

REPUBLIQUE ALGERINNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie de l'Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Présenté par :

SOLTANI Nassima

Pour l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

Sujet :

Optimisation de l'adsorption et de la biosorption
du phénol sur charbon actif en batch

Soutenu le 08 juillet 2010 devant le jury composé de :

Présidente :	Mme S. ZEBOU DJ	Maître de conférences	E.N.P
Promotrices :	Mlle D. HANK	Doctorante	E.N.P
	Mme A. HELLAL	Professeur	E.N.P
Examineur :	Mr A.NAMANE	Maître de conférences	E.N.P

Promotion 2010
ENP, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger

SOMMAIRE

Dédicaces.....	I
Remerciements.....	II
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux.....	IV

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE PHENOL

I-1 Définition du phénol.....	3
I-2 Caractères physico-chimiques du phénol.....	3
I-3 Fabrication et utilisation du phénol.....	4
I-3-1 Fabrication.....	4
I-3-2 Utilisation.....	5
I-4 Principales sources de rejets contenant du phénol.....	5
I-5 Le phénol dans l'environnement.....	5
I-6- Toxicité et Normes.....	6
I-6-1 Toxicité.....	6
I-6-2 Normes.....	6
I-7- Procédés de traitements des eaux polluées par le phénol.....	7
I-7-1 Traitements physico-chimiques.....	7
I-7-2 Traitement biologique.....	7
I-7-2-1 Définition.....	7
I-7-2-2 Biodégradation du phénol.....	8

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II-1-Définition.....	10
II-2-Types d'adsorption.....	10
II-2-1-Adsorption physique.....	10
II-2-2-Adsorption chimique.....	10
II-3-Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	11
II-4-Adsorption sur charbon actif.....	11
II 4-1-Texture du charbon actif.....	11
II-4-2-Mécanisme d'adsorption.....	11
II-4-3-Les différentes formes du charbon actif.....	12
II-5-Isotherme d'adsorption.....	13
II-5-1- Isotherme de Freundlich.....	14
II-5-2- Isotherme de Langmuir.....	14

CHAPITRE III : BIOSORPTION ET CROISSANCE BACTERIENNE

III-1-Généralités sur la biosorption.....	15
III-1-1-Définition de la biosorption.....	15
III-1-2-Mécanismes de biosorption.....	15
III-1-3-Les biofilms.....	16
III-1-4-Formation des biofilms.....	17

III-1-5-Le charbon actif biologique.....	18
III-1-5-1-Avantages.....	19
III-1-5-2-Inconvénients.....	19
III-2- Pseudomonas aeruginosa.....	19
III-2-1-Caractères bactériologiques.....	20
III-2-2 Quelques caractéristiques de P.aeruginosa.....	20
III-3-Croissance bactérienne et conditions favorables à la croissance.....	21
III-3-1-Sources d'énergie.....	21
III-3-2-Sources de carbone.....	21
III-3-3-Sources d'azote et besoins en soufre.....	22
III-3-4-Besoins inorganiques.....	22
III-3-5-Autres éléments.....	22

CHAPITRE IV : PLANS D'EXPERIENCE

IV-1- Introduction.....	23
IV-2- La méthode des plans d'expériences.....	23
IV-3- Principes de base.....	23
IV-3-1- Notion d'espace expérimental.....	23
IV-3-2- Notion de surface de réponse.....	25
IV-3-3- Notion de modélisation mathématique.....	26
IV-4- Types de plans d'expériences.....	27
IV-5- Les plans factoriels complets à deux niveaux 2^k	27
IV-5-1- Introduction au plan factoriel du type 2^k	27
IV-5-2- Validation du modèle linéaire.....	29
IV-6-Les Logiciels de plans d'expériences.....	33

CHAPITRE V : MATERIEL ET METHODES

V-1-Matériel.....	34
V-1-1- Matériel biologique.....	34
V-1-2-Milieu de culture.....	34
V-1-3-milieu de préculture.....	34
V-1-4-Charbon actif.....	34
V-1-5- Stérilisation.....	34
V-1-6- Produits et matériels utilisés.....	34
V-2-Méthodes d'analyse.....	35
V-3 Préparation de la culture bactérienne.....	35
V-4-Mode opératoire de l'adsorption en batch.....	35
V-5-Mode opératoire de la biosorption en batch.....	36

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSIONS

VI-1-Eudes des isothermes d'adsorption.....	37
VI-1-1-Estimation du temps d'équilibre.....	37
VI-1-2-Isotherme d'adsorption.....	37
VI-1-3-Modélisation des isothermes.....	39
VI-2-Méthodes des plans d'expériences.....	42
VI-2-1 Construction de la matrice d'expérience.....	43

VI-2-2 Cinétiques d'adsorption et de la biosorption.....	44
VI-2-3 Application du plan d'expérience.....	47
VI-2-3-1 Détermination des coefficients du modèle.....	48
VI-2-3-2 Significativité des coefficients des modèles mathématiques.....	49
VI-2-3-3 Tests statistiques.....	50
VI-2-3-4 Recherche de l'optimum	54
VI-2-4 Essai d'amélioration du procédé de la biosorption	57
CONCLUSION GENERALE.....	59
Références bibliographiques	
Annexes.	

Dédicace

Aux êtres les plus chers dans ma vie, mes parents, qui m'ont toujours poussée à aller vers l'avant, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance éternelle pour tout ce qu'ils m'ont donné, pour leur amour, leur encouragement, et leur conseils, aucun remerciement ne serait leur exprimer, à sa juste valeur, mon profond amour et mon dévouement.

A mes chères frères et sœurs : Djamel, Amel, Imane, Hacem, Selma et Thiziri, ma belle sœur Chafika, et mes beaux frères, qu'ils soient assurés de mon affection et ma profonde reconnaissance et mes souhaits de bonheur et de réussite.

A mes très chers oncles et tantes et à tous les membres de ma famille .

A celles et ceux qui ont agrandi la famille : mes adorables nièces et neveux.

A mes amies, qu'elles soient assurées de mon affection et qu'elles sachent que je leur suis reconnaissante pour leur soutien moral, je cite particulièrement : Amel, Hakima, Widad, et Ahlem.

Nassima

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département de Génie de l'environnement de L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE d'Alger.

Je remercie Madame A.HELLAL professeur à l'E.N.P, pour avoir accepté d'encadrer mon travail et pour son intérêt durant l'avancement de mon travail.

J'exprime ma sincère gratitude à Mlle D. HANK , pour avoir accepté de diriger mon travail et m'accompagner par ses conseils et orientations tout le long de cette période, qu'elle trouve ici ma plus chaleureuse reconnaissance.

Mes vifs remerciements vont également à Madame S.ZEBOUDJ, Maitre de conférences à l'E.N. P pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury.

J'adresse également mes remerciements au membre du jury qui a bien voulu examiner mon travail : Monsieur A.NAMANE, Maitre de conférences à l'E.N.P.

J'adresse aussi mes remerciements à l'ensemble des enseignants du département du Génie de l'Environnement pour avoir participé à ma formation durant ces trois dernières années.

Je souhaiterai remercier tous les membres du laboratoire pour leurs conseils et la chaleur familiale avec laquelle ils m'ont entourée, sans oublier tous mes camarades de promotion.

Merci à tous

LISTE DES FIGURES

Figure I-1	structure du Phénol.....	3
Figure. I- 2	Mécanisme de la biodégradation aérobie des phénols.....	9
Figure II-1	Représentation de la structure poreuse de charbon actif.....	11
Figure II-2	Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.....	12
Figure II-3	Représentation graphique des isothermes de type I, II, III, VI et V.....	13
Figure III-1	Fixation de biofilms bactériens sur le support (charbon actif en grains).....	17
Figure III-2	Représentation schématique des différentes étapes conduisant à la formation d'un biofilm.....	17
Figure III-3	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> au microscope électronique à balayage.....	19
Figure III-4	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> en coloration de Gram.....	20
Figure VI-1	Domaine de variation du « facteur ».....	24
Figure VI-2	Définition de l'espace expérimental.....	25
Figure VI-3	Définition du domaine d'étude par l'expérimentateur.....	25
Figure VI-4	Définition de la surface de réponse.....	26
Figure V	Dispositif expérimental.....	36
Figure VI-1	Cinétique d'adsorption ($C_0=100\text{mg/l}$, masse charbon actif=10g, $T^\circ=30^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation=120 tours/min).....	37
Figure VI-2	Isotherme d'Adsorption du phénol($T=25^\circ\text{C}$, $m=1\text{g}$, vitesse d'agitation=120 tours/min).....	38
Figure VI-3	Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur GAG avec $T=25^\circ\text{C}$	39
Figure VI-4	Linéarisation de l'équation Langmuir pour l'adsorption du phénol sur GAG à $T=25^\circ\text{C}$	40
Figure VI-5	Facteur de séparation du phénol absorbé sur GAG.....	41
Figure VI-6	Les Cinétique d'Adsorption et de la Biosorption appliquées au plan d'expérience.....	45
Figure VI-7	Essai au centre du domaine.....	48
FigureVI-8	Droite de concordance comparant la réponse expérimentale avec la réponse estimée par le modèle.....	52
Figure VI-9	Comparaison des cinétiques d'adsorption et de la biosorption (masse de charbon=10g, $C_0=100\text{mg.L}^{-1}$, Température=40°C).....	58

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1	principales propriétés physico-chimiques du phénol.....	3
Tableau II-2	Caractéristiques des étapes d'adsorption sur charbon actif.....	12
Tableau VI -1	Matrice d'expériences d'un plans factoriel 2^3	28
Tableau IV -2	Formules générales donnant les effets et les interactions d'un plans factoriel 2^3	29
Tableau IV-3	Analyse de la variance.....	32
Tableau VI-1	Paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur GAG à T=25°C.....	39
Tableau VI-2	Paramètres du modèles de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur GAG à T=25°C.....	40
Tableau VI-3	Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.....	41
Tableau VI-4	les niveaux de variations des variables d'entrées.....	43
Tableau VI-5	les essais du plan d'expérience effectués pour les deux phénomènes étudiés (Adsorption et Biosorption).....	43
Tableau VI-6	Matrice d'expérience.....	47
Tableau VI-7	les valeurs des coefficients des modèles mathématiques.....	49
Tableau VI-8	Statistique de la régression.....	52
Tableau VI-9	Comparaison des réponses expérimentales et estimées pour l'adsorption et la biosorption.....	51
Tableau VI-10	La significativité des coefficients du modèle postulé.....	52
Tableau VI-11	Analyse de la variance pour l'adsorption.....	53
Tableau VI-12	Analyse de la variance pour la biosorption.....	53

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau douce devient ainsi de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie que du développement accéléré des techniques industrielles modernes.

L'activité industrielle par ses rejets a entraîné une dégradation progressive de la qualité des sources d'eaux destinées à la production d'eau potable. Afin d'écartier les risques pour la santé humaine, et pour protéger l'environnement, les réglementations internationales sur la qualité des rejets et des eaux potables distribuées imposent de sévères exigences.

Pour répondre aux exigences concernant les micro-polluants organiques comme le phénol, les traitements aux charbons actifs sont une alternative efficace. Ces traitements sont basés sur la faculté du charbon actif à adsorber sur sa surface de nombreux composés indésirables. Dans certaines conditions, l'adsorption peut ne pas être le seul mécanisme responsable de l'élimination de composés organiques et elle peut s'accompagner d'une biodégradation c'est le phénomène de biosorption. En effet, la surface poreuse du charbon actif, favorise l'immobilisation et le développement de micro-organismes. Ainsi, l'élimination de composés organiques, au sein des unités de charbon actif est un processus d'autant plus complexe que les mécanismes mis en jeu évoluent au cours de leur fonctionnement. D'ailleurs, si ces deux procédés d'élimination, adsorption et biodégradation, pris séparément sont assez bien maîtrisés, leurs interactions au sein des supports poreux tel que le charbon actif en fait l'objet de nombreuses études.

Les méthodes d'épuration basées sur l'utilisation du charbon actif biologique sont à l'origine de la technique de la biosorption qui permet d'améliorer la capacité d'élimination du phénol par le charbon actif.

Le présent travail, consiste en l'étude de l'adsorption et de la biosorption du phénol sur charbon actif en système batch. Le but de cette étude est d'apporter une modeste contribution quant à la réduction ou l'élimination d'une fraction de la pollution organique générée par l'activité humaine. Elle consiste en la détermination de conditions adéquates et optimales à l'élimination du phénol par utilisation d'un outil mathématique.

La première partie de l'étude expérimentale consiste à l'étude de quelques isothermes d'adsorption : isotherme de Langmuir et celle de Freundlich donnant quelques caractéristiques représentatives sur le système charbon/phénol.

La deuxième partie porte sur la modélisation des deux systèmes adsorption et biosorption par application de la méthode des plans d'expériences, et validation des modèles (détermination du coefficient de détermination, Tests de Student et Fisher), cette partie est suivie par une optimisation des réponses ,et en fin, un essai d'amélioration du procédé de la biosorption est effectué.

Chapitre I :
Généralités sur le phénol

I-GENERALITES SUR LE PHENOL**I-1 Définition du phénol :**

Les phénols de formule générale Ar-OH sont des composés comportant un ou plusieurs groupes hydroxyles OH liés à un groupe aromatique Ar. Le plus simple des phénols est le phénol dérivé monohydroxylé du benzène [1]

Le phénol appelé aussi acide phénique [2] présente la structure suivante :

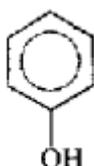


Figure I-1 structure du Phénol

I-2 Caractères physico-chimiques du phénol :

Presque tous les phénols sont solides à la température ordinaire. Les premiers termes sont légèrement solubles dans l'eau, ils sont très solubles dans les solvants organiques [1, 3]. Ils possèdent en général une odeur forte [3].

Le tableau suivant résume quelques propriétés physico-chimiques du phénol [4].

Tableau I-1 principales propriétés physico-chimiques du phénol

Formule brute	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$
Poids moléculaire (g.mol-1)	94,11
Point d'ébullition sous pression atmosphérique (°C)	182
Solubilité	83 500 à 20 °C
Point de fusion (°C)	41
Densité (d425) (solide) (g.cm-3)	1,071
Densité (d450) (liquide) (g.cm-3)	1,049
Densité de vapeur	3,24 (air = 1)

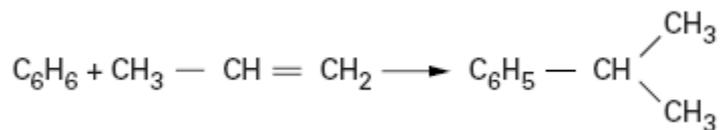
I-3 Fabrication et Utilisation du phénol :

I-3-1-Fabrication :

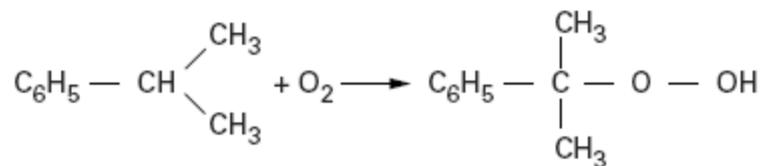
Il existe plusieurs méthodes de production du phénol, mais seules deux d'entre elles sont mises en œuvre industriellement [5]:

➤ La méthode de «**Hock**» qui comporte trois phases :

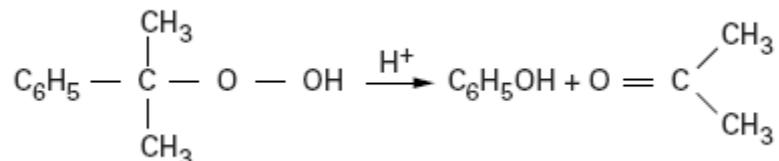
- alkylation du benzène avec du propène pour former de l'isopropylbenzène (cumène) selon la réaction suivante :



- oxydation du cumène donnant naissance au hydroperoxyde de cumène suivant la réaction :



- séparation en phénol et acétone suivant la réaction :



➤ La méthode «**Dow**» qui consiste à oxyder du toluène pour former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante permettant d'obtenir du phénol.

I-3-2-Utilisation :

Actuellement, le phénol est produit dans le monde entier à un taux d'environ 6 millions de tonnes par an [6], Environ deux millions de tonnes de phénol sont utilisées dans la Communauté européenne annuellement [5].

