 \text{ m}_l^{-3} \text{ j}^{-1}$. En considérant que la surface spécifique du réacteur tubulaire est de $27 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, la vitesse spécifique maximale de transfert est égale à $0,27 \text{ kg d'oxygène par m}^2 \text{ de support et par jour}$. Cette valeur est supérieure à celle de la biomasse fixée sur un support réticulé en mousse de polyuréthane et traitant le méthanol (Thalasso, 1993) et dont la valeur maximale est de $0,04 \text{ kg m}_l^{-2} \text{ j}^{-1}$.

En considérant une concentration à saturation en oxygène de $7,52 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ à la température de fonctionnement du réacteur et en considérant que les meilleures performances de transfert obtenues correspondent aux capacités maximales du système, il est possible au moyen de l'équation de Fick (II.11), de déterminer une valeur de $K_L a$ minimale que l'on qualifiera de biologique et se rapportant au volume du réacteur et non au volume de liquide présent. Cette valeur de $K_L a$ biologique de l'ordre d'au moins $11,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ est du même ordre de grandeur que les meilleures valeurs citées dans la littérature pour les technologies plus classiques (Tableau VII.1). Il est cependant difficile de comparer ces valeurs, puisqu'à l'inverse du réacteur DTB, les $K_L a$ cités par la littérature sont souvent déterminés par une méthode chimique.

En outre, le design du réacteur tubulaire n'a permis le développement de la biomasse que sur une surface spécifique limitée, de l'ordre de $27 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Un design plus adapté permettrait l'obtention de $K_L a$ largement supérieurs.

Tableau VIII.1. Capacités de transfert des principaux bioreacteurs (Thalasso, 1993)

Type de réacteur	Performances citées ou calculées K_{1a} (s^{-1})
Réacteurs à bulles	$0,2 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}$
Réacteurs à injecteur	$70 \cdot 10^{-3} - 1,8$
Lits bactériens	$7 \cdot 10^{-3} - 50 \cdot 10^{-3}$
Réacteurs à plateaux	$0,3 \cdot 10^{-3} - 15 \cdot 10^{-3}$
Réacteurs à disques tournants	Faibles
Réacteurs à membranes	$70 \cdot 10^{-3} - 250 \cdot 10^{-3}$

II.2. DETERMINATION DU REGIME LIMITANT

La bioépuration de l'air chargé en MEK est considérée comme la juxtaposition des deux mécanismes mis en jeu : le transfert de masse au travers de la couche liquide et la réaction biologique permettant l'élimination du polluant de la phase liquide.

La question qui se pose est donc de savoir s'il est possible d'estimer la constante physique de transfert de masse $K_L a$ et la vitesse volumique maximale de biodégradation V_m , séparément et de les combiner dans une seule équation qui permettra de décrire le type de limitation quand les deux mécanismes opèrent simultanément.

Comme nous l'avons déjà souligné, le processus du transfert de masse est décrit par le modèle du double film. La cinétique de la réaction de biodégradation est décrite par la loi de Monod. La relation du bilan du transfert suivi d'une biodégradation s'écrit :

$$\frac{dC_l}{dt} = K_L a (C^* - C_l) - V_m \frac{C_l}{C_l + K_m} \quad (\text{VIII.4})$$

où

C^* = concentration en polluant dans la couche liquide à saturation (kg m^{-3})

C_l = concentration du polluant au sein de la couche liquide (kg m^{-3})

À l'équilibre, le substrat ne s'accumule pas à l'interface liquide-biofilm ($dC/dt = 0$). Par conséquent, le flux du transfert de masse gaz-liquide est égal au flux de consommation du substrat dans le biofilm. L'équation du bilan de transfert (VIII.4) s'écrit :

$$K_L a (C^* - C_l) = V_m \frac{C_l}{C_l + K_m} \quad (\text{VIII.5})$$

Cette équation admet quatre inconnues ($K_L a$, C_l , V_m et K_m). En introduisant des variables adimensionnelles, on réduit le nombre d'inconnues à deux (Da et κ) :

$$x = \frac{C_l}{C^*}, \quad Da = \frac{V_m}{K_L a C^*} = \frac{V_m}{K_L a C_l H_L}, \quad \kappa = \frac{K_m}{C^*} \quad (\text{VIII.6})$$

où (Da) est le nombre de Damköler ; il est défini par Bailey et Ollis (1986) comme étant le rapport entre le flux maximal de la réaction mise en jeu et le flux maximal de transfert.

L'équation du bilan massique à l'équilibre du substrat devient :

$$\frac{1-x}{Da} = \frac{x}{\kappa+x} \quad (\text{VIII.7})$$

En posant $\omega = da + \kappa - 1$, la résolution de l'équation (VIII.7) est donnée par Bailey et Ollis (1986) :

$$x = \frac{\omega}{2} \left(\pm \sqrt{1 + \frac{4\kappa}{\omega^2}} - 1 \right) \quad (\text{VIII.8})$$

Le signe (\pm) tient compte de la valeur de (ω) qui peut être positive ou négative. Si $Da \ll 1$, le flux maximal de transfert est très grand devant le flux de la consommation par la réaction biologique (la résistance au transfert gaz-liquide est faible). On a alors affaire à un régime limité par la réaction. Inversement, lorsque la résistance au transfert de masse est importante, le transfert est le processus limitant. Da est alors supérieur à l'unité.

II.2.1. Détermination de V_m

La relation de Michaelis-Menten (II.36) permet de déterminer les principaux paramètres cinétiques de la biodégradation (V_m , K_m). Elle a été développée à partir d'expériences utilisant une culture pure de bactéries se multipliant à partir d'un seul substrat organique. Cependant, de nombreux auteurs ont utilisé cette relation dans le cas de cultures hétérogènes, c'est-à-dire contenant un mélange de populations bactériennes.

En admettant une faible variation de la biomasse lors des essais lorsque ces derniers sont réalisés une fois un régime quasi-stationnaire est atteint par rapport à l'épaississement du biofilm et lorsque la durée de ces essais ne dépasse pas une journée, la concentration en biomasse sera supposée constante pour déterminer le paramètre V_m . Ce dernier sera donc calculé en appliquant la méthode de Hanes-Woolf décrite précédemment (Chapitre VII, section IV.2) :

$$\frac{B_v}{r_v} = \frac{K_m}{V_m} + \frac{B_v}{V_m} \quad (\text{VIII.9})$$

La constante cinétique V_m est déterminée à partir de l'étude du comportement du réacteur à un débit gazeux de $0,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ et à un débit liquide de $0,5 \text{ l h}^{-1}$ (Chapitre V, section VII). Cette expérience a conduit à l'obtention d'une vitesse volumique de dégradation maximale de $4,2 \text{ kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$.

La valeur de la vitesse volumique maximale V_m prédite est de $4,93 \text{ kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$. Rappelons qu'une valeur toute proche, de $4,8 \text{ kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ a été obtenue lors d'une expérience où le pH du milieu atomisé a été ajusté à 6,7 avec un milieu nutritif fortement tamponné (chapitre V, section IX.4). Le débit gazeux appliqué a été alors de 1000 l h^{-1} et la charge appliquée de $18 \text{ kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ correspondant à une concentration en phase gazeuse de $14,25 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$. La concentration à saturation en phase liquide lui correspondant est de $2,85 \text{ kg m}^{-3}$.

II.2.2. Estimation du coefficient de transfert K_L

Une estimation purement physique de K_L peut être obtenue sur la base des équations (II.3), (II.12) et (II.27). Cette dernière équation permet, en connaissant le débit liquide de $0,5 \text{ l h}^{-1}$ injecté par l'atomiseur, de déterminer une épaisseur de la couche liquide de $40 \mu\text{m}$. En considérant donc une répartition uniforme du liquide, et en injectant dans l'équation (II.3) la valeur de l'épaisseur estimée de la couche liquide en tant qu'épaisseur de film liquide (δ_L), on peut montrer que K_L vaut $3,5 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$. La valeur de D_L ayant permis d'obtenir cette valeur est de $14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ces données nous permettent de calculer une constante $K_L a$ rapportée au volume du réacteur de $9,45 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. En injectant ces valeurs dans l'expression du nombre de Damkoler (VIII.6), il vient que Da vaut au maximum 0,021 pour la MEK. Notons qu'une estimation physique de l'épaisseur de la couche liquide en tant qu'épaisseur du film liquide confère à ce dernier une épaisseur δ_L maximale. Il en résulte, selon l'équation (VIII.6) que la valeur du nombre de Damkoler ainsi déterminée est une valeur maximale.

Cette valeur indique que le taux de transfert maximal est nettement plus élevé que la vitesse de réaction maximale. La résistance de transfert de masse est donc négligeable et le système est limité par le régime biologique. Ceci n'est pas étonnant compte tenu des résultats de l'expérience

d'assèchement du biofilm qui a révélé l'absence de limitation de transfert externe.

En outre, il est possible, par le biais de l'équation (VIII.6) appliquée à l'oxygène de déterminer une valeur maximale de l'épaisseur du film liquide séparant la phase liquide du biofilm. Sachant qu'il n'existe pas de résistance au transfert externe du substrat, il en va de même pour l'oxygène, corollaire incontournable de la réaction biologique. Par conséquent, le nombre de Damköler appliqué à l'oxygène est également inférieur à l'unité :

$$Da = \frac{V_m}{K_l a C^*} < 1 \quad (\text{VIII.10})$$

L'inégalité (VIII.10) peut s'écrire :

$$K_l > \frac{V_m}{a C^*} \quad (\text{VIII.11})$$

$$\text{soit encore } \delta_l < \frac{D_l a C^*}{V_m} \quad (\text{VIII.12})$$

Il en résulte que l'épaisseur maximale du film liquide est de 7 μm . Cette valeur a été trouvée en considérant un transfert volumique de 7,67 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$ d'oxygène nécessaire à la dégradation de 4,93 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$ de MEK.

II.3. RECHERCHE D'UNE EQUATION GENERALISEE DE PERFORMANCE POUR UN ECOULEMENT INFINIMENT MELANGE

A très faible concentration, la charge appliquée est si faible que l'élimination est assurée à presque 100 % par un système en sous régime où une partie du biofilm est inactive. Avec une concentration moyenne, un régime limité par la diffusion au sein du biofilm s'installe. Les expériences de dégradation de la MEK ont montré que l'hypothèse d'un contrôle diffusionnel était plausible. Un régime limité par le transfert externe, c'est-à-dire, par le film liquide est à écarter au vu des résultats obtenus lors de l'expérience d'assèchement du biofilm et de la valeur du nombre de Damköler qui vient d'être calculée.

Les résultats de nos expériences ont donc montré une augmentation de la vitesse volumique de dégradation de la MEK avec la charge appliquée indiquant une réaction d'ordre $\frac{1}{2}$ liée à l'existence d'un régime limité par la diffusion (Harremoës, 1978; Ollis et Bailey, 1986) et le passage rapide à

une zone de dégradation maximale voire d'inhibition croissante de l'activité de la biomasse. A cette zone de transition correspond une capacité maximale d'élimination apparente, les pleines capacités de dégradation n'étant jamais atteintes à cause de problèmes diffusionnels et ou d'inhibition. La valeur de la profondeur de pénétration du biofilm en est la parfaite illustration (Chapitre VII, section IV.3). En effet, on a pu évaluer une profondeur de pénétration maximale du substrat de 2,76 mm pour une épaisseur totale moyenne de biofilm de 5,45 mm. Dans ces conditions, le régime est limité par la diffusion car seule une partie du biofilm participe à la réaction.

