

# CARACTÉRISATION DU SUPPORT MACROMOLÉCULAIRE UTILISÉ POUR L'ÉPURATION DES EAUX AVEC DU CHARGEMENT ORGANIQUE

## CHARACTERISATION OF MACROMOLECULAR SUPPORT USED FOR PURIFYING WATERS WITH ORGANIC MATTER

Zina VULUGA,<sup>a\*</sup> Denis Mihaela PANAITESCU,<sup>a</sup> Dumitru Mircea VULUGA,<sup>b</sup>  
Stela POPOVICI,<sup>a</sup> Michaela IORGA,<sup>a</sup> Diana PĂȘĂRIN<sup>a</sup> et Dorel FLOREA<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut National de Recherche et Développement pour la Chimie et Pétrochimie, Bucarest,  
202 Spl. Independenței, 060021, Roumanie

<sup>b</sup> Centre de Chimie Organique de l'Académie Roumaine, Bucarest, 202B Spl. Independenței, 060023, Roumanie

Reçu le 31 octobre 2005

L'épuration biologique à biofilm est une méthode moderne et avec des résultats encourageants pour la destruction des substances organiques d'eaux résiduaires. La surface du support pour le biofilm doit présenter une grande affinité vers les exo-polymères présents dans la composition du biofilm, spécialement vers les groupements OH et COOH. Des supports obtenus de polymères avec divers traitements de la surface et des composites contenant des polymères naturels ou des substances extraites des plantes ont été réalisés et examinés. Ceux-ci ont été caractérisés du point de vue mécanique, thermique et rhéologique, en même temps les conditions optimales pour leur préparation ont été établies. La détermination des propriétés électriques de la surface des supports et la corrélation de ces propriétés avec le comportement des supports à l'incubation d'une polyculture ont permis l'élaboration d'une méthode efficace d'évaluation de la qualité des supports macromoléculaires.

The bioremediation with biofilm is a modern method with encouraging results for the destruction of organic matter in residual waters. The surface of the support for the biofilm must be compatible with the exo-polymers of the biofilm, specially with OH and COOH groups. Supports obtained from polymers with different treatments of the surface and composites containing natural polymers or substances extracted from plants were realised and examined. They were characterised from the point of view of the mechanical, thermal and rheological properties, at the same time the optimal conditions for their obtainment were determined. The measurement of the electrical properties of the supports surfaces and the correlation of these properties with the biological behaviour of the supports in the case of incubation of a mixed culture made possible the elaboration of an efficient method for the evaluation of the quality of the macromolecular supports.

### INTRODUCTION

La destruction des substances organiques d'eaux résiduaires est un problème extrêmement difficile et actuel. Les méthodes classiques n'ont pas donné des résultats acceptables. Une méthode moderne et avec des résultats encourageants c'est la méthode biologique. Le principe de base dans l'épuration biologique à biofilm c'est l'élimination des polluants organiques biodégradables trouvés dans les eaux résiduaires qui se constituent en nourriture pour certains micro-organismes déposés sur des supports solides.<sup>1-6</sup>

Dans le cas de l'épuration biologique artificielle est important d'assurer pour le biofilm un support dont la surface présente une affinité vers les exo-polymères composants du biofilm, spécialement vers les groupements OH et COOH. Les recherches dans ce domaine ont été orientées vers le développement de nouveaux supports avec une capacité augmentée d'immobilisation des micro-organismes, qui favorisent le développement des cellules et peuvent prévenir en même temps le détachement des cellules au cours du traitement des eaux résiduaires.<sup>7-8</sup>

\* Corresponding author: zvuluga@icf.ro

Des supports obtenus de polymères ayant subi divers traitements de la surface et de composites contenant des polymères naturels ou des substances extraites des plantes ont été réalisés et examinés dans le laboratoire. Ceux-ci ont été caractérisés du point de vue mécanique, thermique et rhéologique, en même temps les conditions optimales pour leur préparation ont été établies.