Le phénol est utilisé comme intermédiaire [3, 5,7] :

- ✓ dans l'industrie des matières plastiques (résine phénoliques...)
- ✓ pour la fabrication d'alkylphénols, caprolactame, d'acide salicylique, de chlorophénols, de nitrophénols, d'acide picrique ...
- ✓ pour la fabrication des plastifiants, des adhésifs, des durcisseurs et des dissolvants.

Il est également utilisé dans une moindre mesure en tant que composant dans des cosmétiques et des médicaments.

I-4 Principales sources de rejets contenant du phénol :

La présence du phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol [5,8].

Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers et les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac sont responsables de la présence du phénol dans l'environnement.

Les phénols susceptibles de se rencontrer dans les eaux sont généralement d'origine industrielle.

I-5 Le phénol dans l'environnement :

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits.

I-5-1 Milieu aquatique :

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau [9].

I-5-2 Atmosphère :

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique [9].

I-5-3 Sols :

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium) [9].

I-6 Toxicité et Normes :

I- 6-1 Toxicité :

Le phénol a des effets toxiques sur la santé même quand il est présent en faibles concentrations [10,11].

Les expositions au phénol peuvent se produire dans le lieu de travail, de l'utilisation des produits de consommation contenant le phénol. Il est absorbé aisément de différentes façons: voie orale, inhalation, et par voie dermique. Le phénol est un irritant respiratoire. Il est corrosif au contact direct des yeux et de la peau. Chez l'homme par exemple, des décès sont rapportés pour des doses de 140 à 290mg/Kg de poids corporel [7,12].

I-6-2 Normes :

- ✓ La directive de la communauté européenne indique une teneur maximale en phénol dans les eaux de rejets de 0.5 mg/l [13].
- ✓ Les normes américaines admettent une concentration limite des composés phénoliques dans les eaux de rejets de 1mg/l [13].

- ✓ Le phénol peut provoquer de graves brûlures. La valeur limite de concentration admissible des vapeurs dans l'air (8 h/j) a été fixée pour la France à 5 ppm [14].
- ✓ Les normes algériennes suivent en général celles de la réglementation française, la valeur limite du phénol de rejets d'effluents liquides industriels égale à 0,3 mg/l [15].

I-7 Procédés de traitement des eaux polluées par le phénol :

Les procédés de traitement des eaux résiduaires phénoliques peuvent être divisés en deux grandes classes :

- ✓ Les traitements physico-chimiques.
- ✓ Les traitements biologiques.

I-7-1 Les traitements physico-chimiques :

Parmi les traitements utilisés, on peut citer l'ozonation, les radiations U.V et adsorption sur charbon actif.

L'adsorption des corps dissous organiques de la phase aqueuse est une application très importante des charbons actifs. Ceci couvre une gamme étendue de systèmes tels que des traitements d'eau potable et des eaux usées résiduaires, et des applications dans les industries de nourriture, de boissons, pharmaceutiques et chimiques. L'adsorption sur charbon actif a été citée par l'Agence pour la Protection de l'Environnement des USA en tant qu'une des meilleures technologies disponibles de contrôle de l'environnement [16].

L'adsorption des phénols sur le charbon actif est un sujet important particulièrement en raison des aspects écologiques [16].

I-7-2 Traitement biologique :

I-7-2-1 Définition :

Le traitement biologique reproduit certaines réactions biologiques du milieu naturel. C'est la technique la plus importante car, à l'inverse d'autres procédés n'agissant qu'en concentrateurs de pollution, elle permet la transformation des corps indésirables, notamment de la pollution organique dissoute. Le traitement biologique constitue le mode classique d'épuration de la pollution organique carbonée et azotée [17].

I-7-2-2 Biodégradation du phénol :

Les composés organiques sont habituellement éliminés par adsorption ou par des traitements biologiques. Ces derniers sont particulièrement appropriés au traitement de basses concentrations de phénol.

En utilisant des cultures pures et des cultures mixtes de micro-organismes les effluents contenant le phénol dans la gamme environ 5-500 mg/l sont en principe de bons candidats pour le traitement biologique [18].

La biodégradation des phénols naturels est en général très bonne, de sorte qu'une accumulation dans la flore ou la faune est peu probable. La dégradation par des bactéries est généralement intégrale jusqu'à formation de dioxyde de carbone (gaz carbonique). Dans le sol, une condensation avec formation d'acide humique peut se produire. En revanche, la dégradabilité des phénols synthétiques est plus faible, car nombre d'entre eux ont une action bactéricide [9].

Jusqu'ici, beaucoup de travaux ont été effectués sur la biodégradation du phénol par les divers groupes de micro-organismes comprenant *Pseudomonas*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Candida*. Les processus microbiens par dégradation du phénol des jets de rebut utilisent les cellules bactériennes vivantes suspendues ou les cellules immobilisées [18].

Différentes configurations ont été évaluées dans la littérature pour la biodégradation des composés phénoliques [18].

a/En aérobiose :

Dans le cas d'un traitement aérobie, les effluents aqueux arrivent dans un bassin d'aération où sont développées des cultures de micro-organismes (généralement des bactéries). Sous l'action d'un brassage mécanique ou d'un apport d'air, les micro-organismes se reproduisent très rapidement ; ils se nourrissent de la pollution organique et de l'oxygène de l'air pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau [19]. Concernant le phénol, une voie métabolique typique est celle de l'hydroxylation du cycle aromatique permettant d'obtenir un dérivé du catéchol, puis le cycle est ouvert par une ortho ou un méta oxydation, comme illustrée par la figure suivante [20].

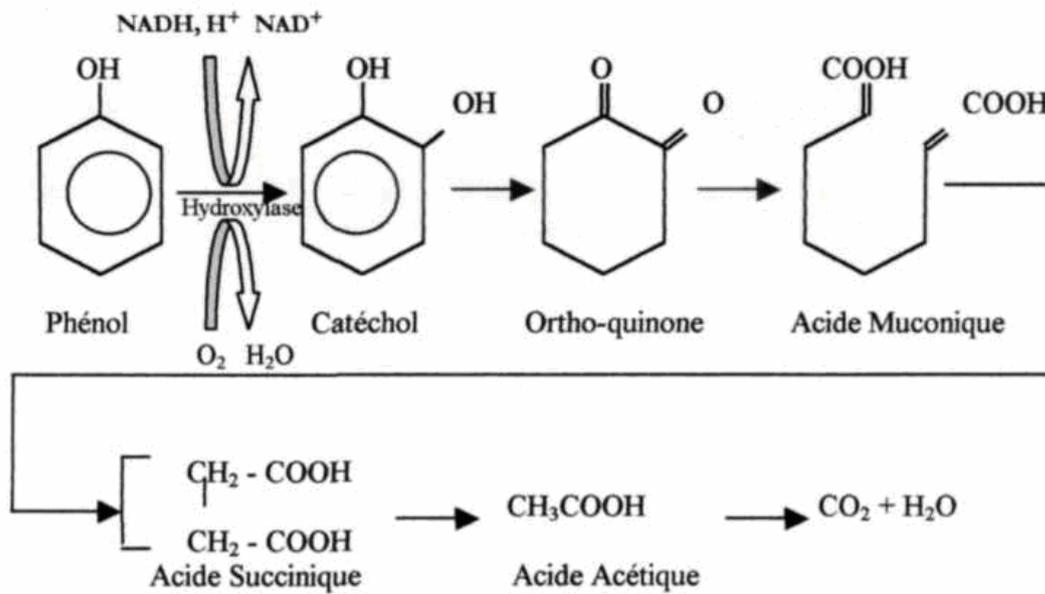


Figure. I- 2 Mécanisme de la biodégradation aérobie des phénols [21]

b/En anaérobiose :

Dans le cas d'un système anaérobie, l'oxygène fait défaut, les bactéries ne peuvent intégralement dégrader les molécules organiques, elles les transforment donc en eau et en molécules organiques plus ou moins oxydées. Ces molécules ont souvent la propriété de présenter une odeur caractéristique assez désagréable, le processus engendre le plus souvent du méthane [19].

Chapitre II :
Généralités sur l'adsorption

II- GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II-1-Définition :

les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent avoir une tendance naturelle à s'accumuler, parfois sous forme d'une couche monomoléculaire (monocouche) mais parfois en couches multiples(multicouche), à la surface d'un matériau solide. Ce phénomène est appelé adsorption [22].

L'adsorption est une opération de séparation solide-liquide ou solide-gaz basée sur la capacité de certains solides à fixer sur leurs surfaces des solutés spécifiques [23].

L'espèce adsorbée est l'adsorbat et la surface absorbante est l'adsorbant [24,25].

II-2-Types d'adsorption :

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

II-2-1-Adsorption physique :

Appelé aussi physisorption, elle met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals [25] et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale [4,26].

II-2-2-Adsorption chimique :

Appelé aussi chimisorption, elle est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

Contrairement à l'adsorption physique qui peut se faire en monocouche ou multicouches, l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-

moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [4].

II-3-Facteurs Influençant Le phénomène d'adsorption :

Différents paramètres influent sur l'évolution du phénomène d'adsorption, à savoir : la nature de l'adsorbant, la nature de l'adsorbât, la surface spécifique, les facteurs physiques (la température, le temps de contact ainsi que le pH) ont une influence importante sur le phénomène d'adsorption [27].

II-4-Adsorption sur charbon actif :

Les charbons actifs constituent une famille d'origine carbonée qui sont traités par des procédés physiques ou chimiques pour accroître leurs propriétés d'adsorption liées à leurs porosités très importante [23].

II-4-1-Texture du charbon actif :

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies [4] :

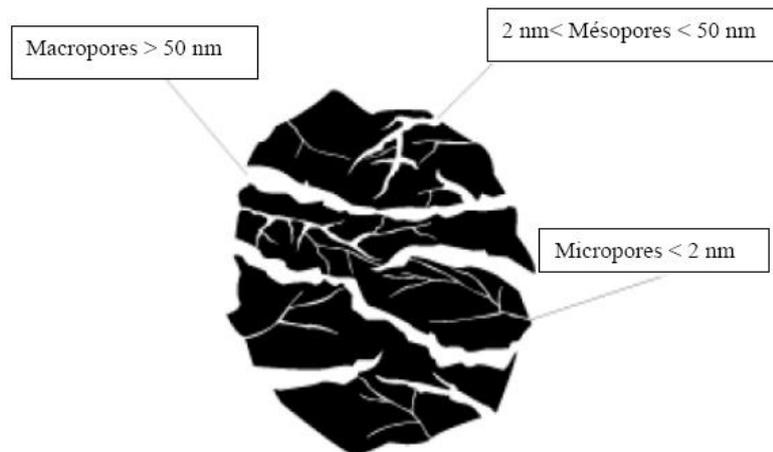


Figure II-1 Représentation de la structure poreuse de charbon actif [28]

- ✓ les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- ✓ les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- ✓ les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

II-4-2-Mécanisme d'adsorption :

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif [29].

Ce processus comporte plusieurs étapes :

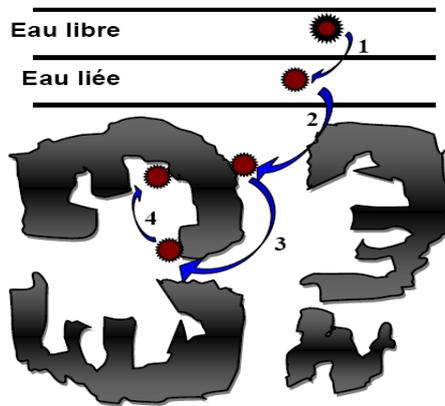


Figure II-2 Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption [29]

Tableau II-2 Caractéristiques des étapes d'adsorption sur charbon actif [29]

Etape 1	Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne	Très rapide
Etape 2	Déplacement du soluté liée jusqu'au contact charbon	Rapide
Etape 3	Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration	Lente
Etape 4	Adsorption dans une micropore	Très rapide

II-4-3-Les différentes formes du charbon actif :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres.

- ✓ **Les charbons actifs en poudre** : présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch.

Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques [4].

- ✓ **Le charbon actif en grain** : est caractérisé par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau [4].
- ✓ **les fibres de charbon** : depuis quelques années elles suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre [4].

II-5-Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption d'un substrat décrit la relation existant à l'équilibre entre la concentration du soluté dans la phase liquide et celle adsorbée sur le support, mesurée à température constante [23]. Il existe plusieurs modèles pour décrire cette isotherme [30] :

- **Isotherme de type I** : elle représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée à la surface de solides à micropores inférieurs à 25Å°.
- **Isotherme de type II** : lors de ce type d'isotherme, il y a formation d'une polycouche après saturation de la surface d'une couche monomoléculaire. Ceci se produit pour des solides dont les dimensions des pores sont supérieures à 500Å°.
- **Isotherme de type III** : l'existence de sites énergétiques préférentiels induit à la formation de polycouches dès le début de l'adsorption avant même la saturation de la première couche.
- **Isotherme de type IV et V** : elles sont similaires respectivement aux isothermes de type II et III et s'obtiennent pour des solides poreux (diamètres entre 15 et 500Å°). Lors de la formation des couches polymoléculaires à l'intérieur des pores, il y a rencontre des épaisseurs de la couche adsorbée pour former un ménisque. Au moment de la désorption, pour une même valeur de la pression, la quantité de liquide évaporée est supérieure à celle adsorbée. C'est ce qui est appelé phénomène d'hystérésis que l'on observe aux pressions élevées.

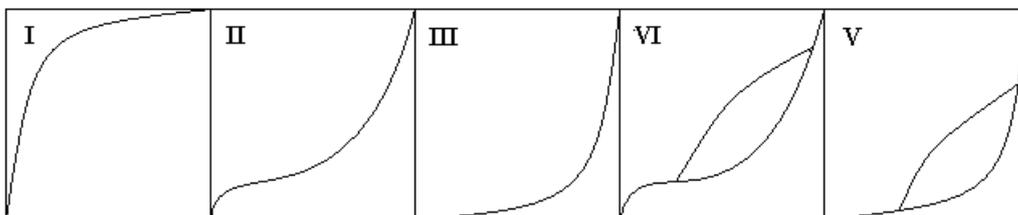


Figure II-3 Représentation graphique des isothermes de type I, II, III, VI et V [30]

II-5-1- Isotherme de Freundlich :

Cette équation d'isotherme, la plus générale, décrit convenablement les données expérimentales. Elle est de la forme [24] :

$$q = K \cdot C_e^{1/n}$$

avec :

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

k et n : sont des constantes caractéristiques du système adsorbant-adsorbé et déduites expérimentalement, à une température donnée et en utilisant un système de coordonnées logarithmiques, ou les isothermes sont des droites. On a en effet :

$$\ln q = \ln k + (1/n) \ln C_e$$

II-5-2 Isotherme d'adsorption de Langmuir :

On suppose pour cette isotherme que la surface du solide est homogène, que les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre elles et qu'elles peuvent former au plus une couche monomoléculaire [24].

$$q = \frac{x}{m} = q_m * \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

où :

q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g).

b : constante de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$(C_e/q_e) = (1/b \cdot q_m) + (C_e/q_m)$$

En traçant la courbe (C_e/q_e) en fonction de C_e on peut obtenir une droite de pente (1/q_m) ainsi que l'ordonnée à l'origine (1/b \cdot q_m) .

Chapitre III :
Biosorption et croissance
bactérienne

III-BIOSORPTION ET CROISSANCE BACTERIENNE

III-1-Généralités sur la biosorption :

III-1-1-Définition de la biosorption :

Dans la littérature le mécanisme de la biosorption n'a pas une interprétation claire [31]. Il a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une alternative intéressante pour le traitement de divers types d'effluents industriels aqueux [27].

La biosorption est le terme général utilisé pour décrire tous les processus reliés à la récupération des polluants (organiques et inorganiques), en présence de biomasse. C'est un processus d'adsorption ou de complexation par des cellules bactériennes et des constituants cellulaires biosorbants, avec fixation des molécules adsorbées, par divers groupements chimiques fonctionnels présents dans les parois [32].

III-1-2-Mécanismes de biosorption :

Deux types de mécanisme sont mis en jeu :

- ✓ Mécanismes physiques.
- ✓ Mécanismes biologiques.

Les mécanismes chimiques de précipitation-dissolution et d'échange d'ions peuvent également être mentionnés.

- Mécanismes physiques :

Les matières en suspension grossières sont retenues à la surface du filtre par action purement mécanique. Les particules plus fines et dissoutes sont retenues par les pores externes et internes du filtre [33].

- Mécanismes biologiques :

La biomasse qui se développe sur le support granulaire sous forme de biofilm est à la base de l'épuration par culture fixée. L'épuration biologique aérobie se divise schématiquement en deux phases :

Une phase rapide d'adsorption et d'accumulation des composés sous forme de réserves.

