

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

**Département de Génie de l'Environnement**

**LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT**

**Mémoire du Projet de Fin d'Etudes**

**En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement**

**Thème**

**Traitement des eaux phénolées par le marc de café**

**BELMOKRE Ibrahim**

**Sous la direction de : Mr A. NAMANE MCA**

**Présenté et soutenu publiquement le 18/06/2016 :**

**Composition du Jury :**

**Présidente de jury : Mme J. ARRAR**

**Examinatrice : Mme O. ALI**

**Promoteur : Mr A. NAMANE**

**Co-promotrice : Mlle A. KHEMMARI**

**Maitre de conférences A, ENP**

**Maitre de conférences B, UMMTO**

**Maitre de conférences A, ENP**

**Doctorante, ENP**

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تقيم المخلفات الغذائية (ثقل القهوة) واستعماله في إزالة الفينول من المياه بالامتزاز والبيو-امتزاز. التنشيط الهادئ لثقل القهوة بواسطة فرن كهربائي دو موجات قصيرة بين ان لديها مميزات مشابهة مقارنة بالفحم المنشط المتحصل عليه صناعيا.

النتائج التجريبية بينت ان النموذج المتساوي الحراري يخضع لقانون لنغمير وان الكمية العظمى الممتصة تقدر ب 11,35 مغ/غ في تركيز ابتدائي يساوي 250 مغ/ل.

حركية الامتزاز تخضع لنموذج الزائفة من الدرجة الثانية وثابت السرعة هو:  $k_2 = 0,06762$  غ مغ<sup>-1</sup>.د<sup>-1</sup>. تحليل النتائج بواسطة المخطط التجريبي تبين ان جميع العوامل المدروسة تملك تأثيرا فعالا على معدل إزالة الفينول. بيو-امتزاز الفينول على ثقل القهوة مزروعة ببيكتيريا (بسودوموناس ايروجينوزا) يبين ان إضافة حامل (ثقل القهوة) يحسن حركية إزالة الفينول.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، البيو-امتزاز، ثقل القهوة، الفينول، بسودوموناس ايروجينوزا، النمذجة.

## Abstract

The aim of this study is the valuation of a food waste "coffee grounds" and its application in the elimination by adsorption and bio-adsorption of phenol content in water.

A soft activation to microwaves from the coffee grounds showed properties comparable to those of carbon active obtained industrially.

The experimental results showed that the adsorption isotherm follows the Langmuir law and the maximum adsorbed amount is of the order of 11.35 mg / g at an initial concentration of 250 mg / L.

The kinetics adsorption follows the pseudo second-order model and the rate constant is :  $K_2 = 0.06762$  g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>.

The exploitation of the experimental results by a factorial design showed that all the studied parameters (the initial concentration, the power of the activation, the activation time) have a significant influence on the elimination rate o phenol.

A bio-adsorption of phenol on coffee grounds seeded with bacteria "Pseudomonas aeruginosa" has shown that the carrier added (the active coffee grounds) improves the kinetics of elimination of phenol.

**Keywords:** adsorption, bio-adsorption, coffee grounds, phenol, Pseudomonas aeruginosa, modeling.

## Résumé

L'objectif de cette étude est la valorisation d'un déchet agro-alimentaire « le marc de café » et son application dans l'élimination par adsorption et bio-adsorption du phénol contenu dans les eaux.

Une activation douce aux micro-ondes du marc de café a montré des propriétés comparables à celles de charbon actif obtenu industriellement.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'isotherme d'adsorption suit la loi de Langmuir et que la quantité maximale adsorbée est de l'ordre de 11,35 mg/g à une concentration initiale de 250 mg/L.

La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo deuxième ordre et le constante de vitesse est :  $K_2 = 0,06762$  g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>.

L'exploitation des résultats par un plan factoriel a montré que tous les paramètres étudiés (la concentration initiale, la puissance d'activation, le temps d'activation) ont une influence significative sur le taux d'élimination du phénol.

Une bio-adsorption du phénol sur du marc de café ensemencé par des bactéries « Pseudomonas aeruginosa » a montré que l'ajout de support (marc de café activé) améliore la cinétique d'élimination du phénol.

**Mots-clés :** adsorption, bio-adsorption, marc de café, phénol, Pseudomonas aeruginosa, modélisation.

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire À :*

*A celui que je suis le fruit de ces efforts, symbole De  
bonté, d'affection, de sagesse et de fierté, mon  
exemple Dans la vie, mon père.*

*Ma source de tendresse, à la femme la plus patiente,  
ma très chère mère ainsi Qu'à l'être idéal, et pour  
tout leur sacrifice, d'être à coté de mois tout le  
temps, Et pour leur prière.*

*A mes chères frères : Rida et Ilyes et mohamed*

*A ma sœur : zineb*

*A ma belle-sœur : naïma*

*A mes meilleurs amis : mouad, hossem,  
abdelghafour, Nasser, Sami, youcef*

*A tous ceux que j'aime.....*

## **Remerciements**

Ce travail a été effectué au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département de Génie de l'environnement de L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUES d'Alger, sous la direction de Mme A. HELLAL, professeur à L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUES d'Alger.

Cette page est destinée à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée tout au long de ce parcours un peu particulier.

J'adresse mes remerciements au Monsieur NAMANE Abdelkader, pour m'avoir encadré et conseillé pendant toute la réalisation de ce travail. Son aide appréciable, ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans l'élaboration de ce travail.

Je remercie également mademoiselle KHEMMARI Amira pour son aide précieuse et son soutien permanent tout au long de ces mois. Je la remercie également pour m'avoir conseillée, encouragée et soutenue tout au long de la thèse avec patience et disponibilité. Ainsi que la confiance qu'elle a pu m'accorder.

Je tiens également à adresser mes remerciements à Madame J.Arrar, pour avoir bien voulu présider le jury de ce mémoire.

Je suis très reconnaissant à Madame O.Ali Pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Enfin, j'exprime mes plus profonds remerciements à mes parents, à toute ma grande famille et à tous mes enseignants sans exception, pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Un grand merci à tous !

## SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	15
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
I.1. Généralités sur le phénol .....	17
I.1.1. Définition .....	17
I.1.2. Les méthodes de production du phénol .....	17
I.1.3. Les différentes voies d'utilisation du phénol .....	18
I.1.4. Toxicologie du phénol .....	18
I.1.4.1. Chez l'homme .....	18
I.1.4.2. Chez l'animal .....	19
I.1.4.3. Chez les Végétaux .....	19
I.1.5. Méthodes de traitement des solutions phénolates .....	20
I.1.5.1. Les techniques destructives .....	20
a. Les réactions d'oxydation .....	20
b. Le traitement biologique .....	21
c. Les réactions photo-catalytiques .....	21
I.1.5.2. Techniques non destructives .....	21
a. Extraction liquide- liquide .....	21
b. La séparation par membranes .....	22
c. L'adsorption .....	22
I.1.6. Comportement du phénol dans l'environnement .....	22
I.1.7. Normes de rejets de phénol .....	23
I.2. L'adsorption .....	24
I.2.1. Définition .....	24
I.2.2. Les différents types d'adsorption .....	24
I.2.2.1. Adsorption physique .....	24

---

I.2.2.2. Adsorption chimique.....	24
I.2.3. Les différents types d'adsorbants.....	25
I.2.3.1. Le marc de café.....	25
I.2.4. Processus de transport dans les adsorbants.....	26
I.2.5. Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption.....	27
I.2.5.1. Surface spécifique.....	27
I.2.5.2. Le pH.....	27
I.2.5.3. La température.....	27
I.2.5.4. La nature de l'adsorbant.....	28
I.2.5.5. La nature de l'adsorbat :.....	28
I.2.6. Isotherme d'adsorption.....	28
I.2.7. Les modèles d'adsorption.....	29
I.2.7.1. Isotherme de Langmuir.....	30
I.2.7.2. Isotherme de Freundlich.....	30
I.2.8. La cinétique d'adsorption.....	31
I.2.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	31
I.2.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre.....	31
I.2.8.3. Modèle de la diffusion intra particule.....	32
I.2.8.4. Modèle d'Elovich.....	32
I.3. La bio-adsorption des composés organiques.....	33
I.3.1. La biodégradation.....	33
I.3.1.1. Biodégradation aérobie du phénol.....	33
I.3.1.2. Généralités sur la Pseudomonas aeruginosa.....	34
I.3.1.3. La croissance bactérienne.....	35
I.3.1.4. Modélisation de la courbe de croissance.....	36
a. Le modèle de Monod.....	36