La détermination des propriétés électriques de la surface des supports et la corrélation de ces propriétés avec le comportement des supports à l'incubation de la polyculture ont permis l'élaboration d'une méthode efficace d'évaluation de la qualité des supports macromoléculaires.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Matériaux

Polypropylène le sort Moplen HP 501 H (BASF) (PP), caractérisée par un indice de fluidité: 2.1 g/10 min;

Polyéthylène de haute densité le sort A 52 BB/088 (Arpechim S.A., Pitești, Roumanie) (PE), caractérisée par un indice de fluidité: 0,2÷0,4g/10 min;

Copolymère greffé polypropylène – anhydride maléique (Polybond 3200, Uniroyal Chemical Co. Inc.) (PP-MA), caractérisée par un indice de fluidité: 120 g/10 min;

Copolymère greffé polyéthylène – anhydride maléique (Aldrich) (PE-MA), avec 3% anhydride maléique;

Farine d'écorce de semences de tournesol (Muntenia S.A., Bucarest, Roumanie);

Farine de bois feuillu et résineux (Alprom S.A., Pitești, Roumanie);

Amidon de maïs (Calafat S.A., Roumanie);

Fibres textiles (l'Institut National de Recherche et Développement pour les Textiles et le Cuir, Bucarest, Roumanie).

### Préparation des matériaux du support

Les matériaux composites constitués d'une matrice polymère, une charge naturelle et des additives pour l'élaboration des supports ont été réalisés de la manière suivante:

Les charges naturelles, le polymère (le polypropylène - PP ou le polyéthylène -PE) et les autres additives ont été

mélangés à la température de mise en œuvre de la matrice polymère dans un plastographe Brabender ensuite sur un mélangeur à cylindres pour profiler la feuille de matériel composite;

Les échantillons ont été mis en œuvre dans une presse électrique pour obtenir des plaques avec les dimensions 150 x 150 x 1...3 mm (l'épaisseur requise pour les échantillons nécessaires pour la caractérisation mécanique).

### Méthodes d'analyse

Les matériaux du support ont été caractérisés en mesurant les propriétés mécaniques (la résistance à la traction avec une machine Zwick, la dureté Shore avec un Duromètre Shore D), les propriétés thermiques (l'indice de fluidité à la chaleur avec un Plastomètre d'extrusion), les propriétés électriques (résistivité de surface avec un teraohmmeter, à 15 minutes après une tension de 500 V a été appliquée) et le comportement à l'incubation de la polyculture.

Pour évaluer les propriétés de la surface des supports, des plaques 150 mm × 150 mm × 1 mm de matériel composite ont été introduits dans l'eau distillée à la température de la chambre pour différentes périodes de temps (0, 24, 168, 336, 504 heures). Les échantillons ont été positionnés sur des grilles spéciales pour éviter le contact entre eux. Après l'immersion, les plaques ont été séchées entre deux feuilles de papier absorbant et conditionnées deux heures à la température ambiante. Les propriétés électriques des plaques ont été déterminées avant et après l'immersion.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Pour la première série les supports ont été réalisés à partir de: polypropylène le sort PP HP501 (PP); PP mélangé avec PP-MA (5% et 7%) pour fonctionnaliser le substrat (I-PP et II-PP); PP chargé avec de la farine d'écorce de semences de tournesol mélangée par rapport 2:1 avec un agent pour aider la croissance des micro-organismes: amidon du maïs, farine de bois feuillu et farine de bois résineux (1-PP, 2-PP et 3-PP); PP chargé avec de la farine de bois feuillu (5-PP); PP chargé avec de la farine de bois résineux (7-PP); PP avec de l'amidon de maïs (9-PP) et PP avec fibres textiles (17-PP). Les caractéristiques mécaniques et thermiques des échantillons sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1

Les caractéristiques mécaniques et thermiques des matériaux à base de PP utilisés comme supports

Matériaux supports	Résistance à la traction MPa	Dureté Shore D °Sh	Indice de fluidité g/10'
PP	23,7	40	3,5
I-PP	28,4	41	23,0
II-PP	19,6	40	17,7
1-PP	14,6	45	13,6
2-PP	17,7	47	9,4
3-PP	11,9	40	14,8
5-PP	14,5	40	5,0
7-PP	25,7	43	5,4
9-PP	15,9	48	5,1
17-PP	17,1	60	7,9