Considérant que le réacteur tubulaire est en régime diffusionnel, l'équation de diffusion (II.11) est valable tant pour la diffusion au sein d'un film liquide (Lewis et Whitman, 1924) qu'au travers d'un film biologique (Characklis *et al.*, 1990). Deux grandeurs caractéristiques du gaz, à savoir la diffusivité ($m^2 s^{-1}$) et le gradient de concentration ($kg m^{-3}$) interviennent. En admettant que le substrat diffuse à travers le film liquide d'une part (diffusion externe) et à travers le film biologique, d'autre part (diffusion interne), la diffusion sera caractérisée par une constante de diffusion effective D_e du gaz dans le milieu considéré. L'équation (II.11) peut s'écrire :

$$\frac{dC}{dt} = D_e (C^* - C_s) \frac{a}{\delta} \quad (VIII.13)$$

dans laquelle D est la diffusivité du gaz dans le milieu considéré, δ est l'épaisseur du film contrôlant la diffusion, qu'il soit biologique ou liquide, et a est la surface spécifique colonisée par la biomasse active. Considérant une concentration nulle en substrat au-delà du film contrôlant la diffusion, il vient (Lee, 1991):

$$\frac{dC}{dt} = D_e C^* \frac{a}{\delta} \quad (VIII.14)$$

Dans cette équation, le produit $D_e C^*$ est une caractéristique du gaz diffusant, tandis que le rapport a/δ est une caractéristique du réacteur dans des conditions de fonctionnement déterminées. Ne connaissant pas la nature du milieu dans lequel a lieu la diffusion du gaz, le coefficient de diffusion effective est représentatif du transfert de masse global du gaz. Les biofilms réduisant fortement les taux de diffusion, on peut, par conséquent, exprimer la constante D_e par le produit de la diffusivité du substrat dans l'eau et une constante que nous noterons A , intégrant les caractéristiques du milieu diffusionnel, comparativement à celles de l'eau (Thalasso, 1993). L'équation (VIII.14) peut donc s'écrire :

$$\frac{dC}{dt} = D_1 C^* \left(A \frac{a}{\delta} \right) \quad (VIII.15)$$

dans laquelle D_l est la diffusivité du gaz dans l'eau et C^* est la concentration en gaz dissout à l'interface entre le gaz et le film contrôlant la diffusion.

Thalasso (1993) exprime le dernier terme de l'équation (VIII.15) par un facteur de performance F_p qui regroupe l'ensemble des caractéristiques du film contrôlant la diffusion. L'équation (VIII.15) peut donc s'écrire :

$$\frac{dC}{dt} = D_l C^* \frac{Aa}{\delta} = D_l C^* F_p a \quad (\text{VIII.16})$$

Faisant le bilan de masse du substrat gazeux, il vient :

$$Q_{g,sp} \cdot C_{g0} = Q_{l,sp} \cdot C_{le} + Q_{g,sp} \cdot C_{ge} + \frac{dC}{dt} \quad (\text{VIII.17})$$

C_{g0} = concentration du gaz affluent (kg m^{-3})

C_{ge} = concentration du gaz effluent (kg m^{-3})

$Q_{g,sp}$ = débit gazeux spécifique ($\text{m}^3 \text{m}_r^{-3} \text{s}^{-1}$)

$Q_{l,sp}$ = débit liquide spécifique ($\text{m}^3 \text{m}_r^{-3} \text{s}^{-1}$)

On peut écrire à partir des équations (VIII.16) et (VIII.17) :

$$Q_{g,sp} \cdot C_{g0} = Q_{l,sp} \cdot C_{le} + Q_{g,sp} \cdot C_{ge} + D_l F_p a C^* \quad (\text{VIII.18})$$

En régime diffusionnel, on peut admettre que le gradient de concentration de gaz dans la couche liquide est très faible (Van't Riet et Tramper, 1991) et de ce fait, la concentration de substrat au sein de la phase liquide peut être déterminée à partir de la loi d'Henry (VIII.16). Cette approximation est corroborée par les mesures des concentrations de MEK effluente dans les phases gazeuse et liquide.

$$C_{le} = \frac{C_{ge}}{H_c} \quad (\text{VIII.19})$$

De plus, dans le cas d'un écoulement de type infiniment mélangé applicable au réacteur tubulaire, la concentration en substrat au sein de la phase gazeuse doit être considérée comme uniforme, c'est-à-dire, que la concentration en substrat au sein du réacteur est égale à la concentration en substrat effluent.

L'équation (VIII.19) peut par conséquent s'écrire :

$$Q_{\text{ext}} \cdot C_{\text{e}} = Q_{\text{int}} \cdot \frac{C_{\text{se}}}{H_{\text{c}}} + Q_{\text{ext}} \cdot C_{\text{se}} + \frac{D_i F_p a}{H_{\text{c}}} C_{\text{se}} \quad (\text{VIII.20})$$

d'où

$$C_{\text{se}} = \frac{Q_{\text{int}} \cdot C_{\text{e}}}{Q_{\text{int}} + Q_{\text{ext}} + \frac{D_i F_p a}{H_{\text{c}}}} \quad (\text{VIII.21})$$

La vitesse volumique de dégradation r_v peut donc s'écrire :

$$r_v = Q_{\text{ext}} \cdot C_{\text{e}} - \left(Q_{\text{int}} \cdot \frac{C_{\text{se}}}{H_{\text{c}}} + Q_{\text{ext}} \cdot C_{\text{se}} \right)$$

$$r_v = \left[C_{\text{e}} - C_{\text{se}} \frac{\left(\frac{Q_{\text{int}}}{H_{\text{c}}} + Q_{\text{ext}} \right)}{Q_{\text{int}} + Q_{\text{ext}} + \frac{D_i F_p a}{H_{\text{c}}}} \right] Q_{\text{ext}} \quad (\text{VIII.22})$$

Comme nous l'avons fait remarquer, le gaz diffusant le moins facilement est le gaz qui présente le produit $C^* D_i$ le plus faible. Si on tient compte de la stoechiométrie reliant les constituants du gaz, il s'ensuit que le contrôle de la diffusion sera réalisé par le constituant du gaz possédant le quotient de transfert χ le plus faible (Thalasso, 1993).

$$\chi = \frac{C^* D_i}{N M_{\text{M}}} \quad (\text{VIII.23})$$

χ = quotient de transfert ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)

N = coefficient stoechiométrique du constituant du gaz

M_{M} = masse molaire du constituant du gaz (kg mol^{-1})

L'utilisation de l'équation de transfert (VIII.22) qui vient d'être développée permet de mettre en évidence un facteur de performance (F_p) de l'ordre de $0,14 \cdot 10^6 \text{ m}^2$. Cette valeur a été déterminée comme suit.

Considérons la vitesse maximale de dégradation de la MEK obtenue expérimentalement ($4,8 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$). Le débit gazeux spécifique était de $14,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ gaz m}^{-3} \text{ s}^{-1}$, la concentration affluente en MEK de $14,25 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ et la concentration effluente de $9,25 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$. Etant donné que l'écoulement était du type infiniment mélangé, la concentration du substrat au sein du réacteur était nécessairement égale à la concentration effluente. Par conséquent, l'équation (VIII.23) montre que la MEK n'est pas le composé limitant le transfert ($C_g > 53,5 \cdot 10^{-6} \text{ kg m}^{-3}$). Ainsi, l'équation (VIII.22), basée sur l'oxygène ($r_v = 7,46 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1} = 8,64 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}_r^{-3} \text{ s}^{-1}$, $C_o = 0,266 \text{ kg m}^{-3}$, $H_o = 35,38$, $a = 27 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ et $D_l = 31 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) permet de déterminer une valeur de F_p de $0,14 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$.

Le facteur de performance est un outil de comparaison intéressant des différents procédés de bioépuration car il permet de déterminer le système le plus favorable au transfert de masse. L'utilisation d'un biofiltre traitant la MEK par Deshusses *et al.* (1995) a permis d'obtenir une vitesse volumique de dégradation maximale de l'ordre de $3,0 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ à un débit gazeux spécifique de $12,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ m}_r^{-3} \text{ s}^{-1}$. La surface spécifique du support utilisé consistant en un mélange de compost et de sphères de polystyrène était de $150 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Ces données permettent de calculer un facteur de performance de $0,024 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$. Ces valeurs des facteurs de performance permettent, au moyen de l'équation (VIII.22) de rechercher une valeur de surface spécifique que devrait présenter le support "tubulaire" pour atteindre une performance équivalente à ce biofiltre. Cette valeur est de $16,8 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Ce raisonnement nous amène à conclure que l'amélioration du transfert de masse dans notre système passe nécessairement par l'augmentation de la surface spécifique que devrait présenter le support "tubulaire" pour atteindre des performances plus élevées. Dans des conditions de gestion similaires, l'augmentation de la surface spécifique du support à $150 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ permettrait d'obtenir une vitesse de transfert d'oxygène de l'ordre de $37,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ soit une vitesse volumique de consommation de MEK égale à $24,2 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$.

III. DISCUSSION

La discussion qui va suivre porte, d'une part, sur le comportement dynamique des phases gazeuse et liquide et sur la croissance et la répartition de la biomasse au sein du réacteur tubulaire, d'autre part.

III.1. ASPECTS DE TRANSFERT DE MASSE

L'atomiseur utilisé injecte le substrat gazeux à une vitesse supérieure à 100 m s^{-1} . Connaissant le diamètre de l'orifice d'injection qui est de $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, la section qu'il présente est donc de $1,76 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Les débits gazeux injectés lors des essais valant $0,5$ et $1,0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, on peut déduire des vitesses de l'écoulement gazeux en sortie de l'atomiseur de 90 et 180 m s^{-1} respectivement. Nul doute que ces vitesses très élevées vont créer une agitation au sommet du réacteur excluant toute inhomogénéité de la phase gazeuse. Ainsi, le brouillard ainsi que sa répartition sur la zone active peuvent être considérés uniformes.

Vu sous l'angle du transfert de masse, le film liquide représente une barrière à la diffusion du substrat. Selon la théorie du double film de Lewis et Whitman, ce film liquide n'est constitué que d'une partie de la couche liquide. Celle-ci a été évaluée à $40 \mu\text{m}$. Le liquide dans notre système est relativement statique. On peut montrer que le flux gazeux n'impose que de très faibles forces de cisaillement sur le liquide et n'a de ce fait que très peu d'influence sur l'épaisseur de la couche liquide. L'épaisseur maximale du film liquide estimée au moyen de l'équation du nombre de Damköler (VIII.6) est donc étonnamment faible, surtout en regard de celles citées par la littérature. Néanmoins, l'équation (II.27) est simpliste puisqu'elle considère un écoulement parfaitement uniforme ce qui n'est pas prouvé d'un point de vue microscopique. De nombreux modèles mathématiques permettent la détermination du coefficient de transfert du film liquide dans les réacteurs à bulles qui permettent l'estimation de l'épaisseur du film liquide. Ces valeurs sont reprises au Tableau VIII.2 à titre de comparaison. Le maximum de $7 \mu\text{m}$ ne paraît cependant pas invraisemblable. Ce maximum, nettement inférieur aux valeurs citées par la littérature en ce qui concerne les technologies plus classiques confirme le bon comportement hydrodynamique du réacteur DIB.