---

b. Le modèle d'Haldane .....	36
I.3.2. Couplage adsorption-biodégradation (la bio-adsorption) .....	37
I.3.2.1. Mécanisme de la bio-adsorption .....	37
I.4. Plan d'expériences et modélisation mathématique .....	38
I.4.1. Introduction .....	38
I.4.2. Notion et intérêt d'un plan d'expérience .....	38
I.4.3. Notion d'espace expérimental ou domaine d'étude .....	39
I.4.4. Méthode de plan factoriel complet.....	39
I.4.5. Etapes de constituant d'un plan factoriel complet .....	40
I.4.5.1. Détermination de la réponse et des facteurs d'étude .....	40
I.4.5.2. Modèle mathématique .....	40
I.4.5.3. Choix des expériences à réaliser et matrice des effets .....	40
I.4.5.4. Calcul des coefficients du modèle .....	41
I.4.6. Tests de significativité des effets et validation du modèle.....	41
I.4.6.1. Qualité d'ajustement des résultats .....	41
I.4.6.2. Test de significativité des effets (Test <i>de Student</i> ).....	42
I.4.6.3. Analyse de la variance et validation du modèle (Test <i>de Fisher</i> ) .....	43

## **Chapitre II : Méthodologie expérimentale**

II.1. Caractérisation du marc de café activé .....	44
II.1.1. Analyse structurale par spectroscopie .....	44
II.2. Etude de l'adsorption du phénol en batch .....	44
II.2.1. Préparation de l'adsorbant .....	44
II.2.1.1. Tamisage .....	44
II.2.1.2. Purification .....	44
II.2.1.3. L'activation .....	44
II.2.2. La courbe d'étalonnage du phénol .....	45

---

II.2.3. Préparation des solutions de phénol .....	45
II.2.4. Dosage de phénol (méthode de la 4-aminoantipyrine) .....	45
II.2.5. Etude de la cinétique et d'isothermes d'adsorption.....	45
II.3. Etude du couplage adsorption-biodégradation du phénol .....	46
II.3.1. Mode opératoire.....	47
II.3.2. Dispositif expérimental .....	47

### **Chapitre III : Résultats & discussions**

III.1. Caractérisation du marc de café .....	49
III.2. Propriétés acido-basiques .....	49
III.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	50
III.4. Cinétiques et modélisation d'adsorption du phénol .....	50
III.4.1. Détermination du temps d'équilibre.....	51
III.4.2. Effet de la concentration initiale .....	52
III.4.3. Effet du Temps d'activation .....	57
III.4.4. Effet de la puissance d'activation .....	61
III.5. Isothermes d'adsorption du phénol .....	67
III.5.1. Effet du temps d'activation .....	68
III.5.2. Effet de la puissance d'activation .....	71
III.6. Etude de l'effet des paramètres par plan factoriel .....	74
III.7. La bio-adsorption .....	78
III.7.1. Effet de la concentration sur la biodégradation du phénol .....	78
III.7.2. Effet de la masse de M.C sur la bio-adsorption du phénol .....	79
III.7.3. Effet de la concentration sur la bio-adsorption du phénol .....	80
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>81</b>
<b>Références</b> .....	<b>83</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>89</b>



## Liste des abréviations

M.C	- le marc de café.
$T_a$	- le temps d'activation.
P	- la puissance d'activation.
$C_0$	- la concentration initiale de phénol dans la solution (mg/L)
$C_e$	- la concentration de phénol à l'équilibre (mg/l)
X	- la masse du phénol adsorbée (mg)
$Q_e$	- la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre (mg/g)
$Q_t$	- Quantité adsorbée au temps t (mg/g).
M	- la masse du marc de café
$K_L$	- le coefficient de Langmuir caractéristique du couple adsorbat-adsorbant
$Q_{max}$	- la capacité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche.
$K_F$ et $n_F$	- les coefficients caractéristiques de Freundlich du couple adsorbat-adsorbant.
$K_1$	- la constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (l/min)
$K_2$	- constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième –ordre
$K_{int}$	- la constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min <sup>1/2</sup> )
$L_i$	- représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.
$\alpha$	- le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)
$\beta$	- Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).
G	- le temps de génération bactérien.
$\mu$	- le taux de croissance bactérien.
$\mu_{max}$	- le taux de croissance bactérien maximal.
S	- la concentration en substrat (mg/L)
$K_S$	- constant de demi-saturation.
$K_i$	- constant d'inhibition par substrat.
H	- l'humidité %.
$\rho_{app}$	- densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )
$\gamma_s$	- densité réelle (g/cm <sup>3</sup> )

C	- Taux de cendres %
$\zeta$	- la porosité (cm <sup>3</sup> /g).
DO	- la densité optique.
R <sup>2</sup>	- le coefficient de corrélation.
$a_i$ ,	- les coefficients linéaires
$a_{ij}$	- les termes d'interaction de deuxième ordre.
$X_1$	- les paramètres du plan factoriel.
Y	- le taux d'élimination du phénol
T	- valeur du test Student (effets standardisés)
X	- la concentration de la biomasse dans la solution (mg/l)

---

## Liste des figures

### Chapitre I :

Figure I-1: Structure de la molécule de phénol. ....	17
Figure I-2: Schéma du mécanisme de transport en adsorption .....	27
Figure I-3: Les différents types d'isothermes d'adsorption de I à V.....	29
Figure I-4: Dégradation aérobie de la matière organique en aérobie .....	33
Figure I-5: Aspects microscopique de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (354×300) .....	34
Figure I-6: Courbe de croissance d'une culture bactérienne et ses différentes phases.....	35
Figure I-7 : le domaine des facteurs .....	39

### Chapitre II :

Figure II-1: Dispositif expérimental de l'adsorption en batch.....	46
Figure II-2: Dispositif expérimental de la bio-adsorption en batch. ....	48

### Chapitre III :

Figure III-1: Evolution du pH en fonction du temps ( $m_{MC}=1g$ , $V=150 ml$ ).....	49
Figure III-2: spectre infrarouge du marc de café.....	50
Figure III-3: Courbe de cinétique d'adsorption du phénol à une concentration de 100mg/L, avec activation ( $T_a=2min$ et $P=180W$ ) et sans activation. ....	51
Figure III-4: Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de temps à différentes concentrations ; $m(MC)=1g$ , temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w. ....	52
Figure III-5: Modèle pseudo premier ordre à différentes concentrations ; $m(MC)=1g$ , temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w. ....	53
Figure III-6: Modèle pseudo second ordre à différentes Concentrations du phénol.....	54
Figure III-7: Modèle de diffusion intra particule à différentes concentrations ; $m(MC)=1g$ , temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w. ....	55

<b>Figure III-8: Modèle d'Elovich à différentes concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w. ....</b>	<b>56</b>
<b>Figure III-9: Effet du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W). ....</b>	<b>57</b>
<b>Figure III-10: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).....</b>	<b>58</b>
<b>Figure III-11: Modèle de la cinétique du pseudo second ordre ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).....</b>	<b>59</b>
<b>Figure III-12: Modèle de diffusion intra particule ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W). ....</b>	<b>60</b>
<b>Figure III-13: Modèle d'Elovich ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W). ....</b>	<b>60</b>
<b>Figure III-14: Effet de la puissance d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min). ....</b>	<b>61</b>
<b>Figure III-15: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min). ....</b>	<b>62</b>
<b>Figure III-16: Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min). ....</b>	<b>63</b>
<b>Figure III-17: Modèle de la cinétique de la diffusion itra particule ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min). ....</b>	<b>64</b>
<b>Figure III-18: Modèle d'Elovich ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min). ....</b>	<b>65</b>
<b>Figure III-19: isothermes d'adsorption du phénol à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W). ....</b>	<b>68</b>
<b>Figure III-20: Modèle de Langmuir à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).....</b>	<b>69</b>
<b>Figure III-21: Modèle de Freundlich à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).....</b>	<b>70</b>
<b>Figure III-22: Isotherme d'adsorption du phénol à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....</b>	<b>71</b>

---

<b>Figure III- 23: Modèle de Langmuir à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....</b>	<b>72</b>
<b>Figure III- 24: Modèle de Freundlich à des temps d'activation de 1, 2, 3 min.....</b>	<b>73</b>
<b>Figure III-25: Évolution de la concentration du phénol et la croissance bactérienne à différents concentration de phénol 100, 300, 500 mg/l.....</b>	<b>78</b>
<b>Figure III-26: Évolution de la concentration du phénol et la croissance bactérienne à différentes masses de M.C (0, 5, 7,5 g) et à concentration constante du phénol 100 mg/l ....</b>	<b>79</b>
<b>Figure III-27: Évolution de la concentration du phénol et la croissance bactérienne à différentes concentration du phénol 100, 300, 500 mg/l et une masse de M.C (5g).....</b>	<b>80</b>
 <b>Annexes :</b>	
<b>Figure A- 1: Courbe d'étalonnage de phénol à 510 nm .....</b>	<b>89</b>
<b>Figure A- 2: Mécanisme de la réaction de coloration. ....</b>	<b>90</b>
<b>Figure A- 3: La courbe d'étalonnage de la croissance bactérienne.....</b>	<b>93</b>