La seconde série des supports contiennent PE (PE); PE mélangé avec 5% et 7% PE-MA pour fonctionnaliser le substrat (I-PE et II-PE); PE chargé avec de la farine d'écorce de semences de tournesol mélangée par rapport 2:1 avec un agent pour aider la croissance des micro-organismes:

amidon de maïs, farine de bois feuillu et farine de bois résineux (1-PE, 2-PE et 3-PE); PE chargé avec de farine de bois résineux et feuillu (6-PE et 9-PE) et PE avec de l'amidon de maïs (7-PE). Les caractéristiques mécaniques et thermiques de ces échantillons sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2

Les caractéristiques mécaniques et thermiques des matériaux à base de PE utilisés comme supports

Matériaux support	Résistance a la traction	Dureté Shore D	Indice de fluidité
	MPa	<sup>0</sup> Sh	g/10'
PE	21,1	50	0,64
I-PE	18,6	65	0,45
II-PE	12,8	55	0,76
1-PE	12,6	64	0,25
2-PE	11,7	60	0,21
3-PE	11,0	55	0,24
5-PE	16,3	65	0,64
6-PE	25,0	68	0,22
7-PE	12,3	63	0,59
9-PE	15,0	67	0,17

Les caractéristiques de la matrice sont influencés par les additives et les charges utilisées pour la modification du substrat. La présence des charges organiques dans les matrices polymères détermine une croissance de la dureté et de la rigidité des matériaux et, dans des certains cas, une mise en œuvre difficile, illustrée par l'indice de fluidité diminué. Quelques sorts de farine de bois résineux utilisées dans les composites ont contribué à l'augmentation de la résistance à la traction de ces composites pour des matrices différentes (échantillons 7-PP et 6-PE). La farine d'écorce de semences de tournesol contribue à la diminution de la résistance à la traction des matériaux composites (échantillons 1-PP, 3-PP, 1-PE, 2-PE et 3-PE), en fonction des agents utilisés pour la croissance des micro-organismes. On obtiennent une augmentation de la dureté avec de l'amidon de maïs (9-PP et 7-PE) et aussi avec les fibres textiles (17-PP).

Toutefois, les caractéristiques mécaniques des matériaux composites réalisés sont suffisamment

bonnes pour les rendre utilisable à l'élaboration des supports.

Dans les Tableaux 3 et 4 est présentée la résistivité de surface des supports de PP et de PE avant et après l'immersion dans l'eau. Après 168 heures d'immersion on n'a pas obtenu des variations importantes de la résistivité.

L'introduction des additives ou des charges polaires en PE et PP ne conduisent pas aux changements importants de la résistivité. Une décroissance de la résistivité avec deux ordres de grandeur s'observe seulement au composites 2-PE et 7-PE, contenant PE avec farine de bois et de l'amidon, respectivement. Après l'immersion dans l'eau la résistivité du PE ou du PP ne change pas, mais les composites à base de PE ou de PP avec des charges polaires présentent une résistivité diminuée de quelques ordres de grandeur. Ce comportement indique une activité augmentée de la surface du support, souhaitable pour l'immobilisation du biofilm.

Tableau 3

La résistivité de surface des supports de PP avant et après l'immersion en eau

Matériaux supports	La résistivité de surface [ $\Omega$ ]		
	Les valeurs initiales	Après l'immersion en eau – 24 heures	Après l'immersion en eau – 168 heures
PP	$1,24 \cdot 10^{16}$	$3,10 \cdot 10^{17}$	$2,33 \cdot 10^{16}$
I-PP	$2,80 \cdot 10^{16}$	$3,10 \cdot 10^{17}$	$2,48 \cdot 10^{16}$
II-PP	$3,10 \cdot 10^{16}$	$3,10 \cdot 10^{17}$	$1,55 \cdot 10^{16}$
1-PP	$2,50 \cdot 10^{15}$	$3,10 \cdot 10^{15}$	$6,22 \cdot 10^{12*}$

(à suivre)

Tableau 3 (suite)