Dans le cas de débits liquides de $0,15 \text{ l h}^{-1}$ et de $0,9 \text{ l h}^{-1}$, les épaisseurs des couches liquides étaient de $27 \mu\text{m}$ et $49 \mu\text{m}$ respectivement. Les vitesses volumiques maximales de dégradation observées étaient de $3,7$ et $3,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ respectivement. Outre le fait qu'une diminution du débit liquide injecté favorise un meilleur transfert du substrat, il n'en demeure pas moins que les épaisseurs de couches liquides calculées sont extrêmement petites et le rendement incomplet ne peut trouver son explication qu'au niveau du régime biologique.

Tableau VIII.2. Ordre de grandeur de l'épaisseur du film liquide, selon différents auteurs.

Système	Epaisseur du film liquide (m)	Auteur/modèle
Colonne à bulles avec agitation (bulles $< 2,5 \cdot 10^{-3}$ m)	$240 \cdot 10^{-6}$	Calderbank et Moo-Young, 1961
Colonne à bulles avec agitation (bulles $< 2,5 \cdot 10^{-3}$ m)	$1500 \cdot 10^{-6}$	Calderbank et Moo-Young, 1961
Colonne à bulles avec agitation (agitation extrême)	$10 - 20 \cdot 10^{-6}$	Hugmark, 1967
Colonne à bulles avec agitation (agitation faible)	$300 - 500 \cdot 10^{-6}$	Hugmark, 1967
Colonne à bulles avec agitation (bulles de 1 à $10 \cdot 10^{-3}$)	$2 - 8 \cdot 10^{-6}$	Akita et Yoshida, 1974
Colonne à bulles avec agitation (agitation extrême)	$10 - 20 \cdot 10^{-6}$	Schugerl <i>et al.</i> , 1978
Colonne à bulles avec agitation (agitation faible)	$300 - 500 \cdot 10^{-6}$	Schugerl <i>et al.</i> , 1978
Colonne à bulles sans agitation	$40 \cdot 10^{-6}$	Liss et Slater, 1974

III.2. ASPECTS BIOLOGIQUES

Après 300 jours de fonctionnement, la croissance a conduit à une concentration en biomasse active de l'ordre de 48,7 kg par m³ de réacteur. Après assechement de la biomasse (à 105 °C jusqu'à poids constant), celle-ci ne correspondait plus qu'à 61 g, soit 3,2 kg_{DS} par m³ de réacteur. Ainsi, 12,8 kg de la boue biologique représentent la teneur en eau du biofilm attribuable aux micro-organismes. Connaissant la concentration en boue biologique, il est aisé de déduire une teneur totale en eau de l'ordre de 93,4 %. Si les profils de concentration en boue biologique et en biomasse active sur le chapeau du réacteur diffèrent de ceux du tronc, il n'en demeure pas moins que le profil de la concentration en substrat est uniforme le long du réacteur. Ceci n'est pas étonnant puisque l'atomiseur utilise injectait la phase gazeuse au sein du réacteur à une vitesse plusieurs milliers de fois supérieure à la vitesse moyenne de l'écoulement gazeux, provoquant de fortes turbulences.

Rapportant la vitesse volumique maximale de dégradation observée de 4,8 kg m⁻³ j⁻¹ à la concentration observée en biomasse, il s'ensuit que chaque kg_{DS} de biomasse active est capable de consommer 1,5 kg_{MEK} par jour. Cependant, les expériences ont permis de reprocher au réacteur DTB un rendement de dégradation inférieur à 100 % à toutes les charges appliquées. Nous avons attribué ce défaut au régime diffusionnel et à l'acidification du biofilm.

IV. CONCLUSION

La recherche de conditions favorables au transfert est l'un des objectifs recherchés pour l'optimisation du fonctionnement du réacteur DTB. Ces conditions ont fait l'objet d'une expérimentation avec comme substrat gazeux la MEK. Le processus de dégradation étant aérobie, la consommation de l'oxygène est un corollaire inévitable de la dégradation de la MEK. Par conséquent, les résultats ont été exprimés en termes de vitesse volumique de transfert d'oxygène. Cette grandeur est non seulement couramment utilisée dans la littérature mais c'est une grandeur plus spécifique des capacités maximales de transfert, puisque l'oxygène diffuse beaucoup plus difficilement que la MEK dans la gamme des concentrations de substrat testées.

On a vu que le réacteur DTB consiste en un système principalement gazeux avec des performances de transfert particulièrement intéressantes. D'une part, le brouillard présente une teneur en liquide de l'ordre de 1% sous la forme de gouttelettes de 30 microns de diamètre. Le liquide du brouillard

entre très rapidement en équilibre avec la phase gazeuse bien avant son arrivée sur la biomasse. D'autre part, les implications des capacités de transfert observées sur l'épaisseur du film liquide ont été mises en évidence. L'épaisseur maximale de ce film liquide, au sens de Lewis et Whitman du terme, ne pourrait dépasser quelques microns au sein du réacteur "tubulaire". Outre la limitation de la présence de liquide, le réacteur DTB offre des conditions hydrodynamiquement défavorables à l'établissement d'une barrière diffusionnelle importante.

L'expérimentation du réacteur DTB a permis de mettre en évidence une vitesse volumique maximale de $4,8 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ qui est loin d'être négligeable au vu des performances de dégradation rapportées par la littérature. Après avoir mis en évidence les capacités de dégradation de la MEK par le réacteur, nous avons montré que le système est limité par la diffusion du substrat au sein du biofilm et par la biologie (conditions acides).

En outre, une équation a été développée afin de prédire le comportement physique du réacteur DTB face à un substrat gazeux quelconque. Cependant cette équation ne tient aucunement compte des capacités biologiques de la biomasse intégrée dans le réacteur et n'est supposée valable donc que pour le système présenté dans ce travail. Cette équation permet de prédire qu'une augmentation des capacités intrinsèques du système peut être obtenue en augmentant la surface d'échange spécifique.

CHAPITRE IX. PERSPECTIVES ET CONCLUSION GENERALE

I. PERSPECTIVES

Le modèle de dispersion Gaussienne utilisé dans la partie A permet de représenter la réalité avec un certain degré d'incertitude si on considère les hypothèses servant de fondement à son élaboration. Par conséquent, des mesures sur le terrain visant à apprécier avec précision la qualité de l'air s'avèrent nécessaires. Un réseau de surveillance de l'air devrait donc être conçu. Les objectifs principaux de ce dernier sont l'évaluation du degré de pollution de l'air autour du complexe et l'appréciation du modèle mathématique utilisé. Le choix approprié des points d'échantillonnage est déterminant pour la réussite d'un tel réseau. Ce choix est basé sur les conditions météorologiques défavorables (instables et neutres) qui permettent de délimiter des zones de surveillance potentielle. Celles-ci sont, par conséquent, susceptibles d'être le siège de concentrations en polluant maximales.

Les résultats présentés dans la partie B montrent que, par le développement d'un design plus adapté, l'utilisation d'un support plan présentant une surface spécifique de $150 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ permettrait l'obtention d'une vitesse de transfert d'oxygène de l'ordre de $37,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ j}^{-1}$. Dans ce cadre, une structure parfaitement plane, contrairement aux supports réticulés qui comportent des risques importants de colmatage, serait idéale. On peut ainsi envisager de placer au sein du réacteur un assemblage de plusieurs tubes d'un diamètre compris entre un à plusieurs centimètres ou bien utiliser une structure en "nid d'abeilles". Celle-ci est parfois utilisée dans les lits bactériens (Degremont, 1972). L'avantage d'un tel design serait non seulement d'augmenter la surface spécifique mais aussi de limiter le détachement. Si ce dernier survient dans un tube ou une cellule de nid d'abeille, l'attachement du biofilm dans la cellule voisine n'en sera pas affecté. L'existence d'une multitude de tubes serait également une solution judicieuse car le décrochement du biofilm dans un seul tube n'affecterait que très légèrement la performance globale du réacteur. Cependant, une mesure supplémentaire s'impose dans ces types de design. Un contrôle très rigoureux et efficace de la croissance fongique devrait être recherché afin d'éviter que la biomasse ne colmate les tubes ou les cellules.

On pourrait imaginer un scénario d'application de la structure en "nid d'abeilles" comme on l'a souligné. Ces structures sont constituées d'un assemblage de "canaux" hexagonaux parfaitement rectilignes (Figure IX.1). Les cellules hexagonales, placées dans un axe vertical, constitueraient

d'excellents supports de fixation de biomasse active. Ces structures sont disponibles dans une large gamme de dimensions et de matériaux constitutifs (PVC, résines, etc.). De plus, elles présentent les qualités de résistance physique et chimique désirée. Les supports résinés présentent l'avantage de ne pas rétrécir sous l'effet de l'humidité. Chaque alvéole est isolée des autres ce qui permet de conserver l'homogénéité du brouillard obtenue au sommet du support. En prenant, à titre d'exemple, un nid d'abeilles de 9 mm d'arête et présentant donc une surface spécifique de $250 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, il est possible de déterminer à partir de l'équation (VIII.22) les performances d'un réacteur intégrant un tel support. On peut raisonnablement considérer que le biofilm qui se développerait dans un tel support serait de même nature que celui ayant colonisé le réacteur DTB. Cela nous permet de considérer un facteur de performance de $0,14 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$. Cette supposition nous permet de déterminer un transfert de $58,3 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ d'oxygène dans des conditions de gestion identiques, correspondant à une capacité d'élimination de MEK de l'ordre de $37,5 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$. On peut également montrer par le biais de l'équation de généralisation des capacités de transfert (VIII.22) que le transfert d'oxygène tend asymptotiquement vers une valeur limite lorsque le débit de gaz injecté dans le réacteur augmente. La valeur maximale de la vitesse de transfert est de l'ordre de $70 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ d'oxygène, soit $45 \text{ kg m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ de MEK pour un débit gazeux injecté d'environ $5400 \text{ m}^3 \text{ m}_r^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Comme nous l'avons souligné, la littérature cite classiquement une gamme de 20 à 200 g de polluant éliminé par $\text{m}^3_{\text{réacteur}}$ par h pour les technologies classiques de biofiltration. Au moyen du réacteur DTB-MEK, nous avons obtenu une vitesse volumique de dégradation maximale de l'ordre de $200 \text{ g}_{\text{MEK}} \text{ m}_r^{-3} \text{ h}^{-3}$. Nous avons également montré que l'utilisation d'une support "nid d'abeilles" permettrait par simple augmentation de la surface spécifique du support, d'atteindre des vitesses volumiques de l'ordre de $1560 \text{ g}_{\text{MEK}} \text{ m}_r^{-3} \text{ h}^{-1}$, soit environ huit fois plus élevées que la gamme citée par la littérature. L'écart entre les performances citées par la littérature et celles obtenues au moyen du réacteur DTB-MEK n'est pas suffisamment grand pour conclure à des performances supérieures à celles des technologies plus classiques. Cependant, notre exemple d'application a fonctionné sans exploiter les capacités optimales de dégradation que pourrait présenter un support possédant une surface spécifique comparable à celle des procédés décrits dans la plupart des cas.