Une phase plus lente de minéralisation et d'excrétion des composés minéraux. C'est durant cette phase qu'a lieu la majeure partie de la consommation de l'oxygène.

On peut rajouter à ces deux phases, une étape de dégradation préalable et extracellulaire de la matière organique (M.O) présente sous forme de macromolécules non directement assimilables, grâce à l'excrétion d'exoenzymes [33].

III-1-3-Les biofilms :

La plupart des micro-organismes sont capables de coloniser la surface d'un solide quand ils disposent de composés organiques, de sels minéraux et d'oxygène. La fixation se fait par l'intermédiaire d'une matière gélatineuse à base d'exopolymères produite par les bactéries et à l'intérieur de laquelle ces dernières ont une certaine mobilité [34]. La colonisation initiale d'un solide s'effectue sur un certain nombre de sites privilégiés

Les biofilms sont essentiellement constitués des cellules microbiennes, d'exopolymères (exopolysaccharides) et d'eau, les exopolymères peuvent présenter 50 à 90% du carbone organique présent dans le biofilm. Le biofilm peut donc être considéré comme un gel de polymères à l'intérieur duquel se trouvent des microorganismes. Il présente une structure poreuse et très adsorbante. Les récents développements des techniques d'analyse et d'observation, ont permis de se rendre compte que le biofilm n'est pas un empilement régulier de cellules mais qu'il présente une grande hétérogénéité [35].

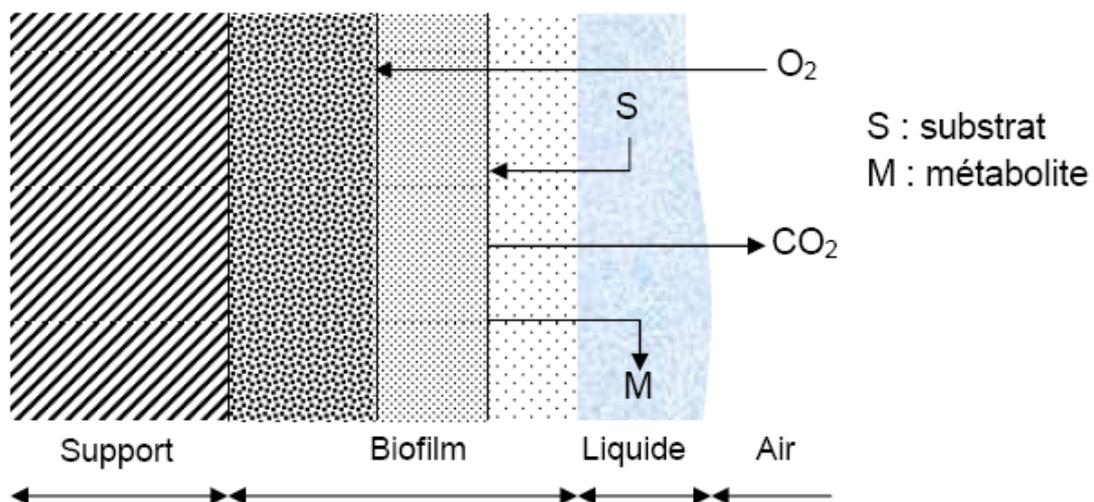


Figure III-1 Fixation de biofilms bactériens sur le support (charbon actif en grains) [36].

III-1-4-Formation des biofilms :

La formation d'un biofilm bactérien sur une surface solide est un phénomène complexe dans lequel des processus physiques, chimiques et biologiques sont impliqués. La constitution d'un biofilm mature nécessite plusieurs étapes (Figure III-2) :

- attachement réversible des bactéries,
- adhésion irréversible des bactéries.
- formation des micro-colonies,
- maturation du biofilm et mise en place de la structure tridimensionnelle du biofilm,
- détachement du biofilm .

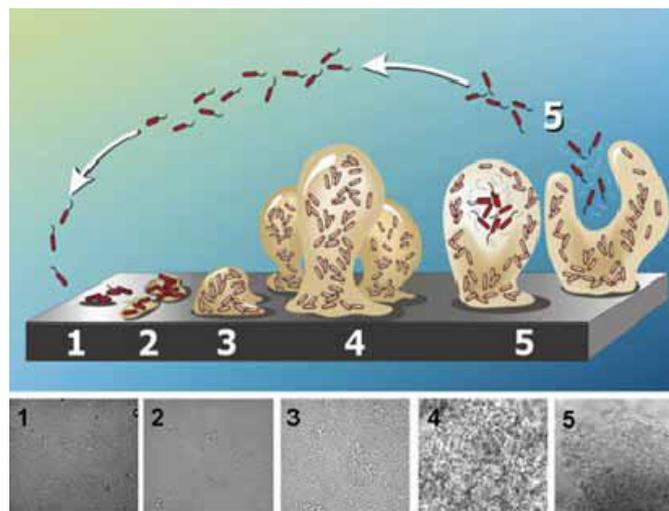


Figure III-2 Représentation schématique des différentes étapes conduisant à la formation d'un biofilm [37]

III-1-5-le charbon actif biologique :

C'est au début des années 70 que sont apparues les premières publications mettant en évidence les bénéfices du développement biologique sur charbon actif dans le traitement des eaux résiduaires. Dans ce système on combine deux mécanismes potentiels d'élimination de polluants organiques : l'adsorption et la biodégradation [23].

Les chercheurs ont remarqué que l'activité biologique développée dans les filtres de charbon actif permettait d'éliminer plus de substance organique que le charbon ne pouvait en supporter. Aussi, ils ont constaté un dégagement de CO_2 . Des observations au microscope électronique à balayage ont confirmé formellement le développement bactérien à la surface du charbon actif.

Dans le cas du traitement des eaux résiduaires, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques ont été couramment utilisés individuellement depuis très longtemps [23].

Au cours d'un traitement, l'adsorbant se sature (moins de sites disponibles), il en résulte une perte de la capacité d'adsorption. Par conséquent, ce dernier doit être soit remplacé ou régénéré [38,39]. En outre, la capacité d'adsorption est réduite après chaque cycle. Par ailleurs, des méthodes biologiques de traitement des eaux usées industrielles se sont révélées être une alternative favorable, et offrent des coûts d'exploitation réduits [38].

D'où l'idée de combiner les deux techniques, adsorption/biodégradation afin de régénérer l'adsorbant en métabolisant le polluant adsorbé par des bactéries immobilisées sur ce dernier [38].

Les systèmes de charbon actif présentant une activité biologique offrent plusieurs avantages sur les systèmes conventionnels d'adsorption. Toutefois, certains auteurs ont remarqué quelques inconvénients [23]. Les avantages et les inconvénients de la biosorption sur charbon actifs sont :

III-1-5-1-Avantages :

- ✓ Durée de vie du charbon actif beaucoup plus longue que celle prévue en considérant seulement l'épuration par adsorption, donc réduction des coûts d'exploitation liés à la régénération.
- ✓ Élimination de faible charge organique.
- ✓ Minimisation des risques de prolifération bactérienne dans les réseaux de distribution en raison de l'élimination des matières biodégradables.
- ✓ Enlèvement de l'ammoniaque par nitrification même à des températures inférieures à 5°C.
- ✓ Possibilité d'élimination de composés difficilement biodégradables. L'immobilisation des bactéries augmente leur tolérance vis-à-vis de composés toxiques et dans certains cas permet leur métabolisation.

III-1-5-2-Inconvénients :

- ✓ Crainte d'immobilisation et de développement d'organismes pathogènes.
- ✓ Crainte de production et de relargage d'endotoxines bactériennes.
- ✓ Possibilité d'interférence sur l'adsorption de composés organiques à cause du recouvrement de la porosité du charbon.

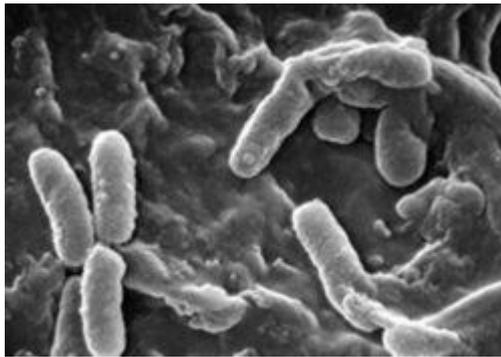
III-2- *Pseudomonas aeruginosa* :

Figure III-3 *Pseudomonas aeruginosa* au microscope électronique à balayage [34]

Pseudomonas est le genre le plus important dans l'ordre des pseudomonadales, famille des pseudomonadaceae. Ce genre contient des bâtonnets droits ou faiblement incurvés de 0,5 à 1 μm sur 1,5 à 5 μm de long. Ils sont mobiles grâce à un ou plusieurs flagelles polaires et sont dépourvus de prosthèque ou de gaine. Ces chimiohétérotrophes sont aérobies et leur métabolisme respiratoire utilise l' O_2 (et parfois des nitrates) comme accepteur d'électrons [40].

III-2-1- Caractères bactériologiques :

P. aeruginosa a les caractères généraux des pseudomonadaceae :

- ✓ bacille à gram négatif.
- ✓ aérobic strict.
- ✓ oxydase positive.
- ✓ mobile par un flagelle polaire.
- ✓ température optimale de croissance de 37°.

L'aspect des colonies est particulier. Elles sont rugueuses avec un reflet métallique [41].



Figure III-4 *Pseudomonas aeruginosa* en coloration de Gram

III-2-2 Quelques caractéristiques de *P.aeruginosa*

- ✓ *P.aeruginosa* est une bactérie répandue dans la nature. Elle vit dans l'eau et sur le sol. on la trouve aussi dans l'environnement hospitalier, surtout dans les endroits humides : siphons de lavabos, savons liquides, humidificateurs, solutions d'antiseptiques [41,42]
- ✓ *P. aeruginosa* est une bactérie robuste, naturellement très résistante aux antibiotiques et s'adaptant rapidement aux attaques médicamenteuses.
- ✓ *P.aeruginosa* est une bactérie pathogène opportuniste. Elle est souvent responsable d'infections nosocomiales. Elle peut causer des folliculites ou otites acquises dans les piscines, infections oculaires après traumatisme (lentille), ostéomyélite chez les l'enfant, endocardites chez les drogués [41,43] .

III-3-Croissance bactérienne et conditions favorable a la croissance :

La croissance bactérienne est l'accroissement ordonné de tous les composants de la bactérie. Elle aboutit à l'augmentation du nombre de bactéries. Au cours de la croissance, il se produit, d'une part, un appauvrissement du milieu de culture en nutriments et, d'autre part, un enrichissement en sous-produits du métabolisme [43].

III-3-1 Sources d'énergie :

Les bactéries doivent trouver dans leur environnement les substances nécessaires à leur énergie et à leurs synthèses cellulaires.

Les bactéries phototrophes utilisent l'énergie lumineuse pour la photosynthèse (synthèse d'ATP à partir d'ADP et de phosphate inorganique) par contre les bactéries chimiotrophes puisent leur énergie à partir de composés minéraux ou organiques. Elles utilisent des donneurs et des accepteurs d'électrons (élément minéral : bactérie chimiolithotrophe ; élément organique : bactérie chimioorganotrophe) [43].

III-3-2 Sources de carbone :

Le carbone est l'un des éléments les plus abondants de la bactérie. Le plus simple des composés est l'anhydride carbonique ou CO₂. Celui-ci peut être utilisé par la bactérie pour la synthèse de certains métabolites essentiels qui ferait intervenir une réaction de carboxylation [43].

P.aeruginosa a la particularité d'avoir le pouvoir de se multiplier et de subsister en utilisant le phénol comme seule source de carbone et d'énergie, par conséquent elle est massivement utilisée dans de diverses recherches scientifiques.

III-3-3 Sources d'azote et besoins en soufre :

Les bactéries ont besoin de substances azotées pour synthétiser leurs protéines. La provenance de cet azote peut se faire par fixation directe de l'azote atmosphérique ou par incorporation de composés azotés (réactions de désamination, de transamination)

Le soufre est incorporé par les bactéries sous forme de sulfate ou de composés soufrés organiques [43].

III-3-4 Besoins inorganiques :

Le phosphore fait partie des acides nucléiques et de nombreuses réactions enzymatiques. Il permet la récupération, l'accumulation et la distribution de l'énergie dans la bactérie. Il est incorporé sous forme de phosphate inorganique [43].

III-3-5 Autres éléments :

D'autres éléments jouent un rôle dans le métabolisme bactérien (sodium, potassium, magnésium, chlore) et dans les réactions enzymatiques (calcium, fer, magnésium, manganèse, nickel, sélénium, cuivre, cobalt, vitamines) [43]

Chapitre IV :

Plans D'expériences

IV- PLANS D'EXPERIENCE

IV-1- Introduction :

A une époque où la rentabilité est plus que jamais une condition de survie économique, il s'agit notamment, quel que soit le domaine d'activité :

- ✓ D'améliorer les rendements,
- ✓ D'assurer la qualité de la production,
- ✓ De mettre au point de nouveaux produits plus performants,
- ✓ De régler au mieux appareils et unités.

Chercheurs, ingénieurs ou opérateurs seront d'autant plus efficaces qu'ils connaîtront mieux le système dont ils ont la charge [44].

L'expérimentateur, quel que soit son domaine d'étude, est toujours confronté au problème difficile de l'organisation optimale de ses essais. Comment obtenir les bonnes informations dans les meilleurs délais et pour le moindre coût ? [45]

IV-2 La méthode des plans d'expériences :

Les plans d'expériences servent à optimiser l'organisation des essais. Cette organisation permet d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences [46].

Les plans d'expériences sont utiles à toutes les personnes qui entreprennent des recherches scientifiques ou des études industrielles. Ils sont applicables à toutes les disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables x_i ($y = f(x_i)$).

IV-3 Principes de base :

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées.

IV-3-1 Notion d'espace expérimental :

Supposons qu'un expérimentateur lance une étude. Il s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables ou facteurs. On dit que la réponse dépend de plusieurs facteurs [45].

➤ **Facteurs :**

Les facteurs sont les causes, supposées ou certaines, qui provoquent le phénomène. Tous les facteurs susceptibles d'avoir de l'influence sur le phénomène doivent être pris en compte, faute de quoi les résultats risquent d'être faussés et donc inutilisables. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable [47].

➤ **Réponses :**

Une réponse expérimentale (parfois appelée variable dépendante) est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les facteurs étudiés. Un phénomène peut éventuellement se décrire par plusieurs réponses expérimentales [47].

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (figure VI-1). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsque l'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes :

- la borne inférieure est le niveau bas ;
- la borne supérieure est le niveau haut ;

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur, ou plus simplement, le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$ [45].

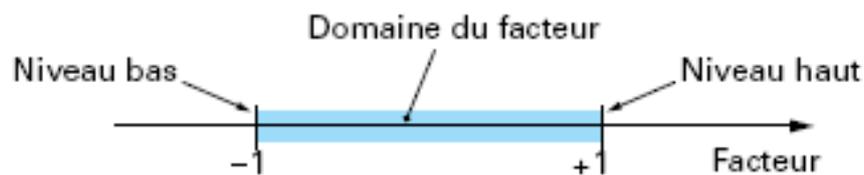


Figure VI-1 Domaine de variation du « facteur » [45]

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. [45,48] Cet espace est appelé l'espace expérimental (Figure VI-2).

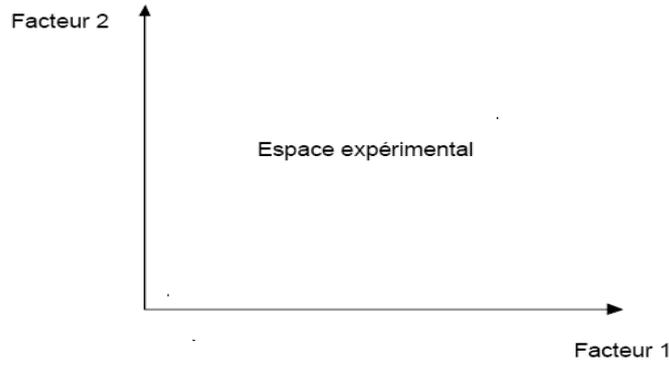


Figure VI-2 Définition de l'espace expérimental [45]

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «domaine d'étude». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure VI-3) [45,48].