## Liste des tableaux

### Chapitre I :

<b>Tableau I-1: Propriétés physico-chimiques du phénol .....</b>	<b>17</b>
--	-----------

### Chapitre III :

<b>Tableau III- 1: Caractéristiques du marc de café et du charbon actif.....</b>	<b>49</b>
<b>Tableau III- 2: paramètres obtenus selon le modèle pseudo premier ordre à différentes concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.....</b>	<b>53</b>
<b>Tableau III-3: paramètres obtenus selon le modèle deuxième ordre à différentes concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.....</b>	<b>54</b>
<b>Tableau III-4: les paramètres caractéristiques des cinétiques de diffusion intra particule à différentes concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation=2 min, puissance d'activation=180 w. ....</b>	<b>55</b>
<b>Tableau III- 5: les paramètres caractéristiques des cinétiques d'Elovich à différentes concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.....</b>	<b>57</b>
<b>Tableau III- 6: résultats des modèles de cinétique d'adsorption du phénol en fonction de la puissance et le temps d'activation.....</b>	<b>66</b>
<b>Tableau III- 7: résultats d'isotherme d'adsorption en fonction de la puissance et le temps d'activation.....</b>	<b>74</b>
<b>Tableau III- 8: les niveaux faibles et élevés pour les paramètres étudiés. ....</b>	<b>75</b>
<b>Tableau III- 9: Matrice du plan expérimental.....</b>	<b>75</b>
<b>Tableau III- 10: Paramètres statistiques résultat du modèle. ....</b>	<b>76</b>

### Annexes :

<b>Tableau A- 1: Composition du bouillon nutritif.....</b>	<b>93</b>
--	-----------

# **Introduction générale**

## Introduction générale

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) est devenue actuellement un problème crucial et grande inquiétude, puisque elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Le phénol est considéré comme un composé toxique, ce qui nécessite le développement d'une technologie efficace pour l'éliminer à partir des eaux.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution ont été développées au cours de ces dernières années. On peut en citer les procédés d'extraction liquide- liquide (**Jiang, 2003**), la séparation par membranes (**Sagehashi, 2007**), les réactions photo-catalytiques (**Chiou, 2008**), le traitement biologique (**Perrin, 1993**), les réactions d'oxydation (**Messari, et al., 2013**), l'adsorption...)

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour le transfert du phénol est devenue une méthode de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine agro-alimentaire avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en phénol. Parmi ces matériaux, le marc de café a fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. (**A.Namane, et al., 2005**)

Des quantités importantes du marc de café sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agro-alimentaires. De tels sous-produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets.

L'objectif de notre étude a pour but de préparer un adsorbant à partir de déchets agro-alimentaire afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination de phénol.

Ce travail est présenté sous forme de trois chapitres principaux :

Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique sur le phénol, le processus d'adsorption, la bio-adsorption et puis sur le plan d'expériences.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté la méthodologie expérimentale, ce chapitre est subdivisé en trois parties :



- La première partie, traite de la préparation et la caractérisation de marc de café utilisé.
- La seconde partie est consacrée à l'étude de l'élimination du phénol par adsorption sur le marc de café en batch.
- La troisième partie comporte une étude d'élimination du phénol par bio-adsorption, nous avons mis au point un nouveau procédé en couplant deux techniques : la biodégradation par la souche bactérienne *Pseudomonas aeruginosa* et l'adsorption.

Enfin le chapitre III présentera les différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

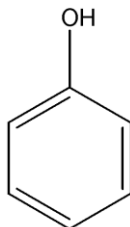
# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

## I.1. Généralités sur le phénol

### I.1.1. Définition

Le phénol est un composé organique aromatique (**Figure I-1**) de grand intérêt environnemental, son détermination a augmenté au cours des dernières années en raison de leur toxicité.



*Figure I-1: Structure de la molécule de phénol.*

Les propriétés physico-chimiques du phénol sont rassemblées dans le **Tableau I-1** :

*Tableau I-1 Propriétés physico-chimiques du phénol (Messikh, 2008)*

<b>Formule brute</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	94,11
<b>pKa</b>	9,99 à 20°C
<b>Point de fusion(C°)</b>	40,9
<b>Température d'ébullition (C°)</b>	181,8
<b>Solubilité</b>	A 25 °C, il est soluble dans l'eau (environ 80 g.L-1)
<b>Densité (D<sub>420</sub>) (g.cm-3)</b>	1,07
<b>Viscosité dynamique (mPa.s)</b>	3,44
<b>Densité de vapeur (air = 1)</b>	3 ,24
<b>Diamètre cinétique (A)</b>	5,23
<b>Seuil olfactif (mg/m<sup>3</sup>)</b>	0,18
<b>Limite d'explosivité</b>	1,3 - 9,5 % Vol

### I.1.2. Les méthodes de production du phénol

Industriellement le phénol est produit par plusieurs méthodes, mais seules deux d'entre elles sont mises en œuvre :

- 1) Une méthode appelée DOW consiste à oxyder le toluène et à former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante donnant le phénol. **(INERIS, 2005)**
- 2) La méthode de Hock et Lang en 1944 **(Perrin, 1993)** : est la principale méthode de production de phénol. Elle est exploitée depuis les années 50. Cette méthode consiste à oxyder le cumène ou l'isopropylbenzène par l'oxygène de l'air à une température comprise entre 90 et 130°C, sous une pression de 5 à 10 bars, en phase liquide et à un pH d'environ 9,5. Plus de 85% de phénol sont produit par cette méthode.

### **I.1.3. Les différentes voies d'utilisation du phénol**

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique. Est un intermédiaire important dans l'industrie chimique. Le phénol sert entre autre à la fabrication du bisphénol A, des résines de formaldéhyde de phénol, des capro-lactames, des alkylphénols, de l'acide salicylique, du nitrophénol et d'autres produits chimiques. **(INEOS, 2016; INERIS, 2005)**

### **I.1.4. Toxicologie du phénol**

Le phénol est une substance irritante et fortement corrosive, il est dangereux pour tous les organismes vivants.

A partir des données de toxicité, il est généralement possible de constater des niveaux d'exposition et des effets des produits, ainsi que les limites de concentrations sans effet pour aboutir à une prévision des risques de nuisances.

#### **I.1.4.1. Chez l'homme**

Le phénol est facilement adsorbé par ingestion, par inhalation ou à travers la peau, il est éliminé rapidement, essentiellement dans l'urine, sous forme de dérivé sulfoconjugué. **(INERIS, 2005)**

les principaux sites de métabolisation du phénol sont Le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale .

#### **a. Toxicologie aiguë (INRS, 2016)**

Les intoxications aiguës professionnelles sont rares et interviennent essentiellement par voie cutanée (produit répandu sur la peau), la surface exposée devient blanche, la douleur due à la brûlure ne se manifestant qu'avec retard en raison de l'action analgésique du produit. La faible volatilité du phénol limitant des risques d'inhalation de concentration importante. La gravité de l'intoxication cutanée est fonction du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration de la solution et de la susceptibilité individuelle du sujet.

Les symptômes apparaissent très rapidement (en 15 à 20 minutes) : maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière.

Les projections sur l'œil de phénol ou de solutions concentrées provoquent une irritation sévère qui peut aller jusqu'à la destruction de la cornée s'il n'y a pas de décontamination immédiate.

#### **b. Toxicité chronique**

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, ptyalisme, diarrhée, anorexie), nerveux (maux de tête, évanouissement, vertiges, troubles mentaux) et cutanés (érythèmes, eczémas avec parfois ochronose). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale. Certaines issues fatales ont été rapportées. **(INRS, 2016)**

#### **c. Effets cancérigènes**

##### **Classification**

- Classe D : substance non classifiable quant à sa cancérigénité pour l'homme **(EPA, 1990)**
- Groupe 3 : L'agent (ou le mélange) ne peut être classé pour sa cancérigénité pour l'homme. **(IARC, 1999)**
- Le phénol a été examiné par l'Union Européenne mais n'est pas classé cancérigène. **(Joce, 2004)**

#### **I.1.4.2. Chez l'animal**

Les études de toxicité réalisées chez les différents animaux montrent que des transformations histo-pathologiques du foie et du thymus, la réduction du nombre de certaines cellules du sang, la suppression de la réaction immunitaire et des effets sur le système nerveux. **(INERIS, 2005)**

Le phénol est mutagène in vitro pour les cellules de mammifère ; in vivo, il augmente légèrement le taux de micronoyaux dans les érythrocytes, à des doses toxiques uniquement. **(INRS, 2016)**

#### **I.1.4.3. Chez les Végétaux**

Le phénol est classé comme un inhibiteur de croissance des végétaux et même un perturbateur de la perméabilité passive **(Grady, 1985)**

### I.1.5. Méthodes de traitement des solutions phénolates

Comme le phénol est un produit toxique, il présente un réel problème pour les eaux polluées, car il est nocif pour les organismes et est un polluant très dangereux pour la santé humaine.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination du phénol, celles qui ont pour objectif la récupération d'une partie du phénol dissous, alors que d'autres visent la destruction du phénol.