Les principales orientations à envisager pour l'obtention de meilleures performances se résument aux points suivants :

- Le contrôle de l'acidification du biofilm

- Une meilleure rétention du biofilm sur la paroi du réacteur
- Un contrôle optimal de l'épaisseur du biofilm
- L'augmentation de la surface de fixation du biofilm, en s'assurant d'éviter tout colmatage

II. CONCLUSION GENERALE

Ce travail a traité, dans sa première partie, de l'évaluation de la pollution liée aux émissions de SO_2 au voisinage du complexe des engrais azotés et phosphates de Annaba. Outre l'excès de pollution à court terme pendant les quatre mois considérés (Janvier, Mai, Juillet et Novembre) de l'année 1990, des conditions météorologiques défavorables sont susceptibles d'entraîner des pics de pollution excédant la norme horaire de $1300 \mu\text{g m}^{-3}$. Par ailleurs, il s'avère que le lessivage de SO_2 par les précipitations ne contribue que très peu au dépôt total de ce polluant. Le dépôt sec moyen étant de $3,73 \cdot 10^3 \text{ kg hectare}^{-1} \text{ an}^{-1}$, il présente, quant à lui, un risque d'acidification des cours d'eau. De plus, l'évaluation du pH au sein des précipitations a montré l'importance du rôle joué par les réactions de dissociation en phase aqueuse vu qu'elles entraînent des pH compris entre 4.2 et 4.7 malgré l'absence des mécanismes de production des sulfates les plus importants.

Dans la deuxième partie de ce travail, une technique innovante de bioépuration de gaz chargés en composés toxiques a été étudiée en utilisant comme polluant la méthyle éthyle cétone. Cette étude a montré que la dégradation d'un composé organique volatil en réacteur ne peut être menée avec succès si on considère celui-ci comme une "boîte noire". L'aspect du contrôle a rendu possible cette étude. En effet, l'apport indépendant du substrat gazeux et de la solution nutritive ainsi que l'accès facile à la biomasse active permettent d'étudier l'influence des conditions de gestion et de design sur l'activité du biofilm. Cette étude a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- La caractérisation en réacteur batch de l'inoculum de départ et du biofilm formé au sein du réacteur : cela a permis de suivre l'évolution de sa composition, de sa cinétique de croissance et de dégradation. Cette caractérisation a révélé l'apparition d'une composante fongique à même de dégrader la MEK mais à l'origine d'un épaissement incontrôlé du biofilm. Celui-ci, malgré sa résistance à l'acidification, présente en plus une résistance au transfert interne accrue. En outre, l'origine de l'acidification semble avoir été trouvée. Il semble que celle-ci soit due à la nitrification des ions NH_4^+ .
- La caractérisation du biofilm colonisant le réacteur du point de vue de la dynamique de son comportement : le suivi de deux cycles de détachement-renouvellement du biofilm a montré que

les performances de dégradation du polluant n'augmentent pas avec son épaissement. L'activité maximale est atteinte lorsque le biofilm est encore très fin.

- L'établissement de la relation entre les performances du réacteur et les conditions de gestion telles que le débit gazeux, le débit liquide, le pH, la concentration en MEK et en oxygène : dans ce contexte, les expériences de variation de charge ont montré que la charge critique pour le biofilm augmente avec la charge de croisière et que la vitesse de dégradation maximale est indépendante de la concentration quel que soit le poids du biofilm. Bien que cette vitesse volumique de dégradation maximale semble acceptable, il n'en demeure pas moins que l'efficacité d'élimination est, elle, souvent partielle. Contrairement au fonctionnement en mode batch, le réacteur DTB-MEK a, de plus, révélé l'apparition d'un phénomène d'inhibition de l'activité microbienne. Par conséquent, les paramètres cinétiques déterminés en réacteur batch ne peuvent malheureusement pas être transposés au réacteur DTB-MEK. En outre, l'augmentation de la force tampon du milieu nutritif a entraîné trois effets positifs : la disparition du gradient de pH à la surface du biofilm, l'absence d'inhibition aux charges élevées et l'augmentation de la vitesse volumique de dégradation de 3,5 à 4,8 $\text{kg m}_r^{-3} \text{j}^{-1}$.

Par ailleurs, le design rudimentaire du réacteur laisse entrevoir de nombreuses possibilités d'amélioration. Envisageant une telle amélioration, nous avons montré que par le choix d'un support présentant une surface spécifique de $250 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, une vitesse volumique de transfert d'oxygène de l'ordre de $58,3 \text{ kg}_{\text{oxygène}} \text{ m}_r^{-3} \text{ j}^{-1}$ n'était pas exclue.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Agathos, S.N., Hellin, E., Ali-Khodja, H., Deseveaux, S., Vandermesse, F. & Naveau, H. (1997). Gas-phase methyl ethyl ketone biodegradation in a tubular biofilm bioreactor : microbiological and bioprocess aspects. *Biodegrad.*, **8** : 251-264.
- Aiba, S., Humphrey, A.E. & Millis, N.F. (1973). *Biochemical engineering*. Academic Press. New York and London.
- Akita, K. & Yoshida, F. (1974). Bubble size, interfacial area and liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns. *Ind. & Eng. Chem.*, **13**(1) : 84-89.
- Alexander, M. (1994). Kinetics. In : *Biodegradation and bioremediation* (pp. 71-101). Academic press, New York, USA.
- Ali-Khodja, H. & Kebabi, B. (1998). Assessment of wet and dry deposition of SO₂ attributable to a sulfuric acid plant at Annaba, Algeria. *Environ. Int.*, **24**(7) : 799-808.
- Ali-Khodja, H. & Kebabi, B. Simulation of SO₂ dispersion around a sulphuric acid plant at Annaba (Algeria). *Proceedings of the second Arab Management Conference*. Bradford, UK, 5-7 July 1994.
- American Society of Mechanical Engineers. (1973). *Recommended guide for the prediction of the dispersion of airborne effluents*, 2nd Ed., ASME, New York.
- Ancia, R. (1993). *Comportement microbien en système essentiellement gazeux (caractérisation du réacteur "Mist-Foam")*. Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme en Sciences Naturelles Appliquées : Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences Agronomiques, Unité de Génie Biologique.
- Anderson, J.G. (1983). Immobilized cell and film reactor systems for filamentous fungi. In : Smith, L.E., Berry, D.R. & Kristiansen, B. (Eds), *The filamentous fungi* (pp. 145-170). Arnold. ISBN 0-713-128577.

Andrews, G.F. & Noah, K.S. (1995). Design of gas-treatment bioreactors. *Biotechnol. Prog.*, **11**: 498-509.

Anonyme (1995). Buses de pulvérisation et accessoires pour toutes applications industrielles. Lechler international GmbH, P.O. Box 1709, Hoehenstrasse 24, D-7012 Fellbach, Allemagne.

Applegate, D.H. & Bryers, J.D. (1991). Effects of carbon and oxygen limitations and calcium concentrations on biofilm removal processes. *Biotechnol. Bioeng.*, **37** : 17-25.

Atkinson, B. (1974). *Biochemical reactors*. Pion, London.

Bailey, J.E., Axe, D.D., Doran, P.M., Galazzo, J.L., Reardon, K.F., Seressiotis, A. & Shanks, J.V. (1987). Redirection of cellular metabolism, analysis and synthesis. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **506** : 1-23.

Bailey, D.F & Ollis, J.E. (1986). *Biochemical engineering fundamentals*. 2nd Ed. McGraw-Hill International Edition, ISBN 0-07-066601-6.

Becker, H.G. (1924). Mechanism of absorption of mixtures of moderately soluble gases in water. *Ind. Eng. Chem.*, **16**(12) : 1220-1223.

Belkhadir, R., Capdeville, B & Roques, H. (1988). Fundamental descriptive study and modelization of biological film growth – I. Fundamental descriptive study of biological film growth. *Wat. Res.*, **22**(1) : 59-69.

Bremner, J.M. (1965). Inorganic forms of nitrogen. In : Black, C.A., Evans, D.D., White, J.L. *et al.* (Eds), *Methods of soil analysis – Chemical and microbiological properties* (Agronomy N° 9, part 2, pp. 1179-1237). Am. Soc. Agronomy, Madison, Wisconsin, USA.

Breznak, J.A., Cooksey, K.E., Eckhardt, F.E.W. & Filip, Z. (1984). Activity on surfaces. In : Marshall, K.C. (Eds.), *Proceedings on microbial adhesion and aggregation* (pp. 203-221). Dahlem Konferenzen, Life Sciences Research, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, Springer-Verlag, ISBN 3-540-13996-6.

Brook, J.R., Samson, P.J. & Sillman, S. (1993). The relationship between upwind SO₂ emissions and SO₄²⁻ concentrations in precipitation at six sites in the eastern U.S.A. *Atmos. Environ.*, **27A** : 1765-1779.

Browning, E.M.D. (1965). Ketones. In : Toxicity and metabolism of industrial solvents (Chap. 8, pp. 412-462), Elsevier Publishing Company, Amsterdam.

Bryers, J.D. (1993). Bacterial biofilms. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **4** : 197-204.

Bryers, J.D. & Characklis, W.G. (1990). Biofilms in water and wastewater treatment. In *Biofilms*. Characklis, W.G. and Marshall, K.C. (Eds) (Chap.17, pp.671-696). Wiley-Interscience Publishers. John Wiley & Sons Inc. (Ed.), New York, N.Y., ISBN 0-471-82663-4.

Bueb, M. & Melin, T. (1987). Biological and physico-chemical waste gas treatment processes. Comparison of processes and costs. Chances for new technology. In Dechema (Ed.). *Biological treatment of industrial waste gases. State of the art and comparison with physico-chemical processes*, (pp. Oral 6). Heilderberg, 24-26 March : Dechema.

Calderbank, P.H. & Moo-Young, M.B. (1961). The continuous phase heat and mass transfer properties of dispersions. *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 39.

Calvert, J.G. & Stockwell, W.R. (1984). The Mechanisms and rates of the gas phase oxidations of sulfur dioxide and the nitrogen oxides in the atmosphere. In : SO₂, NO₂ oxidation mechanisms : atmospheric considerations. Calvert J.G (Ed), Butterworth, Boston.

Causton, D.R. (1977). The exponential and related functions of biological importance. In Barrington, E.J.W. & Willis, A.J. (Eds). *A biologist's mathematics* (pp. 178-204). Edward Arnold. London, England.

Chang, H.N., Kyung, Y.S. & Chung, B.H. (1987). Glucose oxidation in a dual hollow fiber bioreactor with a silicone oxygenator. *Biotechnol. Bioeng.*, **29** : 552-557.

Chang, H.N., Joo, I.S. & Ghim, Y.S. (1984). Performance of rotating packed disk reactor with immobilized glucose oxydase. *Biotechnol. Lett.*, **6** : 487-492.

Characklis, W.G. & Marshall, K.C. (1990). Biofilms : a basis for an interdisciplinary approach. In : Characklis, W.G. & Marshall, K.C. (Eds), Biofilms (Chap. 1, pp. 3-15). Wiley-Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc. (Ed.), New York, N.Y., ISBN 0-471-82663-4.

Characklis, W.G. (1990). Biofilm processes. In : Characklis, W.G. & Marshall, K.C. (Eds), Biofilms (Chap. 7, pp. 195-232). Wiley-Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc. (Ed.), New York, N.Y., ISBN 0-471-82663-4.

Characklis, W.G., Turakhia, M.H. & Zilver, N. (1990). Transport and interfacial transfer phenomena. In : Characklis, W.G. & Marshall, K.C. (Eds), Biofilms (Chap. 9, pp. 265-340). Wiley-Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc. (Ed.), New York, N.Y., ISBN 0-471-82663-4.

Characklis, W.G., McFeters, G. & Marshall, K.C. (1990). Physiological ecology in biofilm systems. In : Characklis, W.G. & Marshall, K.C. (Eds), Biofilms (Chap. 12, pp. 445-486). Wiley-Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc. (Ed.), New York, N.Y., ISBN 0-471-82663-4.