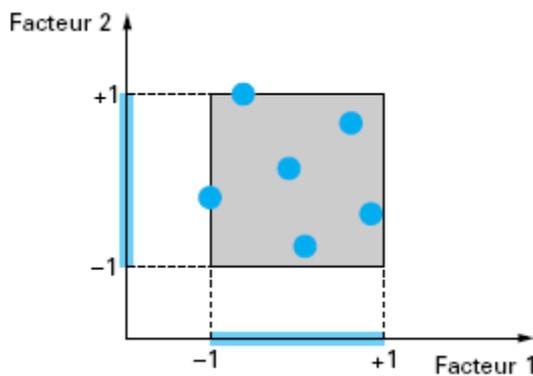


Figure VI-3 Définition du domaine d'étude par l'expérimentateur [45]

IV-3-2 Notion de surface de réponse :

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne, a priori, une loi d'évolution .c'est le modèle mathématique a priori ou le modèle postulé.la forme la plus générale de ce modèle est [49] :

$$y=f(x_1, x_2, x_3... x_k)$$

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs

utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse [49] (Figure VI-4).

Le nombre de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [45].

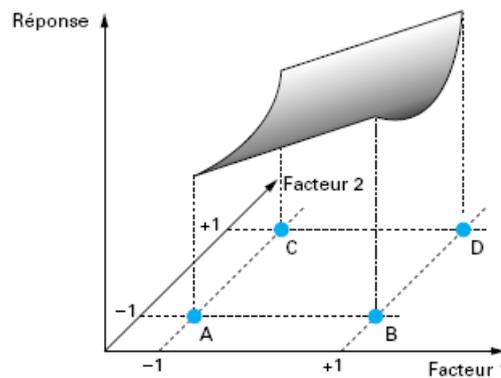


Figure VI-4 Définition de la surface de réponse [45]

IV-3-3- Notion de modélisation mathématique :

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z$$

où :

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- x_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences [45,48].

Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle a priori".

IV-4 Types de plans d'expériences :

Parmi les principaux plans d'expériences on a [48] :

- ✓ Plans factoriels complets à deux niveaux.
- ✓ Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux.
- ✓ Autres plans à deux niveaux (Les plans de Koshal, Les plans de Rechtschaffner, Les plans de Plackett et Burmann, Les tables de Taguchi, Les plans sursaturés) .
- ✓ Plans à plusieurs niveaux (Plans complets à trois niveaux, Carrés latins, Carrés gréco-latins, Carrés de Youden...).
- ✓ Plans pour surfaces de réponse (Les plans composites, Les plans de Doehlert, Les plans de Box-Behnken ...).
- ✓ Plans de mélanges.
- ✓ Plans booléens.
- ✓ Plans optimaux.
- ✓ Plans pour simulations numériques.

IV-5 Les plans factoriels complets à deux niveaux 2^k :

IV-5-1 Introduction au plans factoriels du types 2^k

Les plans factoriels à deux niveaux sont les plus simples mais ils sont très utiles car ils ont de nombreuses applications, soit sous forme de plans complets, soit sous formes de plans fractionnaires [50].

La théorie des plans d'expériences vient d'être appliquée aux plans factoriels complets à deux niveaux. Les principes restent les mêmes si on augmente le nombre de facteurs. L'espace expérimental possède autant de dimensions qu'il y a de facteurs. Les coefficients du modèle sont la réponse au centre du domaine expérimental, les effets principaux, les interactions

d'ordre 2, les interactions d'ordre 3, etc., l'interaction d'ordre k [48].

Un plan comportant k facteurs à deux niveaux est noté 2^k :

- ✓ le k en exposant signifie qu'il y a k facteurs étudiés ;

✓ le 2 indique le nombre de niveaux par facteur.

Un plan 2^k comporte 2^k points expérimentaux qui se situent aux 2^k sommets d'un hypercube à k dimensions. Le modèle mathématique contient 2^k coefficients qui sont les inconnues. L'ensemble des résultats d'un plan 2^k conduit donc à un système de 2^k équations à 2^k inconnues, si l'on ne tient pas compte des erreurs expérimentales. Ce système peut se mettre sous forme matricielle :

$$y = X a$$

avec :

- ✓ **y** : vecteur ayant pour composantes les réponses de chaque essai, et représenté par une matrice colonne ($2^k, 1$),
- ✓ **a** : vecteur ayant pour composantes la moyenne, les effets des facteurs et toutes les interactions, et représenté par une matrice colonne ($2^k, 1$) ; ces composantes sont les inconnues que l'on cherche à déterminer,
- ✓ **X** : matrice carrée ($2^k, 2^k$) composée de - 1 et + 1 suivant les valeurs des niveaux x_i .

Matrice d'expériences et des effets d'un plan 2^3 est :

Tableau IV -1 Matrice d'expériences d'un plans factoriel 2^3 [47]

Numéro de l'essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Il est nécessaire de calculer les effets et les interactions pour connaître l'influence de chacun des facteurs en utilisant la méthode matricielle [44]. Pour ce faire nous partons du modèle mathématique associé aux plans factoriels qui s'écrit :

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$$

avec:

y est la réponse;

X₁ est l'abscisse du point expérimental pour le facteur 1;

X₂ est l'abscisse du point expérimental pour le facteur 2 ;

X₃ est l'abscisse du point expérimental pour le facteur 3 ;

a₀ est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude ;

a₁ est l'effet du facteur 1 ;

a₂ est l'effet du facteur 2 ;

a₃ est l'effet du facteur 3 ;

a₁₂ est l'interaction entre les facteurs 1 et 2 ;

a₁₃ est l'interaction entre les facteurs 1 et 3 ;

a₂₃ est l'interaction entre les facteurs 2 et 3 ;

a₁₂₃ est l'interaction entre les facteurs 1,2 et 3.

Tableau IV -2 Formules générales donnant les effets et les interactions d'un plans factoriel 2³

a ₀	1/8(+Y ₁ +Y ₂ +Y ₃ +Y ₄ +Y ₅ +Y ₆ +Y ₇ +Y ₈)
a ₁	1/8(-Y ₁ +Y ₂ -Y ₃ +Y ₄ -Y ₅ +Y ₆ -Y ₇ +Y ₈)
a ₂	1/8(-Y ₁ -Y ₂ +Y ₃ +Y ₄ -Y ₅ -Y ₆ +Y ₇ +Y ₈)
a ₃	1/8(-Y ₁ -Y ₂ -Y ₃ -Y ₄ +Y ₅ +Y ₆ +Y ₇ +Y ₈)
a ₁₂	1/8(+Y ₁ -Y ₂ -Y ₃ +Y ₄ +Y ₅ -Y ₆ -Y ₇ +Y ₈)
a ₁₃	1/8(+Y ₁ -Y ₂ +Y ₃ -Y ₄ -Y ₅ +Y ₆ -Y ₇ +Y ₈)
a ₂₃	1/8(+Y ₁ +Y ₂ -Y ₃ -Y ₄ -Y ₅ -Y ₆ +Y ₇ +Y ₈)
a ₁₂₃	1/8(-Y ₁ +Y ₂ +Y ₃ -Y ₄ +Y ₅ -Y ₆ -Y ₇ +Y ₈)

IV-5-2 Validation du modèle linéaire :

➤ **Le coefficient de détermination R² :**

Pour évaluer le degré d'ajustement du modèle par rapport aux réponses mesurées, on calcul du coefficient **R²** :

$$R^2 = \frac{SCEModèle}{SCETotale}$$

SCEL : « somme des carrés des écarts dues à la liaison linéaire ».

$$SCEL = \sum (Y_i^{est} - Y_{moy})^2$$

SCER : «somme des carrés des écarts des résidus».

$$SCER = \sum (Y_i - Y_i^{est})^2$$

STCE: " somme totale des carrés des écarts".

$$SCET = SCEL + SCER$$

On a $0 \leq R^2 \leq 1$

avec :

$R= 0$: le modèle n'explique rien ce qui indique l'absence de relation entre la variable dépendante et la variable explicative.

$R =1$: toutes les réponses mesurées expliquées ce qui indique un bon ajustement du modèle mathématique [51,52].

R² ajusté :

Le R² ajusté tient compte du nombre de variables et diminue d'autant la valeur du R² [53].

$$R^2 \text{ ajusté} = 1 - \frac{((n - 1)(1 - R^2))}{(n - p)}$$

n : le nombre d'expériences réalisées.

p : le nombre des coefficients du modèle.

➤ **Test de signification des effets du modèle (test de Student) :**

Les calculs statistiques qui permettent de savoir si les effets sont significatifs, de calculer les intervalles de confiance ou de valider la linéarité du modèle font intervenir d'une part les résidus e_i , c'est-à-dire la différence entre la valeur expérimentale et la valeur prédite par le modèle et, d'autre part un estimateur sans biais de la variance commune des résidus. Cet estimateur est donné par :

$$s^2 = \frac{1}{n - p} \sum e_i^2$$

Où n est le nombre d'expériences réalisées et p le nombre de coefficients du modèle. Dans ces conditions, on peut montrer que tous les effets ont la même variance donnée par :

$$s_i^2 = \frac{s^2}{N}$$

Si néanmoins on veut travailler avec tous les effets, une méthode efficace pour déterminer s^2 est la méthode dite des << mesures au centre>>. On effectue alors plusieurs

mesures au centre du domaine (tous les facteurs sont réglés à 0) et on détermine s^2 à partir des résultats sur ce << points au centre >>.

Le test utilisé est le test << t >> de Student. Un effet sera dit significatif (c'est-à-dire que la variable ou l'interaction qui lui est associée a une influence sur la réponse), s'il est, pour un risque donné, significativement différent de 0. On testera donc l'hypothèse :

$$H_0 = \langle\langle a_i = 0 \rangle\rangle$$

Contre l'hypothèse :

$$H_1 = \langle\langle a_i \neq 0 \rangle\rangle$$

Pour cela, on calcule :

$$t_i = \frac{|a_i|}{s_i}$$

On utilise alors une table de Student à $(n - p)$ degrés de liberté (n est le nombre d'expériences réalisées et p le nombre d'effets y compris la constante). On choisit un risque de première espèce α (le plus souvent 5% ou 1%) et on lit dans cette table de Student la valeur t_{crit} , en utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral. La règle du test est alors la suivante :

- ✓ Si $t_i > t_{crit}$, on rejette H_0 au risque accepté.
- ✓ Si $t_i < t_{crit}$, on accepte H_0 au risque accepté.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas, au risque α significativement différent de 0 et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

L'intervalle de confiance d'un effet a_i est alors donné par :

$$a_i \pm t_{crit} * \frac{s}{\sqrt{n}}$$

➤ **Analyse de la variance et validation du modèle linéaire (Test de Fisher) :**

L'analyse de la variance consiste à comparer à l'aide d'un test F la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression (donc au modèle), avec la somme des carrés des résidus [53].

On notera par la suite Y_i les réponses observées lors de la réalisation des expériences et Y_i^{est} la réponse estimée à l'aide du modèle linéaire. On notera, de même, Y_{moy} la moyenne des réponses.

On définit alors trois types de "variations" :

- ✓ La variation due à la liaison linéaire :

$$SCEL = \sum (Y_i^{est} - Y_{moy})^2$$

SCEL : "somme des carrés des écarts dues à la liaison".

- ✓ La variation résiduelle :

$$SCER = \sum (Y_i - Y_i^{est})^2$$

SCER : "somme des carrés des écarts des résidus".

- ✓ La variation totale :

$$STCE = SCEL + SCER$$

STCE : " somme totale des carrés des écarts".

On définit de plus un "carré moyen" qui est le quotient d'une somme de carrés par son degré de liberté.

SCEL aura (p- 1) degrés de liberté (p est le nombre de coefficients estimé à partir du modèle).

SCER aura (n - p) degrés de libertés (n est le nombre d'expériences réalisées).

SCET aura (n - 1) degrés de liberté.

En outre, on note CML le carré moyen associé à SCEL, et CMR le carré moyen associé à SCER.

Tableau IV- 3 Analyse de la variance

Variation due à :	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F
Liaison	SCEL	p - 1	$\frac{SCEL}{p - 1} = CML$	$F_{obs} = \frac{CML}{s^2}$
Résidus	SCER	n - p	$\frac{SCER}{n - p} = s^2$	
Totale	SCET	n - 1		

Le test F permet alors de comparer pour un risque fixé à l'avance le F_{obs} que l'on a calculé dans le tableau précédent avec un $F(critique)$ lu dans la table de Fisher-Snedecor avec $(p-1)$ et $(n - p)$ degrés de liberté.

Le test est le suivant :

hypothèse H_0 : " les deux carrés moyens sont de même grandeur" et donc la régression n'est pas significative

hypothèse H_1 : " le carré moyen dû à la régression est significativement plus grand que le carré moyen dû aux résidus" donc la régression est globalement significative

La règle du test est alors :

- ✓ Si F_{obs} est inférieure au $F(critique)$, on accepte l'hypothèse H_0 .
- ✓ Si F_{obs} est supérieur au $F(critique)$, on accepte l'hypothèse H_1 .

IV-6 Les Logiciels De Plans D'expériences :

Les logiciels de plan d'expériences possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire les plans sur mesures. En particulier, les plans de mélanges et les plans avec contraintes sur le domaine d'étude nécessitent l'usage d'un logiciel pour construire le plan le mieux adapté à l'étude [48].

Nous indiquons ci-dessous les principaux logiciels de plans d'expériences :

- ✓ JMP ;
- ✓ Minitab ;
- ✓ Statistica ;
- ✓ Statgraphics ;
- ✓ Unscrambler.

Chapitre V :

Matériel et méthodes

V-MATERIEL ET METHODES**V-1-Matériel****V-1-1 Matériel biologique**

La bactérie utilisée dans ce travail est *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853 fournie par l'Institut PASTEUR d'Alger, elle est conservée au réfrigérateur à une température de 4°C sur milieu gélosé incliné de conservation.

V-1-2 Milieu de culture

Le milieu de culture utilisé est un milieu minéral liquide, la bactérie utilise le phénol comme unique source de carbone et d'énergie ainsi que des éléments minéraux indispensables à sa croissance. La composition de ce milieu minérale est citée en annexe N°1.

V-1-3 milieu de préculture

Dans le but d'avoir une croissance bactérienne, nous avons procédé à une préculture dans un bouillon nutritif dont la composition est présenté en annexe N°2 .

V-1-4 Charbon actif

Un charbon actif en grain (GAG) a été utilisé, ses principales caractéristiques sont présentées en annexe N° 3.

V-1-5 Stérilisation

Tout le matériel, milieux de culture, préculture ainsi que le charbon actif ont été stérilisés à l'autoclave à une température de 120°C pendant 20mn.

V-1-6 Produits et matériels utilisés

- ✓ Les réactifs utilisés pour le dosage du phénol sont cités en annexe N°4.
- ✓ Les différents matériels utilisés sont résumés en annexe N°5.

V-2-Méthodes d'analyse :

La concentration du phénol a été mesurée par une méthode colorimétrique.

Le phénol donne avec l' amino-4-antipyrine en milieu alcalin et en présence de ferricyanure de potassium, une coloration marron rougeâtre susceptible d'un dosage colorimétrique.

➤ Mode opératoire:

Pour un volume de 100ml d'eau à analyser (faire une dilution en respectant la gamme de concentration appropriée à cette méthode d'analyse) :

- ✓ Ajouter 2ml de solution tampon ;
- ✓ Ajouter 2ml de 4-AAP, agiter immédiatement ;
- ✓ Ajouter 2ml de $K_3Fe(CN)_6$, agiter ;
- ✓ Laisser la coloration se développer pendant 15mn
- ✓ Faire la lecture de la D.O. à 510 nm au spectrophotomètre.

Cette méthode est valable dans la gamme de concentrations de 0.05 à 1mg/l en phénol.

Une courbe d'étalonnage présentée en annexe 6 est établie pour pouvoir déterminer les concentrations en phénol correspondant au DO mesurées.

V-3 Préparation de la culture bactérienne

Des colonies de *P.aeruginosa* sont prélevées d'un tube de conservation à l'aide d'une pipette Pasteur stérile et ensemencées dans un flacon contenant 100ml du bouillon nutritif. Après 24h d'incubation à 37°C, un trouble indique une croissance bactérienne.

Ensuite, on récupère les bactéries à partir du culot et on fait un lavage avec de l'eau distillée stérilisée afin de les débarrasser de toute impureté.

Pour estimer la quantité de la biomasse fixée sur charbon actif on remet le culot en suspension dans 100 ml du milieu minéral et on fait la lecture de la DO à 600nm.