Les différentes méthodes de traitement de phénol sont généralement classées selon deux groupes :

#### I.1.5.1. Les techniques destructives

Le but de ces techniques est de transformer les substances toxiques en d'autres produits ou les détruisent complètement.

##### a. Les réactions d'oxydation

Les processus d'oxydation avancée (POA), qui impliquent la formation de réactifs radicaux (particulièrement les radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour garantir l'efficacité du traitement. Ces radicaux ont un potentiel d'oxydation élevé, supérieur à celui des autres oxydants conventionnels comme l'ozone, l'eau oxygénée ou le chlore. (Messari, et al., 2013)

Dans le cas de dégradation du phénol on peut citer :

- **la réaction de Fenton-like** : le principe de cette réaction est d'utiliser un oxydant non toxique comme le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , qui est sous forme liquide et bon marché. (Matta, 2008)
- **la réaction photo-Fenton** : basée sur l'utilisation simultanée de l'eau oxygénée et des rayonnements UV ( $H_2O_2/UV$ ). (Kusic, 2006)
- **la réaction d'ozonation** : l'ozone est classé parmi les oxydants les plus forts de ( $E_0=2,07V$ ) et peut détruire tous les produits organiques mais dont l'inconvénient est que la réaction produit souvent des sous-produits dangereux et génère de grandes quantités de déchets solides, ce qui conduit à de forts coûts d'élimination ou à la mise au point de méthodes de régénération. (Chedeville, 2007; Venkatachalam, 2007; Zainudin, 2010)
- **l'oxydation électrochimique** : on distingue deux types d'oxydation électrochimiques : la conversion (pour la synthèse) et la combustion (pour le traitement des eaux résiduaires), ce

traitement par oxydation électrochimique est un procédé efficace et une solution alternative pour résoudre les problèmes de pollution des eaux. L'oxydation électrochimique contribue considérablement à l'industrie de la protection de l'environnement, particulièrement dans le traitement des effluents industriels contaminés par des produits organiques toxiques, réfractaires ou difficilement décomposés par des méthodes conventionnelles. (Messikh, 2008)

#### **b. Le traitement biologique :**

La purification des eaux polluées par voie biologique est une des méthodes alternatives les plus utilisées. Elle consiste à utiliser de la matière vivante telle que des microorganismes qui existent naturellement dans le milieu, des cellules animales et végétales. Cette technique comporte deux méthodes : La première consiste à dégrader les résidus organiques en milieu aérobie, en libérant du gaz carbonique. La deuxième, en milieu anaérobie conduit à une fermentation, libérant ainsi du gaz carbonique et du méthane. (Perrin, 1993)

Comme une partie de ce travail repose sur le traitement biologique de phénol (biodégradation) on va aborder cette technique en détail dans la partie 3 de ce chapitre.

#### **c. Les réactions photo-catalytiques :**

Le principal objectif de la photo-catalyse est d'éliminer les matières en suspension, les matières flottables, de traiter les espèces organiques biodégradables et de détruire tous organismes pathogènes.

La plupart des systèmes photo-catalytiques traitant les solutions phénolates utilisent du  $\text{TiO}_2$  commercial en poudre qui possède une surface spécifique relativement importante ( $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). (Chiou, 2008)

##### **I.1.5.2. Techniques non destructives**

Ces méthodes sont des techniques de séparation, utilisent un moyen d'extraction basé sur les propriétés chimique ou physique et permettent ainsi de séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange, on peut citer :

#### **a. Extraction liquide- liquide**

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation et de purification de plusieurs composés chimiques basée sur la séparation des composés en fonction de leur solubilité relative dans deux liquides non miscibles, généralement de l'eau et un solvant organique.

Elle joue un rôle important dans des secteurs industriels pour la récupération du phénol, Elle présente des avantages par rapport aux autres techniques : elle permet de traiter des eaux usées ayant une concentration en phénol supérieure à 3 g.L<sup>-1</sup>. Elle devient même rentable quand la concentration en phénol est supérieure à 10<sup>4</sup>mg.L<sup>-1</sup>. (**Jiang, 2003; Palma, 2007**)

### **b. La séparation par membranes**

Les procédés membranaires sont devenus de plus en plus présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égouts et des rejets. Son principe est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués de fluide à traiter, de fluide traité et d'une membrane. Ils sont classés en fonction du type de membranes (solide, liquide ou gazeuse) et de la nature de la force motrice. Les séparations par membrane présentent des avantages par rapport aux procédés classiques : le coût d'investissement est réduit, la consommation d'énergie est faible et les coûts d'installation sont réduits grâce à une conception modulaire et à un fonctionnement simplifié. (**Sagehashi, 2007**)

Les techniques membranaires utilisées pour le traitement des effluents contenant du phénol sont : La pervaporation et l'ultrafiltration.

### **c. L'adsorption**

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes.

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Comme ce travail repose essentiellement sur l'adsorption du phénol, nous verrons cette technique en détail dans la partie 2 de ce chapitre.

## **I.1.6. Comportement du phénol dans l'environnement (Ienntech BV, 1998-2016)**

### **• 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.



- **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.

- **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).

- **Dégradation, produits de décomposition**

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 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.

### **I.1.7. Normes de rejets de phénol**

#### **Normes sur les eaux potables**

L'organisation mondiale de la santé (OMS) a limité la concentration du phénol dans l'eau potable à 0,001 mg/l (**Barrios-Martinez, 2006**), alors que l'Union Européenne (UE) impose une concentration totale du phénol inférieure à 0,0005 mg/l dans l'eau potable. (**Jiang, 2003**), alors que dans les eaux de rejets usés et industriels, elle est de 1mg/l. (**Salumu, 2010**)

**En Algérie** ; d'après l'arrêté algérien publié dans le journal officiel de la République N° du 23 Safar 1434 correspondant au 6 janvier 2013 fixant les valeurs limites maximales et les données particulières relatives aux rejets d'effluents, de déversements ou de dépôts de matières de toute nature ne présentant pas de risques de toxicité ou de nuisance dans le domaine public hydraulique. La concentration en phénols, doit être inférieure ou égale à 0,3 mg.L<sup>-1</sup>. (**Arrêté, 2013**) à titre de comparaison en France, elle est 0,02mgL<sup>-1</sup> (**le Journal Officiel de la République Française, 1998**).

## **I.2. L'adsorption**

### **I.2.1. Définition**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

La technologie de séparation par adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiées, par exemple), les traitements de l'air des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc. **(Krou, 2010)**

### **I.2.2. Les différents types d'adsorption**

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

#### **I.2.2.1. Adsorption physique**

La liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat est due principalement aux liaisons de VAN DER WAALS, qui prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaires entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles. **(O.Ben belkacem, 1999)**

#### **I.2.2.2. Adsorption chimique**

Appelée également chimisorption. Elle est due principalement à des forces chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces forces sont plus grandes que les forces de VAN DER WAALS. Le phénomène est généralement irréversible. Donc, la désorption est plus difficile. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques **(A.Mekarzia, 2000)**.

L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption. L'adsorption chimique est un phénomène qui dépend de l'affinité particulière entre un adsorbat et un adsorbant. Sa chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mole. **(O.Ben belkacem, 1999; Degremont, 2005)**

### I.2.3. Les différents types d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m<sup>2</sup>/g, atteignant même quelques milliers de m<sup>2</sup> /g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires).