Characklis, W.G., Trulear, M.G., Bryers, J.D. & Zilver, N. (1982). Dynamics of biofilm process: methods. *Wat. Res.*, **16** : 1207-1216.

Charlson, R.J. & Rhode, H. (1982). Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, **295** : 683-685.

Charpentier, J.C. (1979). Importance des réacteurs gaz-liquide dans les industries chimiques et parachimiques. In INSA (Ed.), Transfert de matière, agitation et mélange. Journées d'études gaz-liquide. Toulouse, September 12-13.

Cho, K.S. & Shuler, M.L. (1986). Multimembrane bioreactor for extractive fermentation. *Biotechnol. Prog.*, **2** : 53-60.

Clapp, L.W., Talarczyk, M.R., Park, J.K. & Boyle, W.C. (1994). Performance comparison between activated sludge and fixed film processes for priority pollutant removals. *Water Environ. Res.*, **66**(2) : 153-160.

Costerton, J.W. (1995). Overview of microbial biofilms. *J. Ind. Microbiol.*, **15** : 137-140.

Costerton, J.W., Lewandowski, Z., De Beer D. & Caldwell, D. (1994). Biofilms: the customized microniche. *J. Bacteriol.*, **176** : 2137-2142.

Costerton, J.W. (1988). Structure and plasticity at various organization levels in the bacterial cell. *Can. J. Microbiol.*, **34** : 513-521.

Cox, H.H.J., Houtman, J.H.M., Doddema, H.J. & Harder, W. (1993). Enrichment of fungi and degradation of styrene in biofilters. *Biotechnol. Letters*, **15** : 737-742.

Danckwerts, P.V. (1951). Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Eng. Chem.*, **43**(6) : 1460-1467.

Daum, P.H., Schwartz, S.E. & Newman, L. (1983). Acidic and related constituents in liquid water stratiform clouds. *J. Geophys. Res.*, **89** : 1447-1458.

Davis, M.L. & Cornwell, D.A. (1991). *Environmental Engineering*. McGraw Hill, Singapore.

De Beer, D. & Stoodley, P. (1995). Relation between the structure of an aerobic biofilm and transport phenomena. *Wat. Sci. Technol.*, **32** : 11-18.

De Beer, D., Stoodley, P. & Lewandowski, Z. (1994 a). Liquid flow in heterogenous biofilms. *Biotechnol. Bioeng.*, **44** : 636-641.

De Beer, D., Stoodley, P., Roe, F. & Lewandowski, Z. (1994 b). Effects of biofilm structures on oxygen distribution and mass transport. *Biotechnol. Bioeng.*, **43** : 1131-1138.

De Heyder, B., Overmeire, A., Van Langenhove, H. & Verstraete, W. (1994). Ethene removal from a synthetic waste gas using a dry biobed. *Biotechnol. Bioeng.*, **44** : 636-641.

De Hoog, G.S., Smith, M.T. & Guého, E. (1986). A revision of the genus *Geotrichum* and its telemorphs. *Stud. In Mycol.*, **29** : 1-95.

De Nevers, N. (1995). *Air Pollution Control Engineering*. McGraw Hill, Singapore.

Degremont, G. (1972). Memento technique de l'eau. Degremont (Ed.), Techniques et Documentation, Lavoisier, Paris.

Deseveaux, S. (1995). Etude du comportement d'un biofilm et de sa capacité à biodégrader la méthyle éthyle cétone dans un réacteur essentiellement à phase gazeuse. Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade d'Ingénieur Chimiste et des Industries Agricoles. Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences Agronomiques, Unité de Génie Biologique.

Deshusses, M.A., Hamer, G. & Dunn, I.J. (1996). Transient-state behavior of a biofilter removing mixtures of vapors of MEK and MIBK from air. *Biotechnol. Bioeng.*, **49**(5) : 587-598.

Deshusses, M.A., Hamer, G. & Dunn, I.J. (1995 a). Behavior of biofilters for waste air biotreatment. 1. Dynamic model development. *Environ. Sci. Technol.*, **29** : 1048-1058.

Deshusses, M.A., Hamer, G. & Dunn, I.J. (1995 b). Behavior of biofilters for waste air biotreatment. 2. Experimental evaluation of a dynamic model. *Environ. Sci. Technol.*, **29** : 1059-1068.

Deshusses, M.A. (1994). Biodegradation of mixtures of ketone vapours in biofilters for the treatment of waste air. Ph.D dissertation. Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland.

Deshusses, M.A. & Hamer, G. (1993). The removal of volatile ketone mixtures from air in biofilters. *Bioproc. Eng.*, **9** : 141-146.

Deshusses, M.A. & Hamer, G.M (1992) Methyl isobutyl and methyl ethyl ketone mixtures from air in biofilters. *Bioproc. Eng.*, **9** : 141-146.

Détrie, J.P. (1969). La pollution atmosphérique. Dunod, Paris.

Diks, R.M.M., Ottengraf, S.P.P. & Vrijland, S. (1994). The existence of a biological equilibrium in a trickling filter for waste gas purification. *Biotechnol. Bioeng.*, **44** : 1279-1287.

Diks, R.M.M. & Ottengraf, S.P. (1991). Process engineering aspects of biological waste gas purification. In : Verachert, H. & Verstrete, W. (Eds.), Proceedings of International Symposium on Environmental biotechnology, (part I, pp. 353-367). Ostend, Belgium, 22-25 April. ISBN 90-5204-011-7.

Doelle, H.W. (1975). Bacterial metabolism. 2nd ed., Academic Press, New York.

Doran, P.M. (1995). Bioprocess engineering principles. Academic Press, London.

Dragt, A.J. (1992). Opening address. In : A.J. Dragt and J. van Ham (Eds). Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies, (pp. 3-10). Maastricht, October 27-29, 1991, Elsevier. ISBN 0-444-89263-X.

Drost-Hansen, W. (1965). Aqueous interfaces. Ind. Eng. Chem., **57**(4) : 18-37.

Drysdale, R.B. (1984). The production and significance in phytopathology of toxins produced by species of *Fusarium*. In : Moss, M.O. & Smith, J.E. (Eds.), The applied ecology of *Fusarium* (pp. 95-106). British Mycological Society Symposia, London, September 1982, Cambridge University Press, Cambridge, ISBN 0-521-25398-5.

Escher, A. & Characklis, G.C. (1990). Modeling the initial events in biofilm accumulation. In: Characklis, W.G. & Marshall, K.C. (Eds), Biofilms (Chap. 12, pp. 445-486). Wiley-Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc. (Ed.), New York, N.Y., ISBN 0-471-82663-4.

Fletcher, M. (1984). Comparative physiology of attached and free-living bacteria. In: Marshall, K.C. (Ed.), Microbial adhesion and aggregation (pp. 203-221). Dahlem Konferenzen, Life Sciences Research Report 31, Springer-Verlag, Berlin.

Gilbert, P., Evans, D.J. & Brown, N.R.W. (1993). Formation and dispersal of bacterial biofilms in vivo and in situ. Journal of Applied Bacteriology Symposium Supplement, **74** : 67S-78S.

Giles, R.V. (1986). Mécanique des fluides et hydraulique. Série Schaum. McGraw-Hill. ISBN 2-7042-0024-6.

Giot, M. (1990). Les écoulements multiphasiques. To be obt. From : Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences Appliquées, Unité TERM, Louvain-la-Neuve.

Guldmann, J.M. & Shafer, D. (1980). Industrial location and air quality control- A planning approach. Wiley Interscience, New York.

Harremoës, P. & Henze, M. (1996). Biofilters. In : Henze, M., Harremoës, P., La Cour Jansen, J. & Arvin, E. (Eds), Wastewater treatment – biological and chemical processes, 2nd Edition (pp. 143-192). Springer verlag, Berlin.

Harremoës, P. (1978). Biofilm kinetics. In : Mitchell, R. (Ed.), Water pollution microbiology, Vol. 2 (pp.71-109). John Wiley & Sons, New York.

Hegg, D.A. (1983). The sources of sulfate in precipitation. 1. Parameterization scheme and physical sensitivities. J. Geophys. Res., **88** : 1369-1374.

Hermia, J. (1995). Traitement des effluents gazeux. To be obt. From : Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences Appliquées, Unité PRCD, Voie de Minckeleers, 1 B-1348 Louvain-La-Neuve.

Heuselder, R. (1986). Vorschriften zur Reinhaltung der Luft. In : TA Luft, (p.152), Bundesanzeiger Köln, ISBN 3-88784-076-3.

Higbie, R. (1935). The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **31** : 365-389.

Hoen, R.C. & Ray, A.D. (1973). Effects of thickness on bacterial film. J. Water Pollut. Contr. Fed., **45** : 2302-2320.

Holubar, P. & Braun, R. (1995). Biofiltration – Bottlenecks in biological air purification and possible future solutions. In : Proceedings of the Ninth Forum for Applied Biotechnology (MFLRBER 60/4b, Part II, pp.2303-2312), 27-29 September, Faculty of Agricultural and Applied Biological Sciences, Gent, Driemaandelijks Tijdschrift, ISSN 0368-9697.

Horne, R.A. (1972). Effect of structure and physical characteristics of water on water chemistry. In : L.L. Ciacco (Ed.), Water and water pollution handbook (pp.915-1248). Marcel Dekker, New York. ISBN 0-8247-1117-3.

Howell, J.A. & Atkinson, B. (1976). Sloughing of microbial film in trickling filters. Wat. Res., **10** : 307-315.

Hughmark, G.A. (1967). Holdup and mass transfer in bubble columns. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **6**, 218.

Hwang, J.S. & Chang, H.N. (1987). Continuous production of acrylamide by *Brevibacterium* sp. immobilized in a dual hollow fiber bioreactor. Biotechnol. Lett., **9** : 237-242.

Inloes, D.S., Smith, W.J., Taylor, D.P., Cohen, S.N., Michaels, A.S. & Robertson, C.R. (1983). Hollow fiber membranes bioreactor using immobilized *E.Coli* for protein synthesis. Biotechnol Bioeng., **25** : 2653-2681.

James, G.A., Beaudette, L. & Costerton, J.W. (1995). Interspecies bacterial interactions in biofilms. J. Ind. Microbiol., **15** : 257-262.

Jaramillo, A., Adler, I. & Fletcher, A. (1984). Oxygen mass transfer in a pilot-scale jet loop reactor during the cultivation of microorganisms. In Dechema (Ed.), 3rd European Congress of biotechnology, 3 (pp. 527-535). München, September 10-14 : Verlag Chemie GMBH ISBN 3-527-26282-2.

Jee, H.S., Nishio, N. & Nagai, S. (1988). CH₄ production from H₂ and CO₂ by *Mathanobacterium thermoautotrophicum* cells on hollow fibers. Biotechnol. Lett., **10** : 243-248.

Jol, A. & Dragt, A.J. (1988). Biotechnological elimination of volatile organic compounds in waste gases-biofilter application in waste gas treatment including deodorization and solvent degradation. DECHEMA Biotechnol. Conf., **2** : 373-389.

Kenyeres, I. (1984). A new plunging jet process for intensive gas-liquid contacting. In Dechema (Ed.), 3rd European Congress of Biotechnology, 3 (pp. 537). München, September 10-14 : Verlag Chemie GMBH. ISBN 3-527-26282-2.

Kirchner, K., Wagner, S. & Rehm, H.J. (1996). Removal of organic air pollutants from exhaust gases in the trickle-bed bioreactor. Effect of oxygen. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **45** : 415-419.