V-4-Mode opératoire de l'adsorption en batch

Pour l'adsorption du phénol sur charbon actif on a procédé comme suit :

- ✓ Dans un erlenmeyer de 2 litres contenant une masse de charbon actif en grain stérilisé, on ajoute 1 litre de solution de concentration donnée de phénol.
- ✓ On règle l'incubateur à la température désirée selon l'expérience envisagée.
- ✓ On fixe l'agitation à 120 tours/minutes.

V-5-Mode opératoire de la biosorption en batch

Tous prélèvements dans la partie biosorption sont faits devant le Bec bunsen qui assure la stérilité de la zone au voisinage.

Pour ce faire on a procédé comme suit :

- ✓ l'erlenmeyer de 2 litres contenant 1 litre de milieu minérale, ainsi qu'une masse bien déterminée de charbon actif en grain est préalablement stérilisé.
- ✓ On ajoute au contenu la biomasse récupérée après préculture.
- ✓ Après fixation des bactéries pendant 24h à 37°C, on ajoute au milieu la concentration désirée en phénol.
- ✓ On règle l'incubateur à la température désirée selon l'expérience envisagée
- ✓ On fixe l'agitation à 120 tours/minutes.

La figure suivante présente le dispositif expérimental :



Figure V Dispositif expérimental

Chapitre VI :

Résultats et discussions

VI-1-ETUDES DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

VI-1-1-Estimation du temps d'équilibre :

Avant l'établissement des isothermes d'adsorption du système phénol/charbon actif, et dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, une cinétique a été réalisée, dont les résultats obtenus sont présentés dans la figure ci dessous:

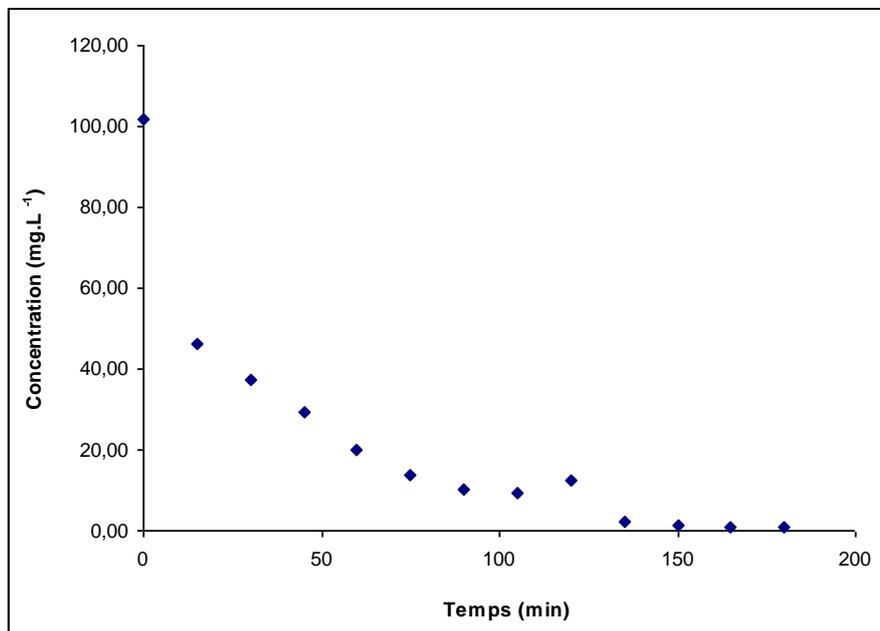


Figure VI-1 Cinétique d'adsorption

($C_0=100\text{mg/l}$, masse charbon actif=10g, $T^\circ=30^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation=120 tours/min)

D'après les résultats, on remarque que la concentration décroît en apparence exponentielle au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon et le phénol présent dans la solution aqueuse. Au bout d'environ 180 minutes la concentration n'évolue pas, ce qui représente le temps d'équilibre [4].

VI-1-2-Isotherme d'adsorption :

Rappelons qu'à température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé. Elle exprime la quantité de l'espèce adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g d'adsorbant) en fonction de la concentration d'adsorbé en solution à l'équilibre C_e (mg.L⁻¹).

L'isotherme présentée sur la figure VI-2 est obtenue en faisant varier les concentrations en phénol de 20mg.L^{-1} à 600mg.L^{-1} dans des volumes d'eau à traiter de 100 ml et avec une masse de charbon actif en grain fixe égale à 1g. Après agitation pendant 180 minutes (temps d'équilibre), on mesure la concentration résiduelle de phénol en solution. La quantité de phénol adsorbée est calculée à l'aide de l'équation suivante [22] :

$$q_e = X/m = (C_0 - C_e) V/m$$

où :

C_0 : concentration initiale d'impureté (mg.L^{-1})

C_e : concentration de l'impureté à l'équilibre (mg.L^{-1})

V : volume de solution (L)

X : masse d'impureté adsorbées (mg)

m : masse de charbon activé utilisée.

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de q_e en fonction de C_e ,

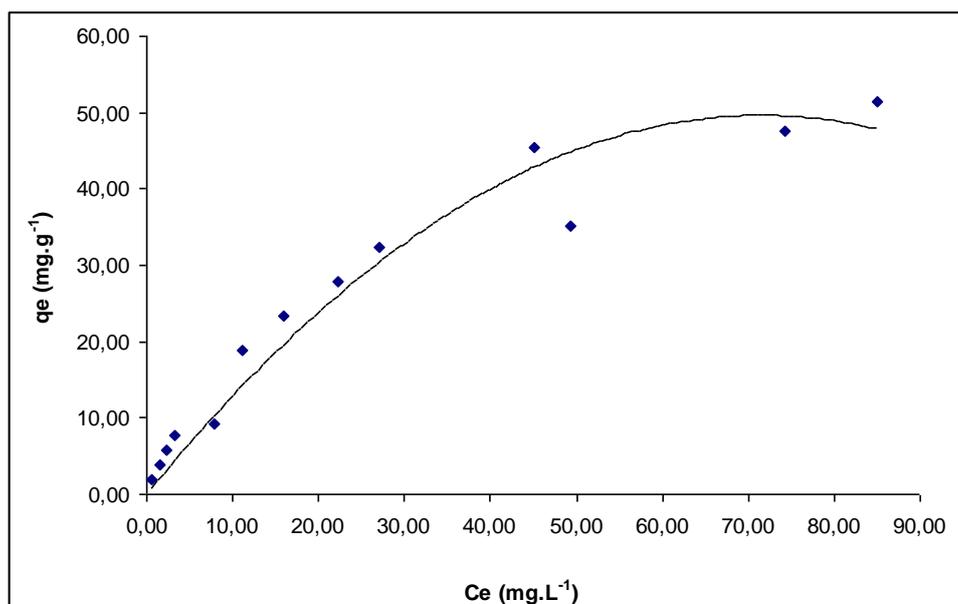


Figure VI-2 Isotherme d'Adsorption du phénol ($T=25^{\circ}\text{C}$, $m=1\text{g}$, vitesse d'agitation=120 tours/min)

L'isotherme d'adsorption du phénol présente une allure classique d'isotherme de type I. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation.

VI-1-3-Modélisation des isothermes :

a- Modèle de Freundlich :

La représentation graphique de la forme linéaire du modèle de Freundlich est la suivante :

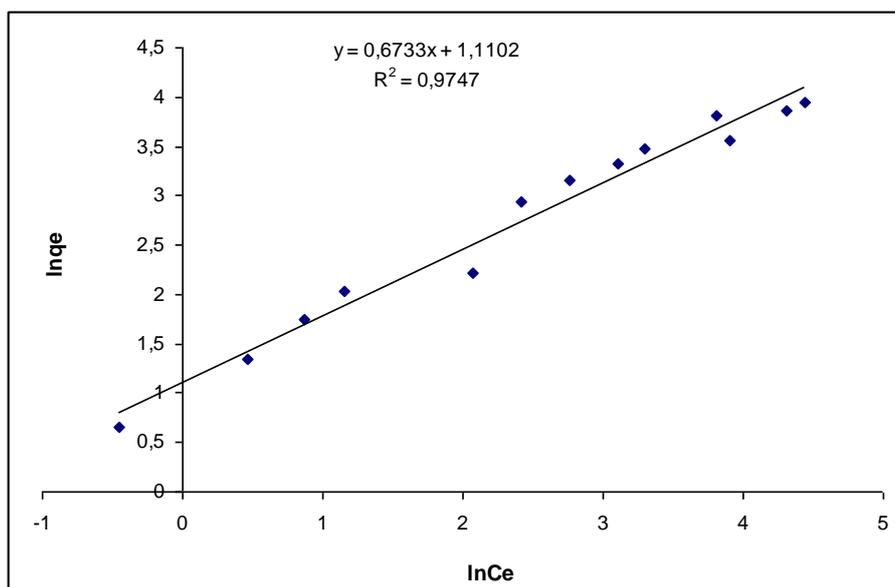


Figure VI-3 Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur CAG avec T=25°C.

Le tableau ci-dessous résume les paramètres du modèle de Freundlich.

Tableau VI-1 Paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur GAG à T=25°C

Paramètre	R ²	K	1/n
Valeur	0,9747	3,03	0,6733

D'après les résultats obtenus on remarque que :

La valeur du coefficient de corrélation R² trouvée est voisine de 1 indiquant que les valeurs expérimentales obtenues sont bien ajustées par le modèle Freundlich.

La valeur de la constante K=3,03 représente le pouvoir du GAG à adsorber le phénol.

La valeur du paramètre, $1/n$, indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque $1/n=0$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [54].

b- Modèle de Langmuir :

La représentation graphique de la forme linéaire du modèle de Langmuir est la suivante :

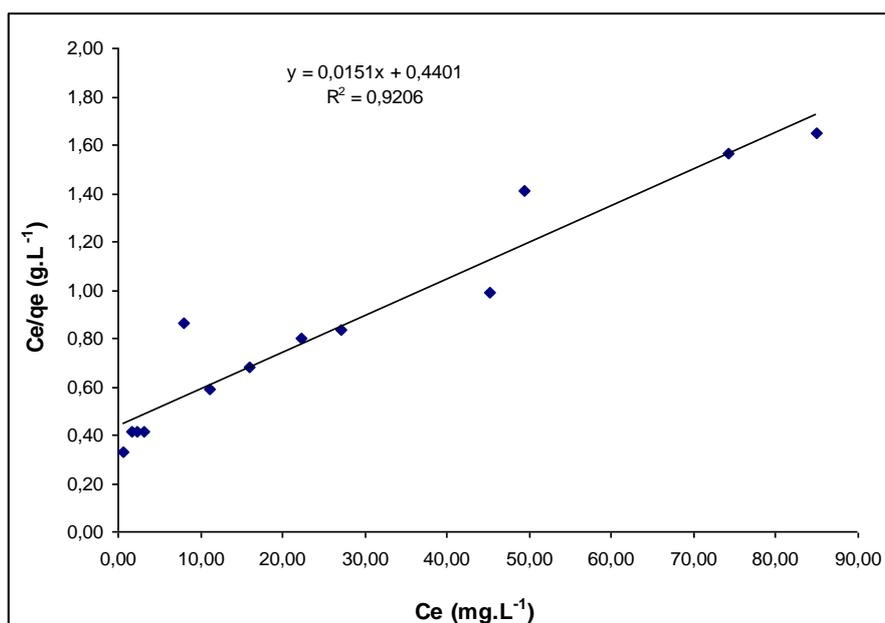


Figure VI-4 Linéarisation de l'équation Langmuir pour l'adsorption du phénol sur CAG à T=25°C

Tableau VI-2 Paramètres du modèles de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur GAG à T=25°C :

Paramètre	R^2	q_m (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)
Valeur	0,9026	66,22	0,034

Une constante adimensionnelle, qui représente une des caractéristiques essentielles de l'équation de Langmuir est le facteur de séparation R_L qui est défini comme suit :

$$R_L = 1 / (1 + bC_0)$$

Le tableau VI-3 nous donne les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les valeurs R_L correspondant à l'adsorption du phénol sur GAG (figure VI-5) indiquent que la sorption est plus favorable pour des concentrations initiales élevées de phénol [55].

Tableau VI-3 Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

Facteur de séparation R_L	Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir
$R_L > 1$	Non favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

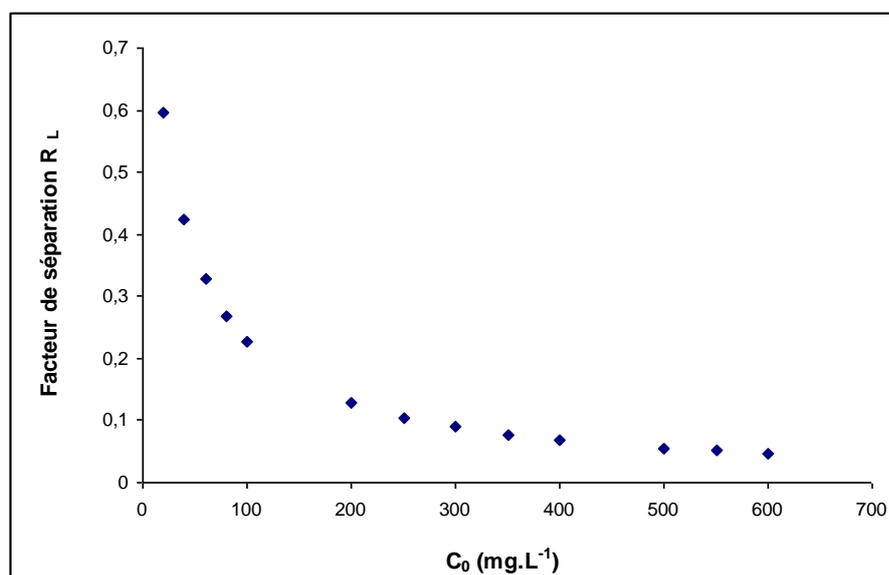


Figure VI-5 Facteur de séparation du phénol absorbé sur CAG

On constate que ce facteur est inversement proportionnel à la concentration (de manière exponentielle) et que l'adsorption est d'autant meilleure que la concentration est élevée et que la molécule est petite. L'adsorption du phénol est favorable dans les conditions opératoires choisies[56].

VI-2-METHODES DES PLANS D'EXPERIENCES

Dans le but d'étudier les phénomènes d'adsorption et de la biosorption, nous avons utilisé la méthode des plans d'expériences.

Pour un système donné, la méthode des plans d'expériences permet l'optimisation et la modélisation du phénomène, et donc l'aboutissement à une relation entre la variable de sortie ou réponse Y_i et les variables d'entrées X_i .

Parmi les différents types des plans d'expériences, le plan factoriel complet à deux niveaux a été appliqué dans notre étude pour :

1. L'adsorption du phénol sur charbon actif en batch.
2. La biosorption du phénol sur charbon actif biologique en batch.

Afin de connaître l'influence de quelques paramètres sur les deux phénomènes cités, on a choisi comme variables d'entrées :

- La masse du charbon actif en grain m (g).
- La concentration initiale du phénol C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).
- La Température ($^{\circ}\text{C}$).

Afin d'optimiser et comparer les deux phénomènes étudiés nous avons choisi comme réponse commune, la capacité d'adsorption et de la biosorption à temps égale 120minutes. Ce temps représente selon les résultats obtenus au cours de notre travail, le temps de l'essai de la biosorption qui avait la durée la plus courte (masse de charbon=30g, $C_0=100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Température=40°C).

Les limites de variation des facteurs d'entrées sont présentées sur le tableau suivant.

Tableau VI-4 les niveaux de variations des variables d'entrées :

Paramètre	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
La masse du charbon (X_1)	10	30
C_0 (X_2)	100	300
la Température (X_3)	30	40

VI-2-1 Construction de la matrice d'expérience

Pour un plan factoriel de type 2^k ($k=3$ paramètres), le nombre d'essais réalisé était de 2^3 (8 essais) pour chacun des deux systèmes (adsorption et biosorption) le tableau suivant illustre les expériences réalisées et la façon de faire varier les facteurs.