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants à faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles. Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des déchets agro-alimentaires ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

Plusieurs chercheurs ont étudiés l'utilisation de ces déchets agro-alimentaires dans le domaine d'adsorption ; soit sous forme naturelle ou comme source de fabrication de charbon actif tels que : Pulpe de pomme. (**Elena, et al., (2002)**); noyaux des dattes (**Merzougui, et al., 2008; Hameed, et al., 2009; Bouchelta, et al., 2008**) ; noyaux d'olives (**El-Sheikh, et al., 2004; demiral, et al., 2011**) ; le marc de café (**A.Namane, et al., 2005; A. Reffasa, et al., 2009**) ; les noyaux de pêche (**Girgis, et al., 2007**) ; les grains de raisins (**Ozc, et al., 2009**) ; biomasse des plantes (**Gerçel, et al., 2007**) ; les noyaux d'abricot (**Soleimani, et al., 2008**) ; les résidus de thé (**Gurses, et al., 2006**)

#### I.2.3.1. Le marc de café

Le marc de café est composé de beaucoup d'éléments d'intérêts dont la valorisation permet l'obtention de différents produits. En effet, les productions de biocarburant, de compost, de biomatériaux et de charbon actif sont des voies de valorisation possibles parmi tant d'autres. Ainsi, la récupération et la valorisation du marc de café présentent des avantages environnementaux et socio-économiques non négligeables, tels que, par exemple, la diminution sur les ressources naturelles, la création d'emploi et le développement de marché. (**Francky Carassou, 2015**)

En 2008, selon "l'organisation internationale de café " La production mondiale de café s'élevait à 7,386 millions de tonnes par an, il représente le premier marché mondial dans le domaine de l'alimentaire et le deuxième produit commercé dans le monde après le pétrole.

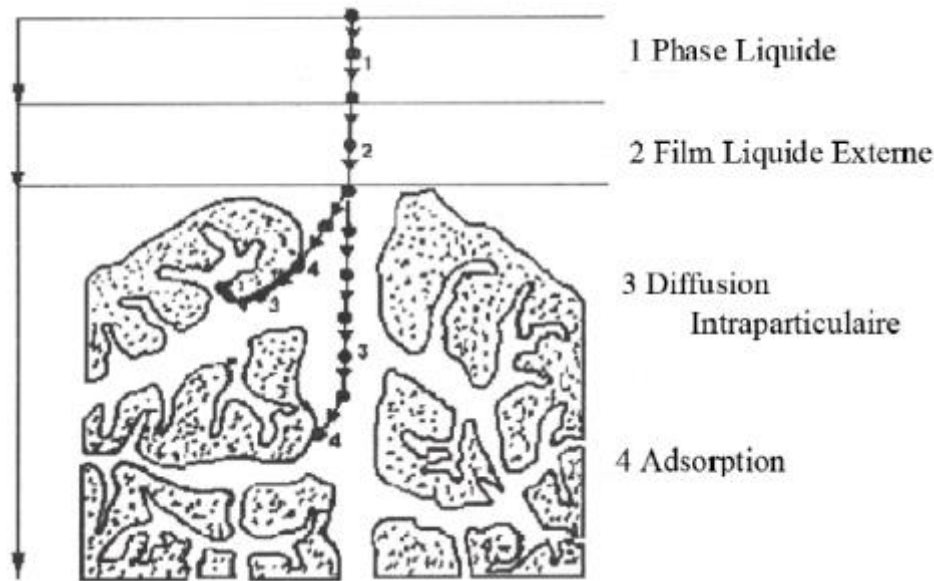
En Algérie et d'après l'ONS (office national des statistiques) 126 224 tonnes ont été consommé en 2009. Selon les chiffres de l'organisation mondiale du commerce, l'Algérie serait classée à la 21e position par rapport à l'Europe et l'Afrique du nord. L'algérien consomme 3 kilogrammes de café par an. La plupart de ses résidus restent non utilisées, étant déchargées dans l'environnement.

Le marc de café peut être transformé en charbon actif. Le charbon actif ainsi produit possède une performance comparable ou meilleure que les charbons actifs commercialisés sur le marché actuel. (Vega.R.C., et al., 2015)

#### **I.2.4. Processus de transport dans les adsorbants**

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère sur quatre étapes (**Figure I-2**) : (**Lian-Ming Sun, 2003**)

- **Etape 1 :** Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- **Etape 2 :** Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- **Etape3 :** Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- **Etape 4 :** Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



*Figure I-2: Schéma du mécanisme de transport en adsorption*

### **I.2.5. Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption**

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres qui sont :

#### **I.2.5.1. Surface spécifique**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption, plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbable est importante. (F.Edeline, 1998)

#### **I.1.5.2. Le pH**

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée. (F.Edeline, 1998)

#### **I.2.5.3. La température**

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température. La vitesse d'adsorption est une fonction de la température du type Arrhenius. (F.Edeline, 1998)

#### **I.2.5.4. La nature de l'adsorbant (Boukrah, 2008)**

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, ces dernières sont les plus importantes.

- **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

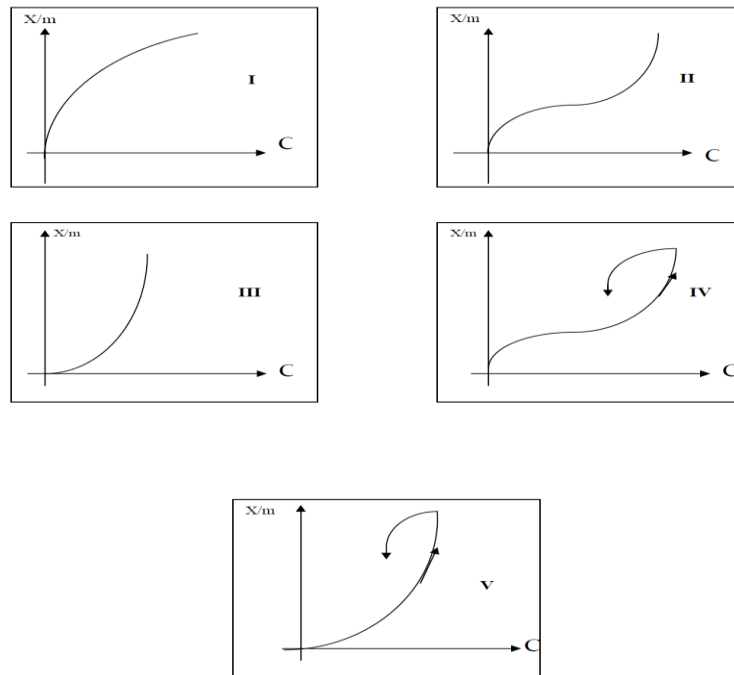
#### **I.2.5.5. La nature de l'adsorbat :**

Pour une bonne adsorption il faut d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de Substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue. (Bougdah, 2007)

#### **I.2.6. Isotherme d'adsorption**

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des **isothermes d'adsorption** déterminées à une température donnée. (Lian-Ming Sun, 2003)

Dès 1940, BRUNAUER, EMMET & TELLER ont proposé cinq types d'isothermes : (Slasli, 2002)



**Figure I-3: Les différents types d'isothermes d'adsorption de I à V.**

Les isothermes de type I sont en général rencontrées dans l'adsorption en phase gazeuse et sont typiques d'une adsorption monocouche, avec saturation lorsque la couche est totalement remplie. Les isothermes de type II, sont représentatives d'adsorbants dont la structure poreuse est plus dispersée. La condensation dans les pores (condensation capillaire) intervient avant saturation de l'adsorbant, ceci s'explique par une adsorption multicouche. Une variation de ce type d'isotherme est le type III, qui correspond à une adsorption moins énergétique. On rencontre des isothermes de type IV et V lorsqu'il existe une forte interaction moléculaire.

### I.2.7. Les modèles d'adsorption

Différents modèles ont été proposés pour décrire ces isothermes d'adsorption expérimentales. (Lynch, 2001), les plus connus sont ceux de Langmuir et Freundlich. Les deux modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches.

On cherche à établir une relation entre la phase liquide et la phase solide

La masse adsorbée sera égale :

$$X = (C_0 - C_e)V \quad (\text{Équation 1})$$

X : la masse d'impureté adsorbée (mg)

C<sub>0</sub> : concentration initiale en adsorbat dans la solution (mg/l)

C<sub>e</sub> : concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/l)

V : volume de solution (litres)

La capacité adsorbée sera égale :

$$Q_e = \frac{X}{m} \quad (\text{Équation 2})$$

Q<sub>e</sub> : la capacité adsorbée à l'équilibre.

m : la masse de l'adsorbant

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de Q<sub>e</sub> en fonction de C<sub>e</sub>, m étant la masse d'adsorbant utilisé.

### I.2.7.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de LANGMUIR a été proposée en 1916. Son équation est donnée par la relation suivante (**Langmuir, et al., 1916**):

$$Q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Équation 3})$$

Q<sub>max</sub> : la capacité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche (mg/g).

K<sub>L</sub> : le coefficient de Langmuir caractéristique du couple adsorbat-adsorbant

C<sub>e</sub> : concentration à l'équilibre (mg/l).