Kirchner, K., Wagner, S. & Rehm, H.J. (1992). Exhaust gas purification of exhaust air using biocatalysts (fixed bacteria monocultures) – the influence of biofilm diffusion rate (O_2) on the overall reaction rate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **37** : 277-279.

Kirchner, K., Gosse, C.A. & Rehm, H.J. (1991). Purification of exhaust air containing organic pollutants in a trickle-bed bioreactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **35** : 396-400.

Kirchner, K., Schlachter, U. & Rehm, H.J. (1989). Biological purification of exhaust air using fixed bacterial monocultures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **31** : 629-632.

Kirchner, K., Hauk, G. & Rehm, H.J. (1987). Exhaust gas purification using immobilised monocultures (biocatalysts). *Appl. Microbiol.*, **26** : 579-587.

Kirchner, K., Krämer, P. & Rehm, H.J. (1985). Absorption and oxidation of pollutants using bacterial cultures (monocultures). *Int. Chem. Eng.*, **25**(3) : 428-435.

Kleinman, I. (1984). Oxidant requirements for the acidification of precipitation. *Atmos. Environ.*, **18** : 1453-1457.

Kornegay, B.H. & Andrews, J.F. (1968). Kinetics of fixed film biological reactors. *Proc. 22nd Ind. Waste Conf., Purdue Univ., W. Lafayette, Ind., Ext. Ser. 132*, 620.

LaGrega, M., Buckingham, P.L., Evans, J.C & the Environmental Resources Management Group. (1994). *Hazardous waste management*. McGraw-Hill International Editions, ISBN : 0 07 019552-8.

La Motta, E.J. (1976 a). Internal diffusion and reaction in biological films. *Environ. Sci. Technol.*, **10** : 705-769.

La Motta, E.J. (1976 b). Kinetics of growth and substrate uptake in a biological film system. *Appl. Environ. Microbiol.*, **31** : 286-293.

Lara, P. (1979). Onset of air entrainment for a water jet impinging vertically on a water surface. *Chem. Eng. Sci.*, **34** : 1164-1165.

Lauwerys, R. (1990). Les cétones. In : *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles* (Chap. 10, pp. 360-365), 3^{ème} Edition, Masson (Ed.), Paris, ISBN 2-225-81855X.

Lawrence, J.R., Korber, D.R., Hoyle, B.D., Costerton, J.W. & Caldwell, D.E. (1991). Optical sectioning of microbial biofilms. *J. bacteriol.*, **173** : 6558-6567.

Le Cloirec, P. (1991). Elimination de H₂S sur charbon actif. *Tech. Sci. Meth. l'Eau.*, **4** : 205-207.

Le Cloirec, P., Fanlo, J.L. & Degorce-Dumas, J.R. (1991). Traitements biologiques des odeurs. In : *rapport sur : Traitement des odeurs et désodorisation industrielle* (pp. 179-220). TechTendances. Etudes Technologiques, Innovation 128 s.a. (Ed.), Centre de Prospective et d'Etudes. Ministère de la Recherche et de la Technologie, Paris.

Lee, J.M. (1991). *Biochemical engineering*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA. ISBN 0-13-085317-8.

Leson, G. & Winer, A.M. (1991). Biofiltration : an innovative air pollution control technology for VOC emissions. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **41**(8) : 1045-1054.

Levenspiel, O. (1972). *Chemical reaction engineering*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.

Lewis, W.K. & Whitman, W.G. (1924). Principles of gas absorption. *Ind. Eng. Chem.*, **16**(12) : 1215-1220.

Liss, P.S. & Slater, P.G. (1974). Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, **247** : 181-184.

Matter-Müller, C., Gujer, W. & Giger, W. (1981). Transfer of volatile substances from water to atmosphere. *Wat. Res.*, **15** : 1271-1279.

Martin, G. (1993). Atmosphère, atmosphère...Biofutur. Septembre : 22-28.

Mitchell, J.W. (1992). Alternative starting material for industrial processes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **89**, February 1992, 821-826.

Moss, M.O. (1984). The biosynthesis of *Fusarium* mycotoxins. In : Moss, M.O. & Smith, J.E. (Eds.), *The applied ecology of Fusarium* (pp. 195-213). British Mycological Society Symposia, London, September 1982, Cambridge University Press, Cambridge, ISBN 0-521-25398-5.

Murga, R., Stewart, P.S. & Daly, D. (1995). Quantitative analysis of biofilm thickness variability. *Biotechnol. Bioeng.*, **45** : 503-510.

Naik, M.S. (1991). Dispersion of sulphur dioxide around the thermal power plant at ahmedabad, India. *Atmos. environ.*, **26B** : 331-338.

National Center for Atmospheric research. (1982). *Regional acid deposition : models and physical processes*. Boulder, CO, USA.

Naundorf, E.A., Rübiger, N. & Vogelpohl, A. (1984). Compact reactor for the biological intensive treatment of waste water. In Dechema (Ed.), *3rd European Congress of biotechnology*, 3 (pp. 527-535). München, September 10-14 : Verlag Chemie GMBH. ISBN 3-527-26282-2.

Nivens, D.E., Palmer, R.J. & White, D.C. (1995). Continuous non-destructive monitoring of microbial biofilms : a review of analytical techniques. *J. Ind. Microbiol.*, **15** : 263-276.

Oh, Y.S. & Bartha, R. (1994). Design and performance of a trickling air biofilter for chlorobenzene and o-dichlorobenzene vapors. *Appli. Environ. Microbiol.*, **41** : 111-117.

Ottengraf, J.P.P. & Diks, R.M.M. (1992). *Process technology of biotechniques*. In : Dragt, A.J. & Van Ham, J. (Eds.), *Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies*. Elsevier Science Publishers.

Ottengraf, S.P.P. & Diks, R.M. (1990). Biological purification of waste gases. Review, *Chimicaoggi*, May, 41-45.

Ottengraf, S.P.P. (1987). Biological systems for waste gas elimination. *TIBTECH*, May, 1987, **5** : 132-136.

Ottengraf, S.P.P. (1986). Exhaust gas purification. In : Rehm, H.J. & Reed, G. (Eds). *Biotechnology 8*. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, Germany, 426-452.

Ottengraf, S.P.P. & Van Den Oever, A.H.C. (1983). Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnol. Bioeng.*, **25** , 3089-3102.

Ottengraf, S.P.P. (1977). Theoretical model for a submerged biological filter. *Biotechnol. Bioeng.*, **19**, 1411-1417.

Pasquill, F. & Smith, F.B. (1983). *Atmospheric diffusion*. Ellis Horwood Ltd.

Pasquill, F. (1962). *Atmospheric diffusion*. D. Van Nostrand Company Ltd. Londres.

Paterson, S.L., Fane, A.G., Fell, C.J.D & Rogers, P.L.R. (1986). Evidence of oxygen limitation in a hollow fiber reactor with immobilized *E. Coli*. *Biotechnol. Lett.*, **8** : 561-566.

Perry, R.H. & Chilton, C. (1974). *Chemical engineers' handbook*, 5th Edition, International Student Edition, Auckland, ISBN 0-07-085547-1.

Picologlou, B.F., Zilver, N. & Characklis, W.G. (1980). Effect of biofilm growth on hydraulic performance. *J. Hyd. Div. Am. Soc. Civ. Engrs.*, **106** : 733-746.

Posten, H.C. & Cooney, C.L. (1993). Growth of microorganisms. In : Rehm, H.J. & Reed, G. (Eds). *Biotechnology – Biological fundamentals (Volume 1, Chap.3, pp.111-162)*. Second Edition. Salm, H. (Ed.), VCH (Publisher), Weinheim, Germany, ISBN 3-527-28311-0.

Price, K.S., Waggy, G.T. & Conway, R.A. (1974). Brine shrimp bioassay and seawater BOD of petrochemicals. *J. Water Pollut. Cont. Fed.*, **46** : 63-77.

- Prior, B.A. (1979). Measurement of water activity in foods : a review. *J. Food Protec.*, **42**(8) : 668-674.
- Rittman, B.E., Seagren, E., Wrenn, B.A., Valocchi, A.J., Ray, C. & Raskin, L. (1994). Biodegradation of alkanes. In : *In situ bioremediation* (pp.22-29). Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA.
- Robertson, C.R. & Kim, I.H. (1984). Dual aerobic hollow-fiber bioreactor for cultivation of *Streptomyces aureofaciens*. *Biotechnol. Bioeng.*, **27** : 1012-1020.
- Robinson, J.A., Trulear, M.G. & Characklis, W.G. (1984). Cellular reproduction and extracellular polymer formation by *Pseudomonas aeruginosa* in continuous culture. *Biotechnol. Bioeng.*, **26** : 1409-1417.
- Ronneau, C. (1993). *Energie, pollution et environnement*. De Boeck Université, Bruxelles.
- Roth, P., Blanchard, C., Harte, J., Michaels, H. & El-Ashry, M.T. (1985). *The american west's acid rain test*. World Resources Institute, Washington, DC.
- Sanders, W.M. (1966). Oxygen utilization by slime organisms in a continuous culture. *Int. J. Air Water Pollut.*, **10** : 253-276.
- Sawyer, C.N., McCarthy, P.L. & Parkin, G.F. (1994). *Chemistry for environmental engineering*, 4th Edition, McGraw-Hill International, Singapore, ISBN 0-07-113908-7.
- Schofield, C.L. (1982). In : Johnson, R.L. (Ed.), *Acid rain/Fisheries* (pp. 55-67). Proceedings International Symposium on acid precipitation and fishery impacts on Northeast North America, Ithaca, NY.
- Seinfeld, J.H. (1986). *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. John Wiley and Sons, New York, ISBN 0-471-82857-2.
- Shareefdeen, Z., Baltzis, B.C., Oh, Y.S. & Bartha, R. (1993). Biofiltration of methanol vapor. *Biotechnol. Bioeng.*, **41** : 512-524.

Shreve, G.S. & Vogel, T.M. (1993). Comparison of substrate utilization and growth kinetics between immobilized and suspended *Pseudomonads* cells. *Biotechnol. and Bioeng.*, **41** : 370-379.

Shügerl, K., Lücke, J., Lehmann, L. & Wagner, F. (1978). Application of tower bioreactor in cell mass production. *Adv. Biochem. Eng.*, **8**, 63.

Shuler, M.L. & Kargi, F. (1992). *Bioprocess engineering. Basic concepts*. Prentice-Hall, New Jersey.

Sirois, A. & Fricke, W. (1992). Regionally representative daily air concentrations of acid-related substances in Canada; 1983-1987. *Atmos. Environ.*, **26A** : 593-607.

Smet, E., Van Langenhove, H. & Verstraete, W. (1996). Long-term stability of a biofilter treating dimethyl sulphide. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **46** : 191-196.

Smith, J.E. (1985). Mycotoxin hazards in the production of fungal products and by-products. In : Moo-Young, M. (Eds.), *Comprehensive Biotechnology* (Chap. 54, pp. 945-961). Pergamon Press Ltd, Oxford, ISBN 0-08-032512-2.

Smits, M.C.J., Hoek, A.P., Osinga, B., Ottengraf, S.P.P. & Wijngaard, M.H. (1995). Removal of ammonia and odour from composting facilities waste gas with a bio-trickling filter. In : Proceedings of the Ninth Forum for Applied Biotechnology (MFLRBER 60 4B, Part II, pp. 2313-2320), 27-29 September, Faculty of Agricultural and Applied Biological Science, Gent. *Driemaandelijks Tijdschrift*, ISSN 0368-9697.