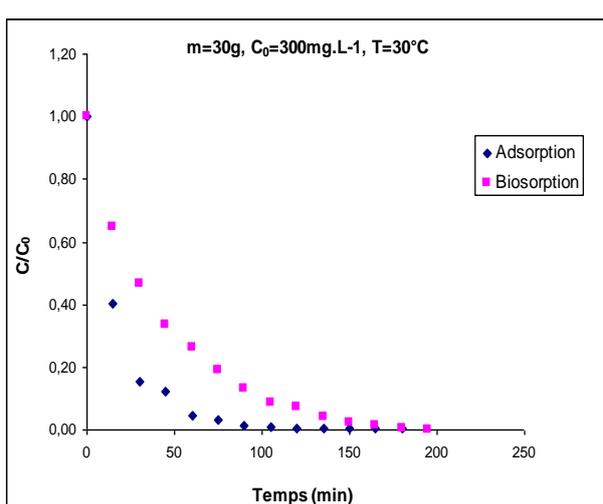
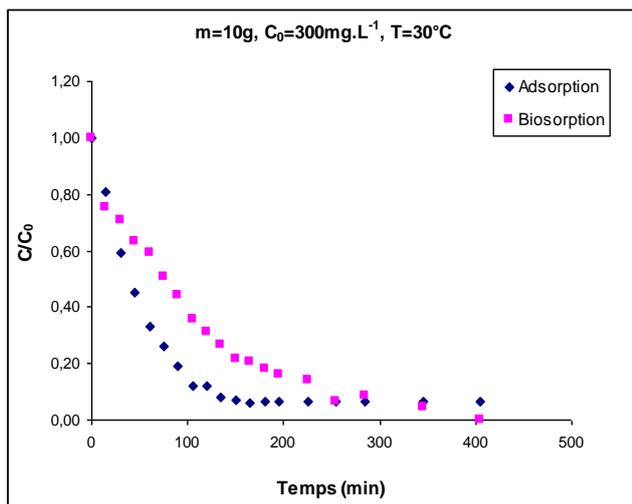
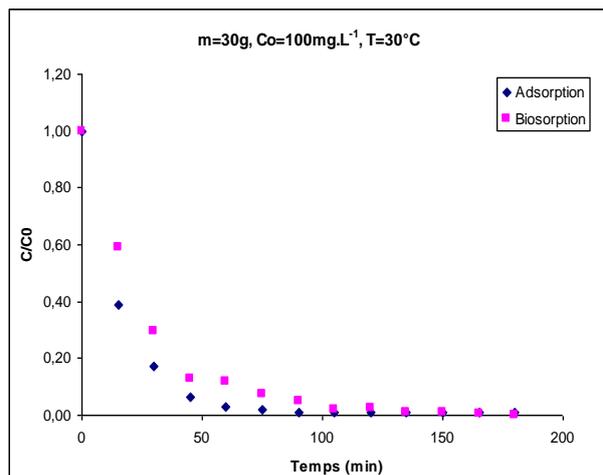
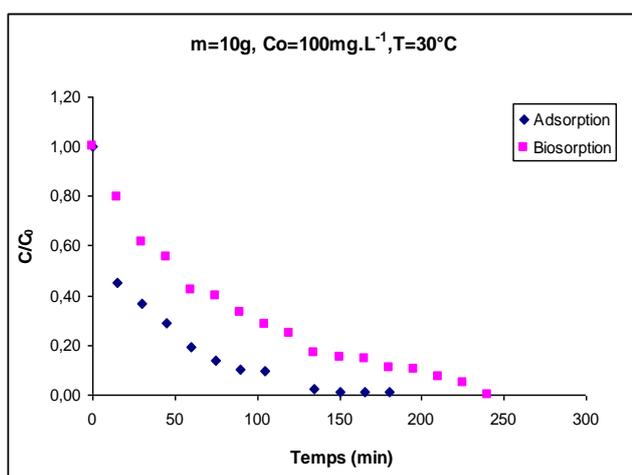
Tableau VI-5 les essais du plan d'expérience effectués pour les deux phénomènes étudiés (Adsorption et Biosorption) :

Numéro de l'essai	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

VI-2-2 Cinétique d'adsorption et de la biosorption

Les résultats obtenus au laboratoire pour l'adsorption et la biosorption du phénol sur charbon actif en système batch, sont représentés sous forme de courbes de cinétiques tout en respectant les modalités inscrites dans le tableau VI-5 :

Toutes les cinétiques de biosorption sont réalisées selon le mode opératoire inscrit dans le chapitre V avec une concentration en biomasse égale à 76,08 mg.L⁻¹ ([57]).



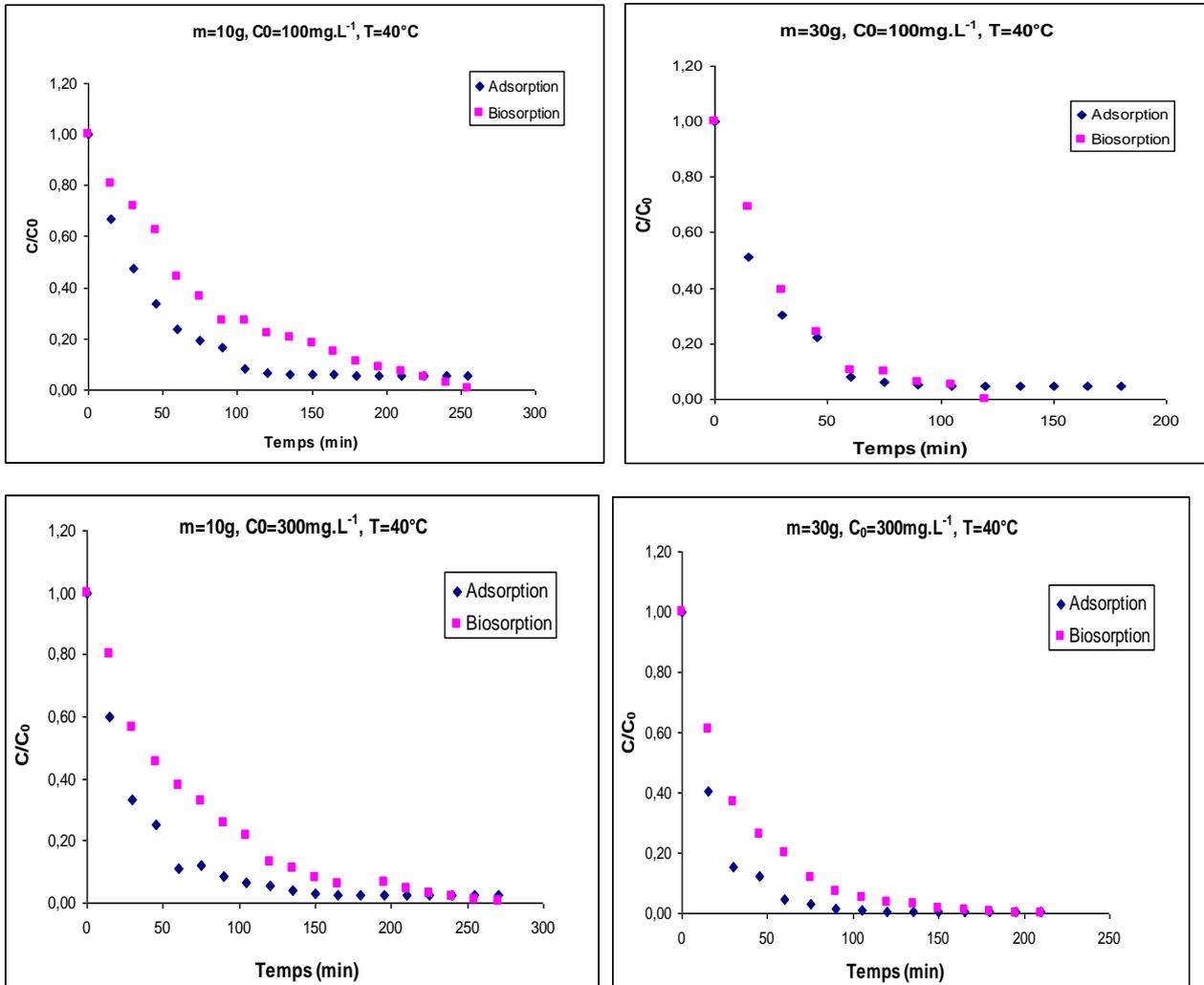


Figure VI-6 Les Cinétique d'Adsorption et de la Biosorption appliquées au plan d'expérience

Toutes les représentations graphiques de la cinétique d'adsorption montrent la présence de deux zones : la première se caractérise par une diminution de la concentration du soluté, et la deuxième se caractérise par une stabilisation de la concentration formant ainsi un équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le temps d'équilibre de l'adsorption était de 180 minutes.

Pour les cinétiques de la biosorption, on constate que la concentration du soluté diminue jusqu'à sa disparition totale.

D'autre part, les deux cinétiques « adsorption » et « biosorption » ont presque la même allure, La vitesse de l'adsorption est supérieure à la biodégradation, ce qui réduit la quantité éliminée du phénol dans l'eau par rapport à l'adsorption.

VI-2-3 Application du plan d'expérience :

En se basant sur les cinétiques d'adsorption et de la biosorption, la réponse proposée pour le plan d'expérience est défini par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C) * V / m$$

q : capacité d'adsorption ou de la biosorption du charbon actif et charbon actif biologique après 120minutes.

C₀ : la concentration initiale du phénol (mg.L⁻¹)

C : la concentration du phénol à 120 minutes (mg.L⁻¹)

V : volume de la solution du phénol (L).

m : masse du charbon actif en grain utilisé dans l'expérience (g).

Tableau VI-6 : Matrice d'expérience

N° de l'essai	X1 m(g)	X2 C ₀ (mg.L ⁻¹)	X3 T(°C)	Réponse adsorption q(mg/g)	Réponse Biosorption q(mg/g)
1	-1	-1	-1	Y ₁ =8,74	Y ₁ =7,77
2	+1	-1	-1	Y ₂ =3,31	Y ₂ =3,27
3	-1	+1	-1	Y ₃ =29,44	Y ₃ =21,24
4	+1	+1	-1	Y ₄ =9,76	Y ₄ =9,36
5	-1	-1	+1	Y ₅ =9,28	Y ₅ =8,17
6	+1	-1	+1	Y ₆ =3,17	Y ₆ =3,33
7	-1	+1	+1	Y ₇ =28,38	Y ₇ =26,55
8	+1	+1	+1	Y ₈ =9,95	Y ₈ =9,69
9	0	0	0	Y ₉ =9,89	Y ₈ =9,42
10	0	0	0	Y ₁₀ =9,85	Y ₈ =9,44

Niveau (-1)	10g	100mg.L ⁻¹	30°C
Niveau (+1)	30g	300mg.L ⁻¹	40°C

L'équation mathématique qui décrit la réponse en fonction des facteurs d'entrée d'ordre 1 avec interaction, s'écrit sous la forme :

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3$$

La réalisation des huit essais rend le test du modèle établi impossible (nombre des essais = nombre des coefficients du modèle). Notre plan présente un plan saturé, pour ce faire deux essais au centre ont été réalisés.

Les conditions opératoires du point au centre :

Paramètres	Point au centre
X1 (g)	20
X2 (mg.L ⁻¹)	200
X3 (°C)	35

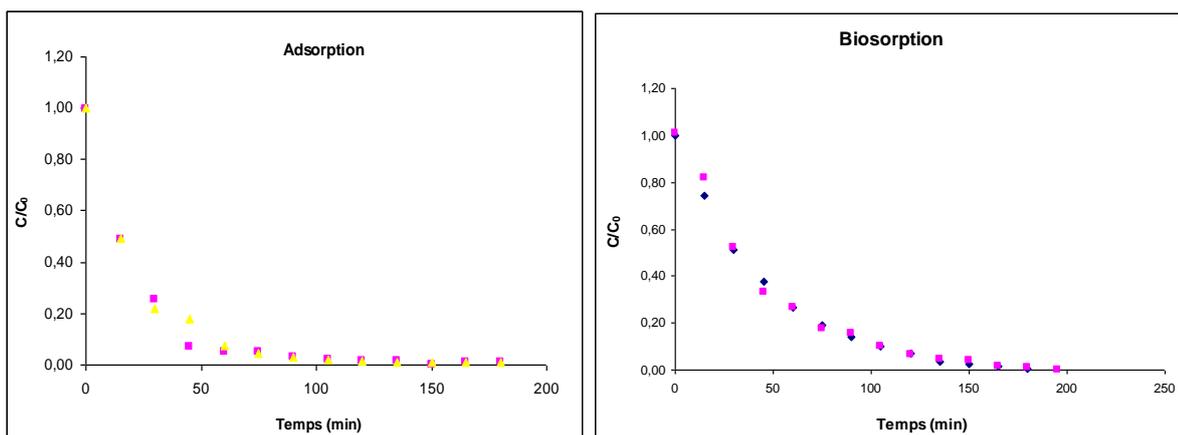


Figure VI-7: Essai au centre du domaine

VI-2-3-1 Détermination des coefficients du modèle

Les coefficients du modèle mathématique sont exprimés par la somme algébrique des réponses expérimentales Y_i affectés des signes de la colonne de la matrice correspondant au facteur X_i divisé par le nombre des essais réalisés (voir chapitre IV).

Tableau VI-7 les valeurs des coefficients des modèles mathématiques

Coefficients	Adsorption	Biosorption
a ₀	12,177	10,824
a ₁	-6,20625	-4,7588
a ₂	6,62875	5,5375
a ₃	-0,05875	0,7625
a ₁₂	-3,32125	-2,425
a ₁₃	0,07125	-0,665
a ₂₃	-0,15875	0,6475
a ₁₂₃	0,24125	-0,58

VI-2-3-2 Significativité des coefficients des modèles mathématiques :

Pour effectuer l'évaluation statistique de la significativité des coefficients a_i, on utilise le test de Student :

Si $t_i > t_c$, alors le coefficient est significatif, sinon il est rejeté du modèle.

$$t_i = \frac{|a_i|}{s_i}$$

t_i : le coefficient de Student calculé

t_{crit} : le coefficient de Student critique ou tabulée.

✓ La valeur t_{crit} est déterminée par une lecture sur la table de Student à (n-p) degrés de liberté et avec un seuil de confiance = 95%

n : le nombre des expériences réalisés qui est égal à 10

p : le nombre de coefficient du modèle proposé, dans notre cas p = 8.

Calcul de la variance :

$$s_i^2 = \frac{s^2}{n} \quad \text{tel que} \quad s^2 = \frac{1}{n-p} \cdot \sum e_i^2$$

Après calculs et comparaison, les coefficients a_3 , a_{13} , a_{23} , a_{123} seront rejetés du modèle mathématique pour les deux systèmes étudiés.

Le modèle mathématique modifié sera le suivant:

Phénomène	Modèle mathématique
Adsorption	$Y=12,177-6,20625X_1+6,62875X_2-3,32125X_1X_2$
Biosorption	$Y=10,824-4,7588X_1+5,5375X_2-2,425X_1X_2$

Le domaine de validité de ces deux modèles est le suivant:

$$10g < \text{masse} < 30g$$

$$100\text{mg/l} < \text{concentration} < 300\text{mg/l}$$

$$30^\circ\text{C} < \text{Température} < 40^\circ\text{C}$$

VI-2-3-3 Tests statistiques :

La validité du modèle mathématique représentée par la régression linéaire a été estimée par l'approche des points suivants : l'analyse du coefficient de détermination (R^2), l'analyse des résidus, le test de Student, et le test de Fisher.

➤ Coefficient de détermination

La valeur de R^2 est une mesure de la variabilité des réponses qui pourrait être expliquée par les facteurs expérimentaux. Plus les valeurs de R^2 et R^2 ajustée se rapprochent de l'unité plus le modèle est adéquat aux données expérimentales et par conséquent, la différence est minime entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle[58].

$$R^2 = \frac{SCEModèle}{SCETotale}$$

$$R^2 \text{ ajusté} = 1 - \frac{((n - 1)(1 - R^2))}{(n - p)}$$

On applique les formules précédentes pour les deux systèmes on trouve :

Tableau VI-8 Statistique de la régression

	Adsorption	Biosorption
Coefficient de détermination multiple	0,9907505	0,98045071
Coefficient de détermination R ²	0,98158655	0,9612836
Coefficient de détermination R ² ajusté	0,97237982	0,9419254

L'examen des coefficients de détermination R² et les coefficients de détermination multiple R, ainsi que le coefficient de détermination ajusté nous indique la bonne qualité d'ajustement des deux modèles étudiées.