Q<sub>e</sub> : la capacité adsorbée a l'équilibre

En inversant l'équation (2) on trouve que :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K_L C_e} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (\text{Équation 4})$$

L'équation (3) est celle d'une droite d'ordonnée 1/Q<sub>e</sub> et d'abscisse 1/C<sub>e</sub>

### I.2.7.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1906 et sur l'équation empirique suivante (**Freundlich.H, et al., 1906**):



$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (\text{Équation 5})$$

Où Avec  $K_F$  et  $n_F$  sont des coefficients caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant.

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit

$$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e) \quad (\text{Équation 6})$$

Cette dernière équation (6) est celle d'une droite (ordonnée :  $\ln(Q_e)$  ; abscisse :  $\ln C_e$ ) on obtient donc une droite sur papier logarithmique.

## I.2.8. La cinétique d'adsorption

### I.2.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Dans le cas d'une réaction d'ordre pseudo 1, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à  $(Q_e - Q_t)$  donc on peut écrire la relation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Équation 7})$$

Avec :

$K_1$  : la constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (l/min)

$Q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

$Q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation (10) pour les conditions aux limites ( $Q_t=0$  à  $t=0$  ;  $Q_t=Q_t$  à  $t=t$  ; devient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{Équation 8})$$

### I.2.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo –deuxième -ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante : (Y.S.HO, et al., 1998)

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t) \quad (\text{Équation 9})$$

Avec :

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième –ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

$Q_t$  : la capacité d'adsorption a l'instant t (mg/g)

$Q_e$  : la capacité d'adsorption a l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation (12) pour les conditions aux limites ( $Q_t=0$  à  $t=0$  ;  $Q_t=Q_t$  à  $t=t$  ; devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{Équation 10})$$

### I.2.8.3. Modèle de la diffusion intra particule

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris. (**Weber, et al., 1980**) Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale.

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_{int} t^{0,5} + L_i \quad (\text{Équation 11})$$

Avec :

$K_{int}$  : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ )

$Q_t$  : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

$L_i$  : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

### I.2.8.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat – adsorbant. (**Y.Elovich, et al., 1962**)

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha e^{-\beta Q_t} \quad (\text{Équation 12})$$

Avec :

$\alpha$  : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

$\beta$  : Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

En simplifiant l'équation d'Elovich : dans les conditions initiales :  $\alpha\beta \gg t$ ,  $Q_t=0$  à  $t=0$  et  $t \ll Q_t = Q_t$  à  $t=t$ , l'équation s'écrit comme suit :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Équation 13})$$

### I.3. La bio-adsorption des composés organiques

#### I.3.1. La biodégradation

La biodégradation est l'ensemble des mécanismes de transformation d'un contaminant en différents sous-produits par l'action des microorganismes. Ce phénomène peut s'effectuer n'importe quel milieu (sol, eau) ainsi que dans différentes phases du polluant (liquide, solide, gazeuse). (Lecomete.P, 1995)

##### I.3.1.1. Biodégradation aérobie du phénol

La signification de la biodégradation aérobie d'une substance organique est le degré de modification physique et chimique que subit cette matière organique par les microorganismes. La (Figure I-4) illustre les processus de biodégradation d'une substance organique en condition aérobie. (Zhanpeng, et al., 2002)

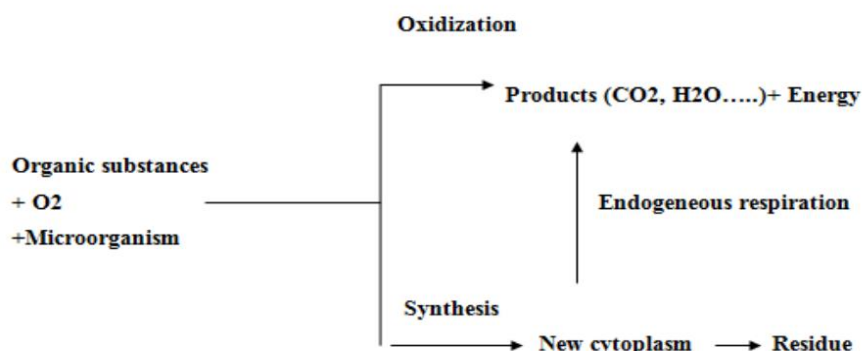


Figure I-4: Dégradation aérobie de la matière organique en aérobie (Zhanpeng, et al., 2002)

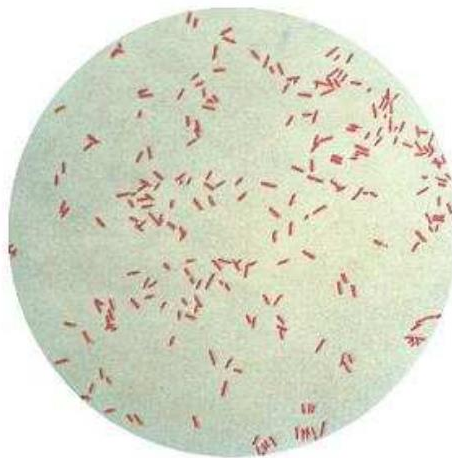
Généralement les bactéries aérobies, sont les micro-organismes capables de dégrader le phénol grâce aux enzymes qu'elles peuvent sécréter pour métaboliser ce composé, Ainsi des souches bactériennes pures reconnues capables d'éliminer le phénol : *Pseudomonas putida* (Puhhaka J.A, 1992) ; *Pseudomonas aeruginosa* (Namane, 2006) ; *Nocardiasp.* (B.E.Rittmann, et al., 1998) ; *Bacillus stearothermophilus* (Pelmont J, 1993) ; *Candida sp.* (J.Dolfing, et al., 1986) ; *Fusariumsp.* (J.A.Manem, et al., 1992).

La dégradation aérobie du phénol par des micro-organismes est principalement basée sur l'*ortho*- et la *méta*-oxydation. Au cours de la première étape de la dégradation du phénol, l'oxygène moléculaire est utilisé par l'enzyme hydroxylase du phénol pour ajouter un deuxième groupe hydroxyle dans la position *ortho*- à celle déjà présente pour produire du catéchol qui peut ensuite être dégradé soit par l'*ortho*- ou la *meta*-oxydation. (Barrios-Martinez.A, et al., 2006)

Cette partie est une description du phénomène de la biodégradation de phénol par la souche bactérienne *Pseudomonas aeruginosa* dans le cas particulier d'un ajout d'adsorbant (marc de café).

### I.3.1.2. Généralités sur la *Pseudomonas aeruginosa*

*P. aeruginosa*, autrement connue sous le nom de bacille pyocyanique, est une bactérie versatile et ubiquitaire dans l'environnement. Est un bacille à Gram négatif, aérobie strict, oxydase positif, lactose négatif. Morphologiquement cette bactérie est un germe non sporulé, en forme de bâtonnet de 0,5 à 0,8  $\mu\text{m}$  de diamètre et d'une longueur de 1,5 à 3  $\mu\text{m}$ . pratiquement toutes les souches sont mobiles grâce à un flagelle polaire unique. (Emilie yétérain, 2010)



**Figure I-5: Aspects microscopique de *Pseudomonas aeruginosa* (354×300)  
(Pr.A.Philippon, et al., 2005)**

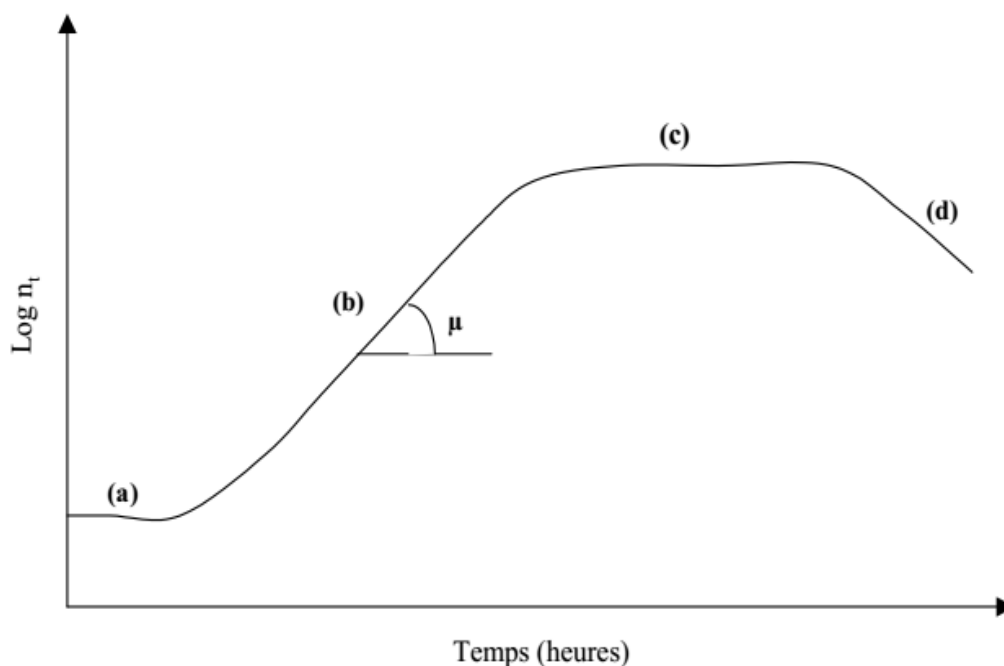
*P. aeruginosa* requiert des nutriments très simples et des besoins nutritionnels minimums. Sa température optimale de croissance est de 37 °C. Cependant, la bactérie est capable de pousser jusqu'à une température de 42 °C. Mais supporte de moindres variations de pH (6.5 - 7.5, l'optimum étant 7.2). (C.Lilet, et al., 1983)

### I.3.1.3. La croissance bactérienne

#### a. Description de la cinétique de croissance microbienne

En milieu liquide, la plus part des bactéries y compris *Pseudomonas aeruginosa* ont une croissance homogène dans le bouillon de culture.