Stein, W.A. & Schafer, R. (1983). Aeration of viscous liquid with a downward directed two-fluid nozzle. Part I. *Ger. Chem. Eng.*, **6** : 91-97.

Stewart, P.S. (1993). A model of biofilm detachment. *Biotechnol. Bioeng.*, **41** : 111-117

Suschka, J. (1987). Hydraulic performance of percolating biological filters and consideration of oxygen transfer. *Wat. Res.*, **21** : 865-873.

Tanner, R.L., Leaderer, B.P. & Spengler, J.D. (1981). Acidity of atmospheric aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, **15** : 1150-1153.

Taylor, D.G., Trudgill, P.W., Cripps, R.E. & Harris, P.R. (1980). The microbial metabolism of acetone. *J. Gen. Microbiol.*, **118** : 159-170.

Tchobanoglous, G. & Burton, F.L. (1991). In : *Wastewater engineering : Treatment, disposal and reuse*, 3rd Ed., Metcalf and Eddy Inc., McGraw-Hill Inc. (Publishers), New York, N.Y., ISBN 0-07-041690-7.

Thalasso, F. (1993). *Mist-Foam. Un bioréacteur essentiellement à phase gazeuse*. Thèse de doctorat en Sciences Naturelles Appliquées : Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences Agronomiques, Unité de Génie Biologique.

Theves, T. (1994). *Etude du comportement d'un réacteur d'épuration biologique à phase gazeuse dans un cas de pollution réel*. Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade d'Ingénieur Chimiste et des Industries Agricoles, Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences Agronomiques, Unité de Génie Biologique.

Togna, A.P. & Singh, M. (1994). Biological vapor-phase treatment using biofilter and biotrickling filter reactors : practical operating regimes. *Environ. Prog.*, **13**(2) : 94-97.

Tomlinson, T.J. & Williams, I.L. (1975). Ecological aspects of used water treatment. In : Smith, L.E., Berry, D.R. & Kristiansen, B. (Eds), *The filamentous fungi* (pp. 145-170). Arnold, ISBN 0-713-128577.

Tomlinson, T.J. & Snaddon, D.H.M. (1966). Biological oxidation of sewage by films of microorganisms. *Int. J. Air Water Poll.*, **10** : 865-881.

Trulear, M.G. & Characklis, W.G. (1982). Dynamics of biofilm processes. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **54** : 1288 - 1300.

Turner, D.B. (1969). *Workbook of atmospheric dispersion estimates*. AP-26, U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC.

U.S. Environmental Protection Agency. (1982). Air quality criteria for particulate matter and sulfur oxides. Report N° EPA-600/82-029.

U.S. Environmental Protection Agency. (1971). National primary and secondary ambient air quality standards. Federal Register, **36** (84), April.

Van Groenestijn, J.W. & Hesselink, P.G.M. (1993). Biotechniques for air pollution control. Biodegrad., **4** : 283-301.

Van Loodrecht, M.C.M., Lyklema, J., Norde, W. & Zehnder, A.J.B. (1989). Bacterial adhesion : a physicochemical approach. Microb. Ecol., **17** : 1-15.

Van't Riet, K. & Tramper, J. (1991). Basic bioreactor design. Marcel Dekker, N.Y., ISBN 0-8247-8446-4.

Vandermesse, F. (1996). Capacité d'une communauté microbienne mixte à dégrader la MEK en réacteur batch en vue de l'optimisation d'un bioreacteur. Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme d'études complémentaires en Sciences naturelles Appliquées. Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences Agronomiques, Unité de Génie Biologique.

Veiga, M.C., Mendez, R. & Lema, J.M. (1992). Development and stability of biofilms in bioreactor biofilms. In : Melo, L.F. *et al.* (Eds), Science and technology (pp.521-434). Kluwer Academic Publishers.

Verschueren, K. (1983). In : Handbook of environmental data on organic chemicals (pp.850-852). Second edition, van Nostrand Reinhold (Ed), New York, N.Y., ISBN 0-442-28802-6.

Wachmann, U. (1986). Zur hydrodynamic strahlgetriebener schlaufenreaktoren. PhD Thesis. Fakultät für Bergbau, Technischen Universität Clausthal, FRG.

Weckhuysen, B., Vriens, L. & Verachtert, H. (1994). The effect of nutrient supplementation on the biofiltration removal of butanal contaminated air. Appl. Microbiol. Biotechnol., **39** : 395-399.

Whitman, W.G. (1923). The two-film theory of gas absorption. Chem. Metal. Eng., **29**(4) : 146-148

Williamson, K. & McCarthy, P.L. (1976). A model of substrate utilization by bacterial biofilm. J. Water Pollut. Control Fed., **48** : 9-24.

Williamson, K. & McCarthy, P.L. (1976). Verification studies of the biofilm model for bacterial substrate utilization. J. Water Pollut. Control Fed., **48** : 281-296.

Yang, S. & Lewandowski, Z. (1995). Measurement of local mass transfer coefficient in biofilms. Biotechnol. Bioeng., **48** : 737-744.

Zhang, T.C., Fu, Y.C. & Bishop, P.L. (1995). Competition for substrate and space in biofilms. Water Environ. Res., **67** : 992-1003.

Zhang, T.C. & Bishop, P.L. (1994 a). Structure, activity and composition of biofilms. Wat. Sci. Technol., **29** : 335-344.

Zhang, T.C. & Bishop, P.L. (1994 b). Density, porosity and pore structure of biofilms. Wat. Res., **28** : 2267-2277.

Zilli, M., Converti, A., Lodi, A., Del Borghi, M. & Ferraiolo, G. (1993). Phenol removal from waste gases with a biological filter by *Pseudomonas putida*. Biotechnol. Bioeng., **41** : 693-699.

Zlokarnic, M. (1979). Les injecteurs Bayer – principes et performances. In INSA (Ed.), Transfert de matière, agitation et mélange. Journées d'études gaz-liquide, (pp. 12-13). Toulouse, September 12-13.

ANNEXE 1 : SYMBOLES, ABREVIATIONS, UNITES

A	m^2	surface
a	m^{-1}	surface spécifique
B_v	$kg\ m_r^{-3}\ j^{-1}$	charge volumique
C	$kg\ m^{-3}$	concentration
D_{ab}, D_g, D_l	$m^2\ s^{-1}$	diffusivité massique
D_{bf}, D_{eff}	$m^2\ s^{-1}$	diffusivité massique (effective) au sein du biofilm
d_g	m	diamètre de la goutte
$B_{v,g,in}$	$kg_{MEK}\ m_r^{-3}\ j^{-1}$	Charge volumique en MEK dans le gaz affluent
$B_{v,g,out}$	$kg_{MEK}\ m_r^{-3}\ j^{-1}$	Charge volumique en MEK dans le gaz effluent
$B_{v,l,in}$	$kg_{MEK}\ m_r^{-3}\ j^{-1}$	Charge volumique en MEK dans le liquide effluent
F_d	N ou $kg\ m\ s^{-2}$	force de traînée
F_g	N ou $kg\ m\ s^{-2}$	force gravitationnelle
H		Constante de Henry
k	$m\ s^{-1}$	coefficient de transfert du film
K_l	$m\ s^{-1}$	coefficient de transfert moyen
K_{ia}	s^{-1}	constante de réaération
K_m	$kg\ m^{-3}$	constante de Michaelis-Menten
K_s	$kg\ m^{-3}$	constante de saturation de Monod
k_s	$kg_{ps}\ m_{bf}^{-3}\ h^{-1}$	constante de vitesse de consommation du substrat
M	$g\ mole^{-1}$	masse molaire
$[MEK]_{g,in}$	$kg_{MEK}\ m^{-3}$	Concentration en MEK dans le gaz affluent
$[MEK]_{g,out}$	$kg_{MEK}\ m^{-3}$	Concentration en MEK dans le gaz effluent
$[MEK]_{l,out}$	$kg_{MEK}\ m^{-3}$	Concentration en MEK dans le liquide effluent
N	$kg\ s^{-1}\ m^{-2}$	flux massique
P	Pa	pression
Q	$m^3\ s^{-1}, m^3\ h^{-1}, m^3\ j^{-1}$	débit
$Q_{g,sp}, Q_{l,sp}$	$m^3\ m_r^{-3}\ h^{-1}$	débit gazeux ou liquide spécifique
R	$atm\ l\ mole^{-1}\ K^{-1}$	constante des gaz parfaits
R_g	m	rayon d'une goutte
r_c	$m^{-3}\ s^{-1}$	taux d'accumulation de la biomasse active
r_p	$kg\ s^{-1}$	vitesse de consommation du substrat
r_s	$kg\ m_{bf}^{-3}\ s^{-1}$	vitesse spécifique de dégradation
r_v	$kg\ m_r^{-3}\ j^{-1}$	vitesse volumique de dégradation
S	$g\ l^{-1}$	concentration en MEK en batch liquide
T	K ou °C	température
t	s, h, j	temps
u	$m\ s^{-1}$ ou $m\ h^{-1}$	vitesse
$Q_{v,g,in}$	$m^3\ m_r^{-3}\ j^{-1}$	débit gazeux volumique affluent
$Q_{v,g,out}$	$m^3\ m_r^{-3}\ j^{-1}$	débit gazeux volumique effluent
V	m^3	volume
V_m	$kg\ m_{bf}^{-3}\ s^{-1}$	vitesse spécifique de dégradation maximale
We	(-)	nombre de Weber
X, X_b	$g_{ps}\ l^{-1}$	concentration en biomasse en batch liquide et au sein du biofilm
Y	$g_{ps}\ g_{MEK}^{-1}$	rendement de conversion du substrat en biomasse
$Y_{X/MEK}$	$mole\ mole^{-1}$	rendement de conversion de la MEK en biomasse
$Y_{O_2/MEK}$	$mole\ mole^{-1}$	rendement de consommation d'oxygène lié à la

$Y_{CO_2/MEK}$	mole mole ⁻¹	dégradation de la MEK rendement de consommation de dioxyde de carbone lié à la dégradation de la MEK
$Y_{N/MEK}$	mole mole ⁻¹	rendement de consommation d'azote lié à la dégradation de la MEK
Y_{X/O_2}	mole mole ⁻¹	rendement de production de biomasse lié à la consommation d'oxygène
Y_{X/CO_2}	mole mole ⁻¹	rendement de production de biomasse lié à la production de dioxyde de carbone
$Y_{X/N}$	mole mole ⁻¹	rendement de production de biomasse lié à la consommation d'azote

Alphabet grec

β	(°)	angle
δ_l	m	épaisseur du film liquide
δ	m	épaisseur du biofilm
Δ	m	épaisseur de couche liquide
ε_p	(-)	coefficient de présence de phase
μ	Pa s	viscosité dynamique
ν	m ² s ⁻¹	viscosité cinématique
μ_{max}	h ⁻¹	vitesse spécifique maximale de croissance
$q_{s,max}$	g _{MEK} g _{PS} h ⁻¹	vitesse spécifique de dégradation maximale
ρ	kg m ⁻³	masse volumique
σ_l	kg s ⁻²	tension superficielle du liquide
φ	(-)	module de Thiele
τ	s	temps caractéristique de transfert
α	(-)	fraction des molécules arrivant à l'interface qui sont transférées vers le liquide
χ	(-)	quotient de transfert

Résumé

Mots clés : dispersion atmosphérique, bioépuraton, biofilm, consortium, pH, transfert de masse.