➤ **Analyse de la régression et les résidus :**

Les valeurs des réponses expérimentales, et estimées sont résumées dans le tableau ci dessous:

Tableau VI-9 : Comparaison des réponses expérimentales et estimées pour l'adsorption et la biosorption :

Essai	Adsorption		Biosorption	
	Yi (expérimentale)	Yi (estimée)	Yi (expérimentale)	Yi (estimée)
1	8,74	8,43715563	7,77	7,62148758
2	3,31	2,66398896	3,27	2,95324236
3	29,44	28,3331556	21,24	23,5477084
4	9,76	9,27765563	9,36	9,18057569
5	9,28	8,43715563	8,17	7,62148758
6	3,17	2,66398896	3,33	2,95324236
7	28,38	28,3331556	26,55	23,5477084
8	9,95	9,27765563	9,69	9,18057569
9	9,89	12,177989	9,42	10,8257535
10	9,85	12,177989	9,44	10,8257535

Les courbes de régression présentées ci-dessous nous montrent que les valeurs des réponses obtenues expérimentalement et les valeurs des réponses estimées sont très proches (valeur de la

pende égale à « 1 » et avec un coefficient R^2 élevé). Les modèles proposés s’approchent fortement au deux phénomènes étudiés.

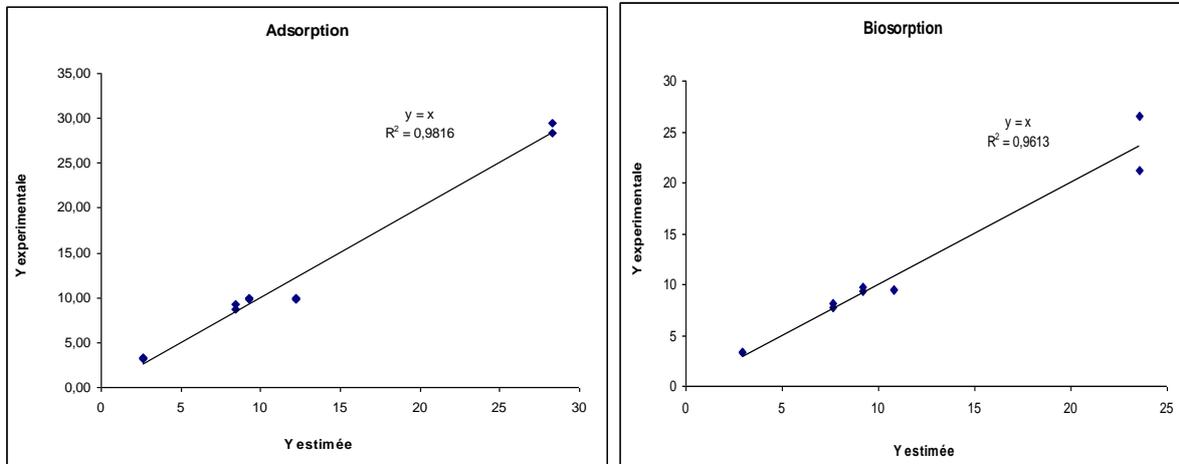


Figure VI-8 : Droite de concordance comparant la réponse expérimentale avec la réponse estimée par le modèle

Tests statistiques du nouveau modèle :

- **Test de Student :**

Tableau VI-10 La significativité des coefficients du modèle postulé

Coefficients de Student t_i	Adsorption	Biosorption
t_{a0}	25,1853818	19,2002807
t_{a1}	-11,4818366	-7,54911341
t_{a2}	12,2592029	8,7857301
t_{a12}	-6,1423186	-3,84641702

D’après le tableau présenté ci-dessus, la condition $t_i > t_c$ est vérifiée, les coefficients du modèle mathématique sont significatifs.

➤ **Validation du modèle mathématique (analyse de la variance)**

L'adéquation du modèle est le degré d'approximation des résultats expérimentaux et ceux des modèles.

En mathématique statistique, on utilise le critère de Fisher pour vérifier l'adéquation du modèle qui consiste principalement à comparer deux dispersions : dispersion d'adéquation résiduelle, et dispersion expérimentale.

Si $F_{obs} > F_{(critique)}$, on accepte l'hypothèse H : « le carré moyen dû à la régression est significativement plus grand que le carré moyen dû aux résidus » avec la confiance $1-\alpha$; dans ce cas la régression est globalement significative [58].

Tableau VI-11 Analyse de la variance pour l'adsorption

Variation due à :	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F
Liaison	747,8227568	3	249,2742523	106,5129926
Résidus	14,04190678	6	2,340317797	
Total	761,864664	9		

Tableau VI-12 Analyse de la variance pour la biosorption

Variation due à :	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F
Liaison	473,5970266	3	157,8656755	49,6104328
Résidus	19,09263836	6	3,182106394	
Total	492,689665	9		

D'après les résultats, $F_{obs(Adsorption)}=106,52$ et $F_{obs(Biosorption)} =49,61$. On remarque bien que $F_{obs}>F_{(critique)}$, l'hypothèse H est vérifiée et donc les deux régressions sont significatives.

VI-2-3-4 Recherche de l'optimum :

La recherche de l'optimum consiste à déterminer analytiquement ses coordonnées sur le domaine expérimental étudié [59]:

➤ **Adsorption :**

L'équation du modèle mathématique de l'adsorption :

$$Y=12,177-6,20625X_1+6,62875X_2-3,32125X_1X_2$$

La dérivée de cette équation par rapport et X1 et X2 donne :

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -6,2 - 3,32X_2$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 6,62 - 3,32X_1$$

Au niveau haut de chaque facteur (X1=1 et X2=1) :

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -9,52$$

⇒ Il faut diminuer X1 et augmenter X2 pour maximiser la réponse

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 3,3$$

Le tableau suivant montre la variation de la réponse en gardant X2 fixe à sa valeur maximale (X2=1) et on diminue le facteur X1.

X1	X2	Y
1	1	9,28
0,8	1	11,18
0,6	1	13,09
0,4	1	14,99
0,2	1	16,89
0	1	18,80
-0,2	1	20,70
-0,4	1	22,61
-0,6	1	24,51
-0,8	1	26,42
-1	1	28,32

Au niveau bas de chaque facteur : $X_1=-1$ et $X_2=-1$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -2,88$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 9,94$$

\Rightarrow Il faut augmenter X_2 et diminuer X_1 pour maximiser la réponse

On fixe X_1 à sa valeur minimale $X_1=-1$, et on augmente X_2 :

X1	X2	Y
-1	-1	8,44
-1	-0,8	10,43
-1	-0,6	12,41
-1	-0,4	14,40
-1	-0,2	16,39
-1	0	18,38
-1	0,2	20,37
-1	0,4	22,35
-1	0,6	24,34
-1	0,8	26,33
-1	1	28,32

D'après les résultats, la valeur maximale de la réponse pour l'adsorption est de **28,32mg/g** pour $X_1=-1$ et $X_2=1$

➤ **Biosorption :**

La régression linéaire de la biosorption est de forme :

$$Y=10,824-4,76X_1+5,5375X_2-2,425X_1X_2$$

On suit les mêmes étapes pour optimiser la réponse de la biosorption.

La dérivé de la réponse par rapport à X_1 et X_2 :

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -4,76 - 2,42X_2$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 5,53 - 2,42X_1$$

Au niveau haut de chaque facteur (X1=1 et X2=1) :

$$\frac{\partial Y}{\partial X1} = -7,18$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X2} = 3,11$$

⇒ Il faut diminuer X1 et augmenter X2 pour maximiser la réponse

Donc on garde X2 à sa valeur maximale (X2=1) et on diminue X1.

Le tableau suivant récapitule, les valeurs de la réponse selon les niveaux de X1 et à niveau haut de X2

X1	X2	Y
1	1	9,18
0,8	1	10,62
0,6	1	12,06
0,4	1	13,49
0,2	1	14,93
0	1	16,36
-0,2	1	17,80
-0,4	1	19,24
-0,6	1	20,67
-0,8	1	22,11
-1	1	23,54

Au niveau bas de chaque facteur (X1=-1 et X2=-1) :

$$\frac{\partial Y}{\partial X1} = -2,34$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X2} = 7,95$$

⇒ Il faut diminuer X1 et augmenter X2

Donc on garde X1 à sa valeur minimale X1=-1 et on augmente X2

Le tableau suivant donne les valeurs de la réponse selon les valeurs de X2 et à X1=-1

X1	X2	Y
-1	-1	7,62
-1	-0,8	9,212
-1	-0,6	10,804
-1	-0,4	12,396
-1	-0,2	13,988
-1	0	15,58
-1	0,2	17,172
-1	0,4	18,764
-1	0,6	20,356
-1	0,8	21,948
-1	1	23,54

La valeur maximale de la réponse pour la biosorption est de **23,54mg/g** pour **X1=-1** et **X2=1**

VI-2-4 Essai d'amélioration du procédé de la biosorption :

Dans le but d'améliorer les cinétiques de la biosorption, on a activé les bactéries au préalable avant leur fixation sur le charbon actif.

Pour ce faire, on a lancé des cinétiques avec culture libre à des concentrations croissantes en phénol de 100mg/l à 300mg/l dans des volumes d'eau de 100ml.

Après dégradation de 100mg/l, on récupère le culot qui sera introduit dans un milieu de concentration en phénol 200mg/l.

Par la suite, on récupère le culot de ce dernier qui sera utilisé pour la dégradation de 300mg/l.

Après la dégradation de 300mg/l, les bactéries issues de cette dernière cinétique seront fixées sur le charbon actif pour lancer une cinétique de biosorption dans les mêmes conditions opératoires que celles d'une biosorption avec des bactéries non activées.

Dans cet essai la concentration en biomasse dans le milieu est égale à 37,90mg/l, on remarque bien que la quantité fixée sur le charbon actif est très faible par rapport aux cinétiques de la biosorption lancées dans le plan d'expérience

Les courbes des cinétiques d'adsorption et de la biosorption avec des bactéries actives et non actives sont présentées sur la figure suivante :

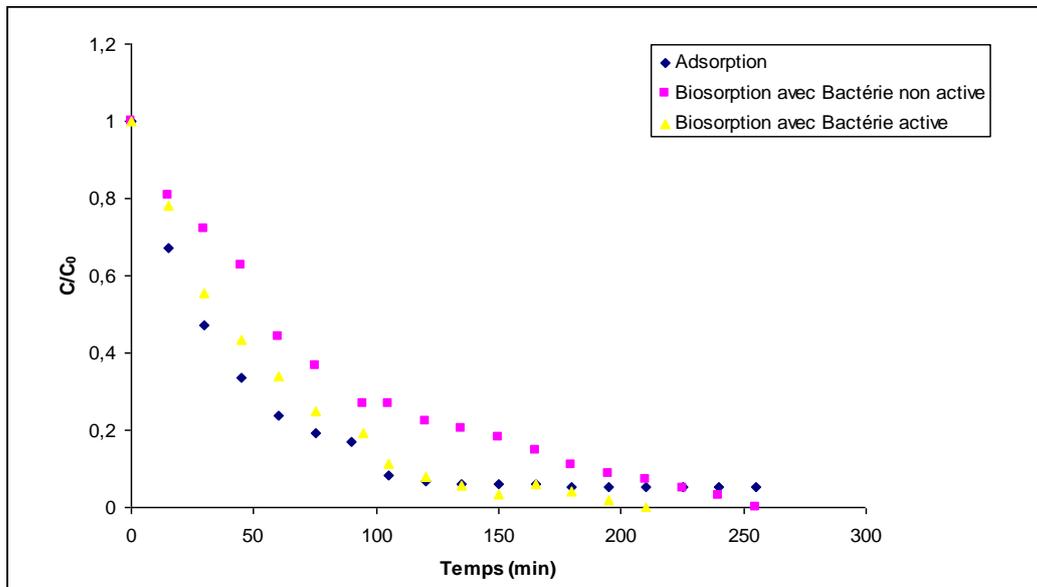


Figure VI-9 Comparaison des cinétiques d'adsorption et de la biosorption

(masse de charbon=10g, $C_0=100\text{mg.L}^{-1}$, Température=40°C)

D'après les résultats obtenus, une phase de dégradation en batch est nécessaire avant de lancer la biosorption.

Le processus de la biosorption démarre directement avec les deux techniques : adsorption et biodégradation.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail, consiste en l'étude de deux phénomènes de dépollution des eaux contaminées par le phénol, polluant organique toxique.

Les deux phénomènes étudiés sont :

- l'adsorption du phénol sur charbon actif en batch .
- la dégradation du phénol par une technique « adsorption/biodégradation » ou « biosorption » en système batch.

La première étape de notre travail, a porté sur l'étude et la modélisation des isothermes d'adsorption du phénol sur charbon actif en grain, et ce en appliquant deux modèles : modèle de Langmuir ainsi que Freundlich, les résultats obtenus sont les suivants :

- La valeur du coefficient de corrélation R^2 trouvée est voisine de 1 indiquant que les valeurs expérimentales obtenues sont bien ajustées par le modèle.
- Selon le modèle de langmuir on trouve que la capacité d'adsorption maximale q_m de notre charbon actif en grain utilisé est égale à $65,359 \text{ mg.g}^{-1}$.

La deuxième étape de notre travail, avait pour but d'optimiser les deux phénomènes d'adsorption et de biosorption en établissant leurs modèles mathématiques. L'utilisation de la méthode des plans d'expérience du type plan factoriel complet à deux niveaux nous a permis de déterminer mathématiquement et de façon rigoureuse, des relations entre les paramètres d'évaluation et les conditions de fonctionnement.

Les deux modèles élaborés sont les suivants :

Pour l'adsorption : $Y=12,177-6,20625X_1+6,62875X_2-3,32125X_{12}$

Pour la biosorption : $Y=10,824-4,76X_1+5,5375X_2-2,425X_{12}$

Nous avons étudié la validité des deux modèles obtenus par l'utilisation d'outils statistiques appropriés, comme le test de Student et l'analyse de la variance (test de Fisher).

Nous avons déterminé les deux valeurs optimales correspondantes :

La valeur maximale de la réponse pour l'adsorption est de **28,32mg/g** pour **X1=-1** et **X2=1**

La valeur maximale de la réponse pour la biosorption est de **23,54mg/g** pour **X1=-1** et **X2=1**

Références bibliographiques

[1] **C. Ouahes**, Chimie organique sciences biomédicales et sciences de la nature, *Office des publications universitaires*, Alger, (2003) 293-304 .

[2] **A.Lack, G.Fuchs**, Evidence that phenol phosphorylation to phenylphosphate is the first step in anaerobic phenol metabolism in a denitrifying *Pseudomonas* sp, *Microbiology* 161(1994) 132-139.

[3] **P. Arnaud**, cours de chimie organique, Edition Dunod, Paris, (1990)

[4] **C.Creanga**, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Doctorat, Institut National Polytechnique de toulouse (2007).

[5] INERIS, Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, (2005). <http://www.ineris.fr>.

[6] **G. Busca, S.Berardinelli , C. Resini , L. Arrighi**, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008) 265–288.

[7] INRS, Phénol fiche toxicologique N°15, Paris, (2008).

[8] **D.Martínez, L. Giraldo, J.Piraján**, Effect of the pH in the adsorption and in the immersion enthalpy of monohydroxylated phenols from aqueous solutions on activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 291–296.

[9] <http://www.lenntech.fr/phenol-environnement.htm>

[10] **R. Qadeer , A. Rehan**, A Study of the Adsorption of Phenol by Activated Carbon from Aqueous Solutions, *Turkish Journal of Chemistry*, 26 (2002) 357 -361.

[11] **A.Amri, R.Zakaria,M.Abu Bakar**, Adsorption of Phenol Using Activated Carbon Adsorbent from Waste Tyres, *Pertanika, Journal of Science and Technology*, 17 (2) (2009) 371 – 380.

[12] **A.Vasu**, Removal of Phenol and o-Cresol by Adsorption onto Activated Carbon, *Journal of Chemistry*, Vol. 5, No.2 (2008) 224-232.

[13] **J. Rodier**, Analyse de l'eau, Edition Dunod, Paris, (1984).

[14] Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 6 490,(2004).

[15] Journal officiel de la République Algérienne. N° 26, (2006).