2-PP	1,09 10 <sup>16</sup>	2,80 10 <sup>15</sup>	3,11 10 <sup>12<sup>s</sup></sup>
3-PP	1,56 10 <sup>16</sup>	1,24 10 <sup>15</sup>	1,55 10 <sup>10</sup>
5-PP	2,18 10 <sup>15</sup>	1,24 10 <sup>16</sup>	2,49 10 <sup>15</sup>
7-PP	1,45 10 <sup>15</sup>	3,80 10 <sup>13</sup>	3,11 10 <sup>12</sup>
9-PP	1,24 10 <sup>16</sup>	1,02 10 <sup>16</sup>	1,87 10 <sup>15</sup>
17-PP	1,24 10 <sup>16</sup>	2,06 10 <sup>15</sup>	1,87 10 <sup>12</sup>

\* résultats très dispersés

Tableau 4

La résistivité de surface des supports de PE avant et après l'immersion en eau

Matériaux supports	La résistivité de surface [ $\Omega$ ]		
	Les valeurs initiales	Après l'immersion en eau – 24 heures	Après l'immersion en eau – 168 heures
PE	9,3 10 <sup>16</sup>	6,9 10 <sup>16</sup>	>4,0 10 <sup>17</sup>
I-PE	1,7 10 <sup>17</sup>	5,2 10 <sup>16</sup>	2,4 10 <sup>17</sup>
II-PE	6,9 10 <sup>15</sup>	6,9 10 <sup>15</sup>	2,4 10 <sup>16</sup>
1-PE	8,6 10 <sup>15</sup>	10 <sup>11</sup> ...10 <sup>13</sup>	10 <sup>11</sup> ...10 <sup>13</sup>
2-PE	1,6 10 <sup>14</sup>	10 <sup>11</sup> ...10 <sup>13</sup>	10 <sup>11</sup> ...10 <sup>13</sup>
3-PE	3,0 10 <sup>15</sup>	1,0 10 <sup>13</sup>	1,0 10 <sup>10</sup>
6-PE	1,7 10 <sup>16</sup>	1,8 10 <sup>11</sup>	1,3 10 <sup>10</sup>
7-PE	2,8 10 <sup>14</sup>	1,4 10 <sup>14</sup>	7,6 10 <sup>12</sup>
9-PE	1,2 10 <sup>16</sup>	1,4 10 <sup>16</sup>	6,9 10 <sup>15</sup>

Les échantillons ont été soumis à un essai biologique d'inoculation d'une polyculture de *Candida lipolytica*, *Candida utilis*, *Candida tropicalis*, *Geotricum sp.* et *Pseudomonas putida*.

Sur les supports de polymères vierges (PP et PE) on n'observe pas le déplacement des micro-

organismes pour la formation d'une monocouche (Figs. 1 et 2). Dans le cas des supports de polymères modifiés (II-PP et II-PE) on observe la multiplication et le déplacement des micro-organismes sur les supports mais ceux-ci ne permettent pas la formation d'une monocouche uniforme (Figs. 1 et 2).

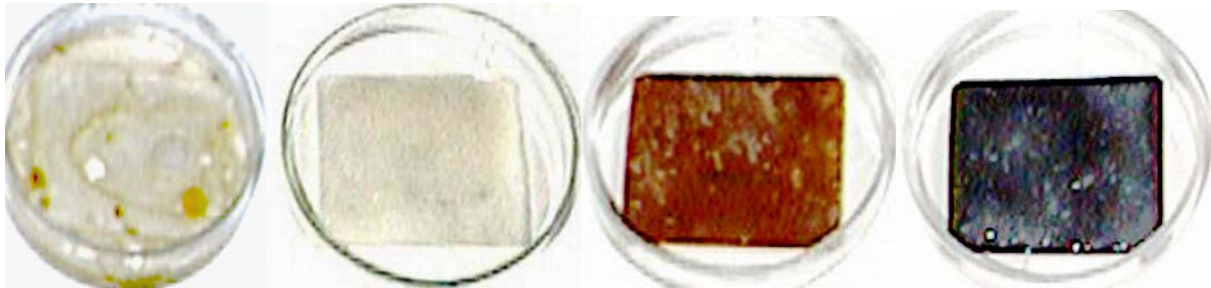


Fig. 1 – Les photos des supports à base de PP après l'incubation de la polyculture: (de gauche à droite) PP, II-PP, 17-PP, 3-PP.