L'objectif de ce travail est d'évaluer certains aspects de l'impact environnemental du SO_2 émis par l'unité d'acide sulfurique du complexe Asmidal de Annaba. Une évaluation de la qualité de l'air en rapport avec la dispersion du SO_2 est effectuée en utilisant un modèle de dispersion Gaussienne. D'autre part, le pH moyen des précipitations et les quantités de SO_2 déposées par voie humide et par voie sèche ont été évalués en tenant compte de toutes les périodes de coïncidence entre les précipitations et le panache de SO_2 pendant l'année 1995. Il ressort de cette étude que les dépôts secs représentent plus de 99,99 % du dépôt total de SO_2 et sont susceptibles d'acidifier les cours d'eau. En outre, les réactions de dissociation de ce gaz donnent lieu à des pH compris entre 4,2 et 4,7 malgré que le panache n'atteint pas les nuages au dessus de la ville de Annaba et malgré que la conversion de SO_2 en H_2SO_4 ne soit pas possible durant le laps de temps correspondant à l'entraînement du polluant par les précipitations.

Faisant suite à cette évaluation originale de l'impact de la pollution par le SO_2 , la question du traitement constitue la deuxième partie de ce travail. Parmi les techniques de contrôle existantes, la bioépuraton représente une option intéressante. La deuxième partie de cette thèse traite d'une technique d'épuration biologique appliquée à un COV, la méthyle éthyle cétone.

Dans ce cadre, une technologie originale basée sur l'utilisation d'un injecteur particulier et permettant de créer un brouillard à partir du gaz à épurer et d'un liquide nutritif a été utilisée. Ce brouillard, contenant dès lors l'ensemble des éléments nécessaires au processus biologique humidifie la paroi du réacteur qui est le siège du développement d'un biofilm. Les idées maîtresses ayant prévalu lors du développement de cette technologie sont d'une part, le contrôle et la maîtrise du procédé et d'autre part la recherche de conditions optimales pour le transfert du polluant gazeux vers les micro-organismes.

L'accent a été mis sur l'étude des aspects cinétiques et opérationnels du procédé et sur l'explication des phénomènes impliqués lors de l'élimination du polluant, tant à l'état stationnaire que transitoire. Outre la caractérisation biologique du réacteur, diverses expériences permettant de déterminer l'activité du biofilm ont été réalisées dans des conditions de gestion différentes susceptibles d'affecter les performances du système. Elles consistent en l'étude de l'effet de différents paramètres de gestion, à savoir, le pH du milieu nutritif, les fluctuations de charge, la charge de croisière, la concentration en oxygène dans la phase gazeuse, les débits gazeux et liquide, l'assèchement du biofilm, les chocs de charge et les variations simultanées de débit gazeux et de concentration en substrat.

La capacité maximale d'élimination du réacteur tubulaire dénommé DTB (Dry tubular Bioreactor) a été de 4,8 kg par m^3 de réacteur et par jour. L'étude du comportement cyclique de détachement du biofilm a mis en exergue l'influence de l'épaisseur de ce dernier sur les performances de dégradation. La dégradation du solvant provoque l'acidification du biofilm et semble affecter son activité et sa composition microbiologique (contamination fongique). Ce changement a lui-même une incidence sur le comportement du biofilm (détachement).

تقييم اثار SO₂ على المحيط و معالجة بيولوجية للثيول ايثيل سيتون

هدف من هذه الدراسة هو تقييم بعض الاتار على المحيط الناجمة عن انتشار SO₂ المفروح من مركب السندان (عدية). من اجل هذا ستعمل نموذج انتشار قوسي. و قيم متوسط pH الامطار التي تقاطعت مع الغازات الناجمة عن مركب وكذا كميات SO₂ المتراكمة مباشرة (ترسب جاف) و المسحوبة بواسطة الامطار (ترسب رطب).

و قد نتج عن هذه الدراسة ان 99.99% من الكمية الكلية لـ SO₂ قد ترسبت مباشرة مما قد يؤدي الى حموضة بخاري مائية. و قد تروث عن تفكك هذا الغاز في مياه الامطار pH يتراوح بين 4.2 و 4.7 رغم عدم وصول لادخان الى سحب متوجدة فوق مدينة عدية و رغم عدم امكانية تحول SO₂ الى H₂SO₄ خلال مدة سحب غاز سبت بالامطار.

نقسم لتالي هذه الاطروحة يتضمن تقييم معالجة بيولوجية للثيول ايثيل سيتون. في هذا الاطار صورت تكنولوجيا مبتكرة معتمدة على استعمال رشاش خاص يمكن من استحداث ضبابية متكونة من الغاز المنوت و سائل معادي. هذه الضبابية التي تحتوي على لعناصر اللازمة لسياق البيولوجي تقوم بترطيب الجانب الداخلي لسندان الذي يسرع على وجهه فيم بيولوجي.

لاغراض الرئيسية المقصودة من تطوير هذه التكنولوجيا هي سهولة المراقبة والتسكن من السياق من جهة و سحب عن حسن لطرف لتحويل غاز سبت الى العيم البيولوجي من جهة اخرى.

قد تم التركيز خلال هذا العمل على دراسة سرعة التغيرات و شروط الاستعمال الخاصة بالنظام و كذا شرح لطرحه التي تحدث خلال قضاء المنوت.

دراسة لسقوط لتدوري لتقييم البيولوجي بينت اثر سمث هذا الاخير على اقصاء الملوث الذي يؤدي الى حموضة لكثمة بيولوجية و تغيير نشاطها و مكوناتها.

Abstract

Key words : atmospheric dispersion, biofilm, consortium, gas-liquid mass transfer, pH, waste-gas treatment

The sulfuric acid plant within the phosphate fertilizer complex located 3 kms away from the town of Annaba is the largest source of SO₂ in the vicinity of the city besides other industrial processes and emissions from domestic sources and motor vehicles. A computer simulation using a Gaussian diffusion model was carried out to estimate downwind short term and long term SO₂ concentrations. The available statistical data from the meteorological station of Annaba were used for this simulation. Results indicate that in the absence of background pollution, air quality standards are exceeded in the short term as well as under unfavourable weather conditions.

Furthermore, the annual average pH within rainfall as well as SO₂ dry and wet deposition have been evaluated for the year 1995. The annual average pH of falling raindrops was computed for all precipitation events coinciding with the plume during the period of study. Estimation of SO₂ wet deposition has been carried out using a model of transient absorption of a gas by a water droplet. On the basis of this study, results show that dry deposition contributes more than 99,99 % of the total sulphur deposition in the Annaba area. Moreover, despite the fact that conversion of SO₂ to H₂SO₄ is not expected to occur during the course of SO₂ precipitation scavenging, aqueous phase dissociation reactions within the falling raindrops lead to pH values comprised between 4,2 and 4,7.

Following this preliminary evaluation of the environmental impact of the plant by way of an original modelling method, the issue of air pollution control constitutes the second part of this work. Among the various possibilities of pollution control, waste gas biotreatment is an interesting option. Our efforts were oriented towards the purification of air contaminated by methyl ethyl ketone (MEK).

The objective of the second part of the work is to test a novel, essentially gas-phase reactor (a modular, segmented glass tubular fixed-film column) and to characterise its mass transfer characteristics in the course of MEK degradation by a mixed aerobic biomass under non axenic conditions. Emphasis was placed on the characterisation and on the development of conceptual explanations of the phenomena occurring during the removal of the pollutant under both steady state and transient operating conditions. Selected kinetic and operational aspects of the aerobic treatment of vapours of MEK have been investigated.

The maximum elimination capacity of the dry tubular (DTB) was 4,8 kg m_i⁻³ d⁻¹. The study of the biofilm behaviour on the bioreactor walls through reproducible cycles of detachment-recolonization indicated the influence of the biofilm thickness on the system performances. The maximal degradation activity was obtained with a thin biofilm and was not increased as the biofilm grew in thickness. MEK degradation provoked the acidification of the biofilm which in turns favoured the proliferation of two fungi capable of degrading MEK, namely, *Geotrichum candidum* and *Fusarium oxysporum*.

The present results suggest that both MEK diffusion within the biofilm and the affinity of the microorganisms towards the substrate are the controlling factors of the process. A substantial performance improvement of such a process necessarily results from a comprehensive knowledge of both the mass transfer and microbiological aspects.

Résumé

Mots clés : dispersion atmosphérique, bioépuración, biofilm, consortium, pH, transfert de masse.

L'objectif de ce travail est d'évaluer certains aspects de l'impact environnemental du SO_2 émis par l'unité d'acide sulfurique du complexe Asmidal de Annaba. Une évaluation de la qualité de l'air en rapport avec la dispersion du SO_2 est effectuée en utilisant un modèle de dispersion Gaussienne. D'autre part, le pH moyen des précipitations et les quantités de SO_2 déposées par voie humide et par voie sèche ont été évalués en tenant compte de toutes les périodes de coïncidence entre les précipitations et le panache de SO_2 pendant l'année 1995. Il ressort de cette étude que les dépôts secs représentent plus de 99,99 % du dépôt total de SO_2 et sont susceptibles d'acidifier les cours d'eau. En outre, les réactions de dissociation de ce gaz donnent lieu à des pH compris entre 4,2 et 4,7 malgré que le panache n'atteint pas les nuages au dessus de la ville de Annaba et malgré que la conversion de SO_2 en H_2SO_4 ne soit pas possible durant le laps de temps correspondant à l'entraînement du polluant par les précipitations.

Faisant suite à cette évaluation originale de l'impact de la pollution par le SO_2 , la question du traitement constitue la deuxième partie de ce travail. Parmi les techniques de contrôle existantes, la bioépuración représente une option intéressante. La deuxième partie de cette thèse traite d'une technique d'épuration biologique appliquée à un COV, la méthyle éthyle cétone.

Dans ce cadre, une technologie originale basée sur l'utilisation d'un injecteur particulier et permettant de créer un brouillard à partir du gaz à épurer et d'un liquide nutritif a été utilisée. Ce brouillard, contenant dès lors l'ensemble des éléments nécessaires au processus biologique humidifie la paroi du réacteur qui est le siège du développement d'un biofilm. Les idées maîtresses ayant prévalu lors du développement de cette technologie sont d'une part, le contrôle et la maîtrise du procédé et d'autre part la recherche de conditions optimales pour le transfert du polluant gazeux vers les micro-organismes.

L'accent a été mis sur l'étude des aspects cinétiques et opérationnels du procédé et sur l'explication des phénomènes impliqués lors de l'élimination du polluant, tant à l'état stationnaire que transitoire. Outre la caractérisation biologique du réacteur, diverses expériences permettant de déterminer l'activité du biofilm ont été réalisées dans des conditions de gestion différentes susceptibles d'affecter les performances du système. Elles consistent en l'étude de l'effet de différents paramètres de gestion, à savoir, le pH du milieu nutritif, les fluctuations de charge, la charge de croisière, la concentration en oxygène dans la phase gazeuse, les débits gazeux et liquide, l'assèchement du biofilm, les chocs de charge et les variations simultanées de débit gazeux et de concentration en substrat.

La capacité maximale d'élimination du réacteur tubulaire dénommé DTB (Dry tubular Bioreactor) a été de 4,8 kg par m^3 de réacteur et par jour. L'étude du comportement cyclique de détachement du biofilm a mis en exergue l'influence de l'épaisseur de ce dernier sur les performances de dégradation. La dégradation du solvant provoque l'acidification du biofilm et semble affecter son activité et sa composition microbiologique (contamination fongique). Ce changement a lui-même une incidence sur le comportement du biofilm (détachement).