- [16] **O.Hamdaoui,E. Naffrechoux**, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 401–411.
- [17] **E. Koller**, Traitement des pollutions industrielles : Eau, Air, Déchets, Sols, Boues , l'usine nouvelle, Dunod, Paris, (2004) 37-41.
- [18] **X.Sevillano, J. Isasi, F.Penas**, Feasibility study of degradation of phenol in a fluidized bed bioreactor with a cyclodextrin polymer as biofilm carrier, *Biodegradation*, 19 (2008)589–597.
- [19] **N.Boudesocque**, Contribution à l'étude de plasmas d'arc immergés applications à la décontamination et à la gazeification d'effluents organiques aqueux, Doctorat, l'Université de Limoges, (2007).
- [20] **A.Namane**, Adsorption-biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé sur charbon actif en grain, Doctorat, ENP, (2006).
- [21] **A.Benahmed Djilali**. Biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé dans l'alginate de calcium. Magister, ENP, (2006) .
- [22]**J.Humphrey,G.keller**, Procédés de séparation : techniques, sélection, dimensionnement, Dunod,(2001)143-290 .
- [23] **A.Duran Moreno**, Contribution à l'étude de l'adsorption et de la biodégradation de composés organiques sur charbon actif : cas du phénol et de dérivés phénoliques, Doctorat. Université de Rennes 1, (1997).
- [24]**E.koller** , Aide mémoire génie chimique,(2005) 363-379.
- [25]**P.W. Atkins**, Chimie physique 2, Technique et documentation-Lavoisier et Librairie Vuibert, (1982) 1181-1200.
- [26]**J.Lynch**, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, Manuel pratique de caractérisation, Paris, (2001).
- [27] **Y.Chergui**, Etude de l'élimination du phénol dans un bioréacteur continu à culture fixe, Magister, ENP , (2008).
- [28]**F. Al Mardini**, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Doctorat, Université De Poitiers, (2006).
- [29] **C. Cardot**, Génie de l'environnement , les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus, édition Ellipses,(1999)89-95.

- [30] **D.Ortega**, Étude Du Traitement Des Siloxanes Par Adsorption Sur Matériaux Poreux : Application Au Traitement Des Biogaz, Doctorat, École des Mines de Nantes, (2009).
- [31] **S. K. Smolin, L. V. Nevinnaya, A. V. Sinel'nikova, N. Z. Titarenko, N. A. Klimenko**, Features of Biosorption Filtration of Aromatic Compounds in Water Treatment, *Journal of Water Chemistry and Technology*,(2009) 256–263.
- [32] **J.Zho, C.J.Lbanks**, Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosorption, *Chemosphere* 27(1993)607-620.
- [33] **D. Hank**, Etude de la biosorption du phénol dans un lit de charbon actifensemencé par *Pseudomonas aeruginosa* en système continu, Magister, ENP,(2005) .
- [34] Edition du cinquantenaire, mémento technique de l'eau , (1989) .
- [35] **B. Heurtault, P. Gentine,J. Thomann, C. Baehr, B. Frisch,F.Pons**, Design of a Liposomal Candidate Vaccine Against *Pseudomonas aeruginosa* and its Evaluation in Triggering Systemic and Lung Mucosal Immunity, *Pharmaceutical Research*, Vol. 26, No. 2, (2009).
- [36] **F.Adeline**,L'épuration biologique des eaux résiduaire théorie technologie, Belgique (1979).
- [37] **S. Parot**, Biofilms Electroactifs : Formation, Caractérisation Et Mécanismes, Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse,(1998) .
- [38] **A. Namane ,Y. Chergui,A. Hellal**, Biorégénération in situ de filtre de charbon actif en grains, *Sciences & Technologie– N°27 Volume-B*, (2008)79-83.
- [39] **M. Ali Wahab, S. Jellali, N. Jedidi** , Ammonium biosorption onto sawdust:analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling, *Bioresource Technology*,(2010).
- [40] **L.M. Prescottt, J.P. Harley, D.A. Klein**, Microbiologie, 2e édition française, éditions De Boeck Université,(2003)503-504.
- [41] **J.L.Fauchere,J.L.Avril**, Bactériologie générale et médicale ,(2002)85-260.
- [42] **S. Arino ,R. Marchal, J.-P. Vandecasteele**, Identification and production of a rhamnolipidic biosurfactant by a *Pseudomonas* species, *Microbiology and Biotechnology* (1996)162-168.
- [43] <http://www.microbe-edu.org/etudiant/phisio-croissance.html>

- [44] **G.Sado, M. C.Sado** , les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité, AFNOR, (2000).
- [45] **J. Goupy**, Modélisation par les plans d'expériences, Editions : Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle, R 275(2001).
- [46] **W. Tinsson** , Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques, Mathématiques et Applications 67, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2010).
- [47] **J.J.Droesbeke, J.Fine, G.Saporta**, Plans d'expériences Application à l'entreprise, édition technip. Paris,(1997).
- [48] **J. Goupy**, les plans d'expériences , revue modulad, Numéro 34, (2006).
- [49] **J. Goupy**, plans d'expériences pour surfaces de réponse, DUNOD, Paris ,(1999) .
- [50] **J. Goupy**, Introduction aux plans d'expériences, seconde édition, Dunod, (2001).
- [51] Ressources nationales de chimie. <http://www.educnet.education.fr/rnchime>
- [52] **A.Lamure**, méthodologie des plans d'expériences plans factoriels complets, (2003).
- [53] **Y. Desdevises** , Biostatistiques avancées, Master Biologie Intégrative et Physiologie 1ère année, Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer,(2010).
- [54] **S. Hemsas** ,contribution a l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorises. Etude dynamique, Magister, université de Boumerdes(2007).
- [55] **A.Chergui**, Biosorption et électro-oxydation dans le traitement des effluents Cyanurés, Doctorat, ENP (2008) .
- [56] **M. Hasnain Isa, Lee Siewlang, Faridha. A. H. Asaari, Hamidi. A. Aziz, N. Azam Ramli,J. Paul A. Dhas**, Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palmash ", *Dyes and pigments*, Vol. 74, n°.2, Paris, (2007) 446-453.
- [57] **O.Ali**, étude de l'influence des paramètres opératoires sur la dégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* en fermenteur, Magister ,ENP (2005).
- [58] **O.Moussaoui**, Biodégradation des pesticides : Etude comparative des activités bactériennes et fongiques, Magister, ENP, (2010).
- [59] **R.Venugopalan, D. Sathiyamoorthy**, Investigation through factorial design on novel method of preparing vanadium carbide using carbon during aluminothermic reduction, *Journal of Materials Processing Technology*,176 (2006) 133–139.

Annexe N°1 Composition du milieu de culture dans un litre d'eau distillée

- ✓ NH_4NO_3 : 1g .
- ✓ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,5g.
- ✓ NaCl: 0,5g.
- ✓ $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$: 0,5g.
- ✓ K_2HPO_4 : 1,5g.
- ✓ KH_2PO_4 : 0,5g.
- ✓ CaCl_2 : 0,01g.
- ✓ $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$: 0,01g.

Annexe N°2 Composition du bouillon nutritif dans un litre d'eau distillée

- ✓ Péptone : 8,6g .
- ✓ NaCl: 6,4g

Annexe N° 3 Les caractéristiques du charbon actif utilisé

Avant utilisation, Le charbon actif est stérilisé dans l'eau distillée à l'autoclave, Le tableau ci-dessous récapitule l'ensemble des caractéristiques de l'adsorbant :

Propriétés physico-chimiques du charbon actif utilisé

Caractéristique	Résultat
Humidité(%)	4,21
% de cendre	5,25
%de porosité	27,0
Indice d'iode ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	1441
Densité réelle ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,59
Densité apparente ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0,50
V.P.T ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	1,38
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1183

Annexe N°4 Réactifs de dosage du phénol

- ✓ Solution d' amino-4-antipyrine à 2%.
- ✓ Solution de ferricyanure de potassium à 8%.

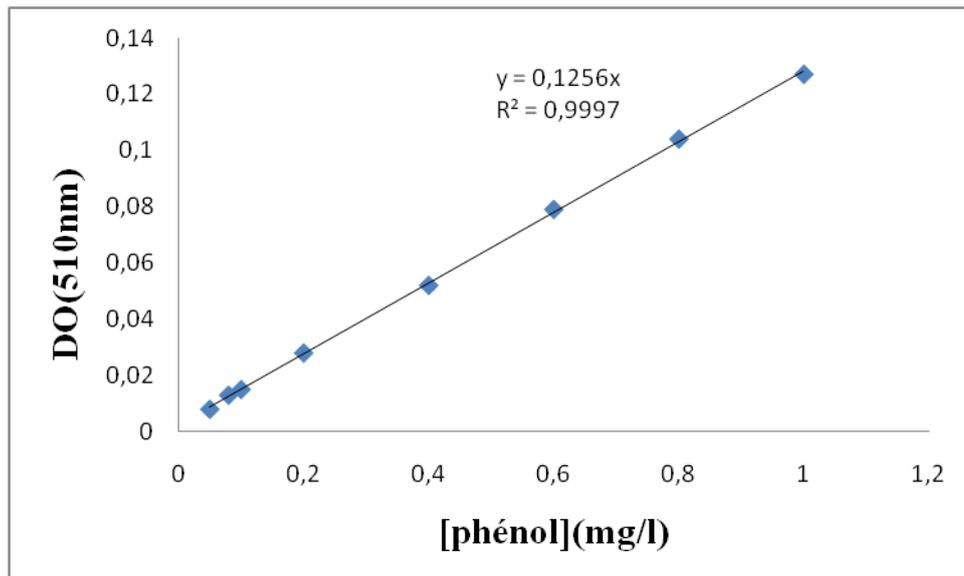
- ✓ Solution tampon à pH = 10 .

(Dissoudre 6.76g de NH_4Cl dans 57.2ml de NH_4OH , et compléter à 100ml avec de l'eau Distillée).

Annexe N°5 Matériels utilisés

- ✓ Autoclave de marque CERTOCLAV
- ✓ Etuve de marque MEMMERT
- ✓ Spectrophotomètre UV/visible de marque SHIMADZU
- ✓ Erlenmeyer de 2 litre
- ✓ Incubateur menu d'agitateur orbitale de marque HEIDOLPH UNIMAX 1010, HEIDOLPH INKUBATOR 1000 .
- ✓ Agitateur vortex de marque FISHER bioblock scientific
- ✓ Bec bunsen
- ✓ Micropipette.
- ✓ Seringues et perfuseurs stériles.
- ✓ Verrerie courante de laboratoire

Annexe N°6 Courbe d'étalonnage du phénol



Annexe N°7 Valeurs tabulées du critère de STUDENT

$\alpha=1-P$	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.025	0.010	0.005	0.001
P	0.5	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	0.990	0.995	0.999
v										
1	0.000	0.325	0.727	1.376	3.078	6.314	12.706	31.82	63.657	318.3
2	0.000	0.289	0.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33
3	0.000	0.277	0.584	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.22
4	0.000	0.271	0.560	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173
5	0.000	0.267	0.559	0.920	1.476	2.015	2.571	3.305	4.032	5.893
6	0.000	0.265	0.553	0.900	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208
7	0.000	0.263	0.549	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785
8	0.000	0.262	0.546	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501
9	0.000	0.261	0.543	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297
10	0.000	0.260	0.542	0.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144
11	0.000	0.260	0.540	0.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025
12	0.000	0.259	0.539	0.873	1.365	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930
13	0.000	0.259	0.538	0.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.013	3.852
14	0.000	0.258	0.537	0.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787
15	0.000	0.258	0.536	0.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733
16	0.000	0.258	0.535	0.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686
17	0.000	0.257	0.534	0.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646
18	0.000	0.257	0.534	0.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.611
19	0.000	0.257	0.533	0.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579
20	0.000	0.257	0.533	0.860	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552
21	0.000	0.257	0.532	0.859	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527
22	0.000	0.256	0.532	0.858	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505
23	0.000	0.256	0.532	0.858	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485
24	0.000	0.256	0.531	0.857	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467
25	0.000	0.256	0.531	0.856	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450
26	0.000	0.256	0.531	0.856	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435
27	0.000	0.256	0.531	0.855	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421
28	0.000	0.256	0.530	0.855	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408
29	0.000	0.256	0.530	0.854	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396
30	0.000	0.256	0.530	0.854	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385
40	0.000	0.255	0.529	0.851	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307
60	0.000	0.254	0.527	0.848	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.232
80	0.000	0.254	0.527	0.846	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195
100	0.000	0.254	0.526	0.845	1.290	1.660	1.984	2.365	2.626	3.174
200	0.000	0.254	0.525	0.843	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	3.131
∞	0.000	0.253	0.524	0.842	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090

Annexe N°8 Valeurs tabulées du critère de Fisher

<i>(n - p)</i> degrés de liberté	<i>(p-1)</i> degrés de liberté												
	Pr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0.25	5.83	7.50	8.20	8.58	8.82	8.98	9.10	9.19	9.26	9.32	9.36	9.41
	0.10	39.9	49.5	53.6	55.8	57.2	58.2	58.9	59.4	59.9	60.2	60.5	60.7
	0.05	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244
2	0.25	2.57	3.00	3.15	3.23	3.28	3.31	3.34	3.35	3.37	3.38	3.39	3.39
	0.10	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38	9.39	9.40	9.41
	0.05	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
	0.01	98.5	99.0	99.2	99.2	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
3	0.25	2.02	2.28	2.36	2.39	2.41	2.42	2.43	2.44	2.44	2.44	2.45	2.45
	0.10	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24	5.23	5.22	5.22
	0.05	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74
	0.01	34.1	30.8	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.5	27.3	27.2	27.1	27.1
4	0.25	1.81	2.00	2.05	2.06	2.07	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
	0.10	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94	3.92	3.91	3.90
	0.05	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91
	0.01	21.2	18.0	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.4	14.4
5	0.25	1.69	1.85	1.88	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
	0.10	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32	3.30	3.28	3.27
	0.05	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.71	4.68
	0.01	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.96	9.89
6	0.25	1.62	1.76	1.78	1.79	1.79	1.78	1.78	1.78	1.77	1.77	1.77	1.77
	0.10	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96	2.94	2.92	2.90
	0.05	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00
	0.01	13.7	10.9	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.79	7.72
7	0.25	1.57	1.70	1.72	1.72	1.71	1.71	1.70	1.70	1.69	1.69	1.69	1.68
	0.10	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72	2.70	2.68	2.67
	0.05	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57
	0.01	12.2	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.54	6.47
8	0.25	1.54	1.66	1.67	1.66	1.66	1.65	1.64	1.64	1.63	1.63	1.63	1.62
	0.10	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56	2.54	2.52	2.50
	0.05	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28
	0.01	11.3	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.73	5.67
9	0.25	1.51	1.62	1.63	1.63	1.62	1.61	1.60	1.60	1.59	1.59	1.58	1.58
	0.10	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44	2.42	2.40	2.38
	0.05	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07
	0.01	10.6	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.18	5.11

ملخص

يتمثل محتوى هذا البحث في الاستفادة المثلى من ظاهرتي الامتصاص وبيوامتصاص الفينول بواسطة الفحم المنشط تجارب الامتصاص جرت في نظام ثابت وباستعمال بكتيريا بسودوموناس اريجينوزا وهذا باستعمال المخطط التجريبي هذا ماجعلنا نستطيع استخراج علاقة رياضية بين تركيز الفينول الاول كتلة الكربون المنشط ودرجة الحرارة وبين قدرة الامتصاص والبيوامتصاص

لقد قمنا بدراسة لاثبات صحة الدالة المفترضة من خلال اجراء فحصي ستودان و فيشر الكلمات المفتاحية امتصاص الفينول نظام ثابت بيو امتصاص بسودوموناس اريجينوزا

Résumé

Le présent travail consiste en l'optimisation de deux phénomènes, l'adsorption et la biosorption du phénol sur charbon actif. Tous les essais ont été réalisés en système batch, et la biomasse utilisée est *Pseudomonas aeruginosa*.

L'optimisation a été réalisée par l'application de la méthode des plans d'expériences en utilisant le plan factoriel complet à deux niveaux, cela nous a permis de déterminer mathématiquement et de façon rigoureuse, des relations entre les paramètres d'entrée qui sont la concentration initiale de phénol, masse de charbon actif en grain ainsi que la température et la réponse qui est la capacité d'adsorption et de biosorption. Des études de la validation des modèles postulés ont été effectuées en appliquant les tests de Fisher et de Student.

Mots clés : adsorption, phénol, batch, biosorption, *Pseudomonas aeruginosa*

Abstract:

This work involves the optimization of two phenomena, adsorption and biosorption of phenol on activated carbon. All tests are performed in batch system, and the biomass used is *Pseudomonas aeruginosa*.

The optimization of both phenomena was studied by applying the methods of design of experiments using full factorial design with two levels, it allowed us to determine mathematically and rigorously, the relationship between the parameters that are entering: the initial concentration of phenol, mass granular activated carbon and the temperature and the answer that is the adsorption capacity and biosorption. Studies validating the postulated models were made using tests Fisher and Student.

Key words: adsorption, phenol, batch, biosorption, *Pseudomonas aeruginosa*.