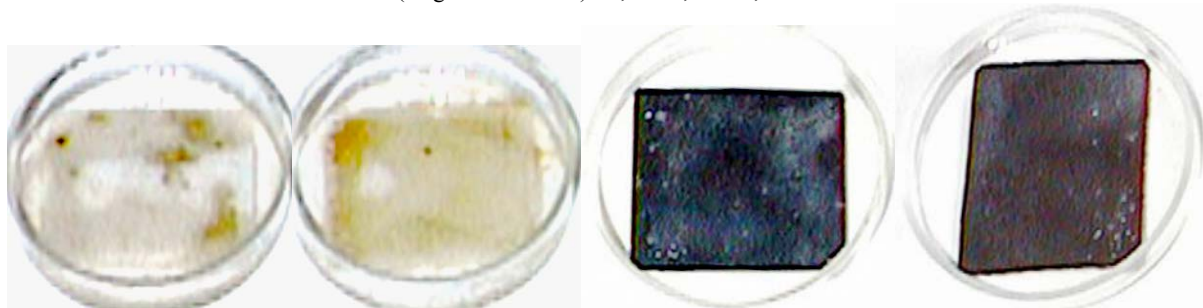


Fig. 2 – Les photos des supports à base de PE après l'incubation de la polyculture: (de gauche à droite) PE, II-PE, 3-PE, 6-PE.

Le support à base de PP, 7-PP qui contient de la farine de bois résineux, permet la multiplication des micro-organismes en certaines places mais ne permet pas le déplacement des micro-organismes pour la formation d'une monocouche (Fig. 1). Un comportement plus adéquat a été observé dans le cas des supports à base de PP avec des fibres textiles (17-PP) qui permet la multiplication et le déplacement des micro-organismes sur le support et a la tendance de la formation d'une monocouche plus ou moins uniforme (Fig. 1). Le meilleur comportement a été observé dans le cas des supports de matériaux composites 3-PP, 3-PE et 6-PE qui permettent la multiplication et le déplacement des micro-organismes et ont la tendance de la formation d'une monocouche également répartie (Figs. 1 et 2).

Les résultats soutiennent la sélection basée sur la caractérisation des matériaux par la méthode électrique: les échantillons qui ont présenté (après l'immersion 168 heures en eau) une résistivité de surface inférieure à  $1,6 \cdot 10^{10} \Omega$  ont présenté le meilleur comportement à l'essai biologique, permettant l'initiation d'une monocouche uniforme de polyculture. La méthode électrique est une méthode rapide et reproductible recommandable pour une sélection préliminaire des échantillons.

## CONCLUSIONS

La caractérisation des matériaux par la résistivité de surface a permis la sélection des

substrats ayant la meilleure compatibilité au milieu biologique de culture. Les meilleurs résultats après l'incubation de la polyculture sur les supports sélectionnés ont été obtenus dans le cas des échantillons qui ont présenté une résistivité de surface de  $10^{10} \Omega$  après l'immersion dans l'eau. On a démontré que la détermination de la résistivité de surface est une méthode utile pour sélectionner en état préliminaire le matériel pour le support du biofilm sur lequel la polyculture sera accrochée à fin de réaliser un système pour le traitement biologique des eaux à chargement organique.

## BIBLIOGRAPHIE

1. F. E. Edeline, "L'épuration biologique des eaux", 4<sup>e</sup> éd., Ed. Cebedoc, Liege, 1997, p. 108-110.
2. D. G. Allison, *Biofilm J.*, **1998**, 3, 1-19.
3. R. Nabizadeh, A. R. Mesdaghinia, S. Nasser, A. H. Mahvi and M. Shariat, *Biofilm J.*, **2000**, 5, (BF00001).
4. I. Raskin, *Biotechnology*, **1995**, 13, 468-474.
5. K. Miyamoto and S. Matsuoka, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **1992**, 34/35, 459-466.
6. K. Ampon, M. Basri, C. N. A. Razak, W. M. Z. Yunus and A. B. Salleh, *Biocatalysis*, **1994**, 10, 341-351.
7. R. M. Woerden and L. G. Berry, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **1992**, 34/35, 487-498.
8. T. G. Park, *Biotechnology Letters*, **1993**, 15, 57-60.