La mesure de la croissance bactérienne peut être effectuée selon plusieurs critères : la turbidimétrie (mesure d'une absorbance), le poids sec, le dénombrement des bactéries viables cultivables, le dénombrement de bactéries totales.



**Figure I-6: Courbe de croissance d'une culture bactérienne et ses différentes phases (Cunin.R, 1993)**

Classiquement, la croissance comporte quatre phases principales (a) la phase de latence pendant laquelle les bactéries s'adaptent à un état frais ; (b) la phase exponentielle où le taux de croissance caractéristique d'une souche et d'un milieu dans les conditions de culture est donné par la pente de la courbe ; (c) la phase stationnaire qui reflète souvent un équilibre entre la multiplication et la mort des cellules; (d) la lyse ou phase de mort cellulaire (Cunin.R, 1993)

### b. Paramètres de la croissance

- **Le temps de génération G** : C'est l'intervalle de temps qui a lieu entre deux divisions successives ou celui nécessaire au doublement de la population, autrement dit si nous partons d'une cellule bactérienne unique, son accroissement se fait selon une progression géométrique :  $1C \rightarrow 2C \rightarrow 4C \rightarrow 8C \rightarrow 16C$
- **Taux de croissance  $\mu$**  : c'est le nombre de divisions par unité de temps,  $\mu = n/t$ , n=nombre de division, t=temps,  $\mu = 1/G$ .

#### I.3.1.4. Modélisation de la courbe de croissance

##### a. Le modèle de Monod

Le modèle de croissance de Monod (1942) donne une relation entre le taux de croissance  $\mu$  d'une population de micro-organismes et la concentration S en substrat limitant :

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \quad (\text{Équation 14})$$

$\mu$  = taux de croissance

$\mu_{max}$  = taux de croissance maximal

$K_S$  = constant de demis saturation

S = concentration en substrat

##### b. Le modèle d'Haldane

Le modèle d'Haldane a été initialement proposé en 1968 pour l'inhibition de substrat. Selon ce modèle, le taux de croissance peut être représenté par :

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_S + S + \left(\frac{S^2}{K_i}\right)} \quad (\text{Équation 15})$$

$\mu$  = taux de croissance

$\mu_{max}$  = taux de croissance maximal

S = concentration en substrat

$K_S$  = constant de demis saturation

$K_i$  = constant d'inhibition

### I.3.2. Couplage adsorption-biodégradation (la bio-adsorption)

C'est une technique de traitement basée sur la combinaison d'une adsorption et d'une biodégradation.

De nombreux auteurs ont montré qu'un procédé couplant adsorption et biodégradation, tel que le BAC (Biological Activated Carbon), était plus efficace en termes de rendement d'élimination que l'adsorption ou la biodégradation seules. Ce fait a été attribué à la synergie qui existait entre ces deux mécanismes. (Lesage, 2009)

#### I.3.2.1. Mécanisme de la bio-adsorption

Le principe de la bio-adsorption est l'immobilisation de la souche bactérienne sur un support adsorbant. Dans ce cas, l'élimination d'un composé est la contribution de plusieurs processus qui agissent en simultanée : adsorption sur le support et minéralisation par la biomasse active. (Tian.J.-y, et al., 2009; Walker.G.M, et al., 1999)

Trois étapes sont habituellement décrites pour la fixation des bactéries à la surface d'un support immergé : (Laat.J, 1985)

- **1ère étape** : adsorption physique des bactéries sur le support. Cette étape est relativement rapide, réversible et fait intervenir des forces de Van des Waals, de London, des interactions électrostatiques et stériques. L'adsorption des bactéries est un phénomène physique et peut être décrit par des isothermes d'adsorption.
- **2ème étape** : la fixation irréversible de bactéries obtenue, en particulier, à l'aide des polysaccharides sécrétés et adsorbés. Cette étape est relativement lente car elle nécessite une biosynthèse des polysaccharides à partir des substances nutritives. Ces exopolymères qui forment un réseau fibreux autour de la cellule bactérienne permettent aux bactéries de se fixer solidement à des supports solides et représentent une zone d'adsorption et d'échange pour la rétention de matières nutritives minérales et organiques.
- **3ème étape** : la colonisation du support par croissance bactérienne et l'installation d'une microfaune plus variée.

## I.4. Plan d'expériences et modélisation mathématique

### I.4.1. Introduction

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. (Jacques, 2001) Ils sont applicables à de nombreuses 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,  $x_i$ . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :  $y=f(x_i)$ .

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. (George.E.P, et al., 2005)

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

Dans cette partie, on va établir un plan d'expérience pour notre étude afin de trouver un modèle mathématique convenable, qui permet d'estimer le taux d'élimination de phénol en fonction de trois paramètres clés : la concentration initiale de phénol, la puissance d'activation et le temps d'activation.

Pour notre étude, on a choisi *la méthode du plan factoriel complet*, car cette méthode est la plus fiable, la plus simple et la plus utilisée pour les études industrielles.

### I.4.2. Notion et intérêt d'un plan d'expérience

On nomme plan d'expériences la suite ordonnée d'essais d'une expérimentation, chacune permettant d'acquérir de nouvelles connaissances en contrôlant un ou plusieurs paramètres d'entrée pour obtenir des résultats validant un modèle à bon marché ( nombre d'essai le plus faible possible, par exemple).

L'utilisation des plans d'expériences vise aux buts suivants :

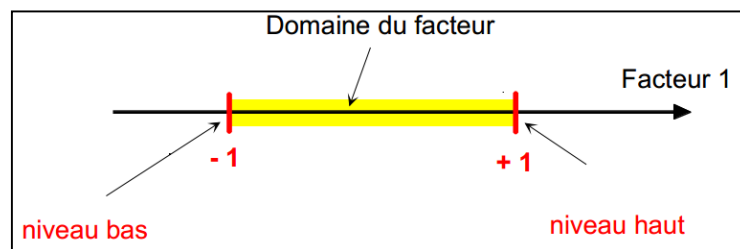
- Détermination des facteurs clés sans la conception d'un nouveau produit ou un nouveau procédé.
- Optimisation des réglages d'un procédé industriel ou un appareil de mesure.
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé.



Les plans d'expériences s'inscrivent donc dans une démarche générale d'amélioration de la qualité.

#### I.4.3. Notion d'espace expérimental ou domaine d'étude

Un expérimentateur qui lance une étude 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. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot *facteur*. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure I-7)



*Figure I-7 : le domaine des facteurs*

La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée *niveau*. Lorsqu'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.

On utilise souvent des variables codées ou centrées réduites. L'utilisation des variables centrées réduites présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus. Remplacer les variables naturelles par les variables codées va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre eux l'effet des facteurs. Le niveau bas est ainsi codé - 1 alors que le niveau haut est codé + 1.

#### I.4.4. Méthode de plan factoriel complet

Parmi les différents plans expérimentaux, les plans factoriels sont courants car ils sont les plus simples à mettre en œuvre et ils permettent de mettre en évidence très rapidement l'existence d'interaction entre les facteurs.

Un plan factoriel complet est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude auront été réalisées : c'est le nombre maximal d'essais pour un plan d'expériences factoriel. Le nombre d'essais  $N$  se calcule d'après la formule suivante :  $N = 2^k$  où  $k$  est le nombre de facteurs. (Jacques, 2001)

### I.4.5. Etapes de constituent d'un plan factoriel complet

#### I.4.5.1. Détermination de la réponse et des facteurs d'étude

L'étude doit avant tout avoir un but précis : minimiser un coût de fabrication, chercher les paramètres influents ...etc.

Une difficulté importante est la détermination du domaine d'étude. Le domaine de variation des facteurs doit permettre de couvrir le domaine réel d'utilisation des facteurs... mais pas plus. Il est ainsi inutile d'avoir des informations pour une substance à une concentration qu'elle n'est pas autorisée à atteindre à cause de contraintes environnementales.

Ainsi le domaine ne doit pas être trop large, mais à l'inverse pas trop étroit si on cherche à déterminer une influence possible. Dans ce dernier cas des limites trop étroites risquent de "noyer" une influence dans le "bruit" de l'erreur aléatoire due aux incertitudes de mesure.

#### I.4.5.2. Modèle mathématique

Les plans d'expériences dits factoriels utilisent tous le modèle mathématique suivant qui relie la réponse  $y$  aux facteurs  $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ . Ce modèle théorique est postulé a priori. Il s'agit d'un modèle polynomial.

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n + \sum_{i,j=1}^n \underset{i \neq j}{a_{ij}} \cdot X_iX_j + \sum_{i,j,k=1}^n \underset{i \neq j \neq k}{a_{ijk}} \cdot X_iX_jX_k \quad (\text{Équation 16})$$

Où  $a_0, a_1 \dots$  sont les coefficients du polynôme.

Les termes produits de type par exemple  $a_{ij} \cdot X_iX_j$  correspondent aux interactions.

#### I.4.5.3. Choix des expériences à réaliser et matrice des effets

La méthode des plans d'expérience peut être sommairement comparée à la méthodologie traditionnelle dite de "variation facteur par facteur".

Pour le plan factoriel complet, La matrice des essais à réaliser pour obtenir le plan d'expériences optimal se déduit en fait des critères permettant d'obtenir les coefficients avec le maximum de précision. Le système d'équations à résoudre doit présenter des coefficients devant les inconnues (qui sont les coefficients du modèle à déterminer) pouvant se mettre sous la forme d'une matrice nommée *matrice des effets*. Par exemple pour le plan  $2^2$  la matrice des effets s'écrira sous la forme :

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Ce type de matrice est dit matrice de *Hadamard*.

#### I.4.5.4. Calcul des coefficients du modèle

Dans un plan factoriel complet ou fractionnaire de N essais, tous les coefficients  $a_i$  sont des valeurs de variables aléatoires, et ils se calculent par une formule du type :

$$a_i = \frac{\sum_{j=1}^N \pm Y_j}{N} \quad (\text{Équation 17})$$

Une autre méthode plus simple est d'utiliser la matrice de Hadamard et un logiciel de calcul comme **JMP8** par exemple.

#### I.4.6. Tests de significativité des effets et validation du modèle

##### I.4.6.1. Qualité d'ajustement des résultats

La qualité des résultats est évaluée à partir du coefficient de détermination et le coefficient de détermination ajustée.

- **Coefficient de détermination  $R^2$**

Le coefficient de détermination  $R^2$  qui varie entre 0 et 1, mesure la proportion de variation totale de Y autour de la moyenne expliquée par la régression, c'est-à-dire prise en compte par le modèle. Plus  $R^2$  se rapproche de la valeur 1, meilleure est l'adéquation du modèle aux données. Un  $R^2$  faible signifie que le modèle a un faible pouvoir explicatif, (**confais, et al., 2005**)

Ce coefficient est donné par la relation suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{Équation 18})$$

Avec :  $y_i$  les valeurs de mesures,  $\hat{y}$  les valeurs prédites et  $\bar{y}$  la valeur moyennes des mesures.

- **Coefficient de détermination  $R^2$  ajusté**

Le  $R_2$  ajusté (utilisé en régression multiple) tient compte du nombre de paramètres du modèle. Il est donné par l'expression suivante :

$$R_{ajusté}^2 = 1 - \frac{((n-1)(1-R^2))}{(n-p)} \quad (\text{Équation 19})$$

Avec :  $n$  : le nombre d'expériences réalisées.

$p$  : le nombre des coefficients du modèle.

#### I.4.6.2. Test de significativité des effets (Test de Student)

L'outil fondamental de ces tests de significativité est l'estimation de la variance des résidus du modèle linéaire qui n'est utilisable que s'il y a moins de coefficients ( $p$ ) que le nombre d'expériences réalisées ( $n$ ).

L'analyse de la variance permet alors de tester l'influence des facteurs sur la réponse  $Y$ , qui est donnée par :

$$S^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n e_i^2 \quad (\text{Équation 20})$$

Avec :  $n$  : le nombre d'expériences réalisées.

$p$  : le nombre des coefficients du modèle.

$e_i$  : les résidus.

Dans ces conditions, on peut montrer que tous les effets ont la même variance donnée par :

$$S_i^2 = \frac{S^2}{n} \quad (\text{Équation 21})$$

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.

Le coefficient de Student est calculé par la relation suivante :

$$t_i = \frac{|a_i|}{S_i}, \quad i = \overline{1, n} \quad (\text{Équation 22})$$

Avec :  $t_i$  est le coefficient de Student calculé,  $t_c$  est le coefficient de Student critique et  $S_i$  la variance et  $i$  varie de 1 à  $n$ .

La valeur de  $t_c$  est déterminé par une lecture sur la table de Student à  $(n - p)$  degrés de liberté et avec un *seuil de confiance* = 95%.

L'intervalle de confiance de tout coefficient est alors :

$$a_i \pm t_{crit} * \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (\text{Équation 23})$$

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), et à (n-1) degrés de liberté dans le cas des mesures au centre. On choisit un risque de première espèce (le plus souvent 5% ou 1%). à partir de la table de *Student* on détermine la valeur de  $t_{crit}$  qu'on compare avec  $t_i$

#### I.4.6.3. Analyse de la variance et validation du modèle (*Test de Fisher*)

L'analyse de la variance consiste à comparer à l'aide d'un test de Fisher (F), la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression (donc au modèle), avec la somme des carrés des résidus. (**Jacques, 2001; M.Pillet, 2001**)

On notera,  $Y_i$  les réponses observées lors de la réalisation des expériences et  $Y_{iest}$  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 variance due à la liaison moyenne :*

$$SCEL = \sum (Y_i^{est} - Y_{moy})^2 \quad (\text{Équation 24})$$

- *La variance résiduelle :*

$$SCER = \sum (Y_i - Y_i^{est})^2 \quad (\text{Équation 25})$$

- *La variance totale :*

$$STCE = SCEL + SCER \quad (\text{Équation 26})$$

On peut réaliser tous les calculs avec un tableur, mais cela nécessite de la programmation et du temps. Il est donc préférable d'utiliser un logiciel adapté **JMP8** qui effectue non seulement le calcul des coefficients mais aussi tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique.

# **Chapitre II**

## **Méthodologie expérimentale**

## **II.1. Caractérisation du marc de café activé (voir annexe 2)**

### **II.1.1. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge :**

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus efficaces pour déterminer les fonctions de surfaces des solides. En effet, le rayonnement infrarouge excite les atomes, lesquels subissent des vibrations selon divers modes qui sont : déformation, élongation symétriques ou non symétriques. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis à travers l'échantillon suffit pour déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

## **II.2. Etude de l'adsorption du phénol en batch :**

### **II.2.1. Préparation de l'adsorbant :**

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de l'adsorbant à partir de déchets agro-alimentaires (le marc de café) afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment dans l'élimination du phénol.

La préparation du marc de café comporte 3 étapes qui sont : le tamisage, la purification, l'activation.

#### **II.2.1.1. Tamisage :**

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen de tamis dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 1,5 ; 1 et 0,8 mm. Seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 1 mm ont été considérés pour les essais d'adsorption.

#### **II.2.1.2. Purification :**

Le marc de café a été bouilli à une température de 100 °C dans un bicher de 1 L sur une plaque chauffante pendant 1h avec de l'eau distillée, puis lavé plusieurs fois toujours avec de l'eau distillé jusqu'à la disparition de la couleur et l'obtention d'une eau de rinçage claire. Ensuite Le marc de café a été séché pendant 24 heures à une température de 105°C dans une étuve avant de subir une activation.

#### **II.2.1.3. L'activation :**

Le marc de café a été activé dans un four à micro-ondes à des temps d'activations différents, soit 1, 2 et 3 minutes et même à des puissances différentes soit, 180, 300 et 450 W.

### II.2.2. La courbe d'étalonnage du phénol

A partir d'une solution mère de phénol de 1 mg/l, nous avons préparé les solutions standards de concentrations 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 et 1mg/l .Ces solutions sont dosées par la méthode de la 4-aminoantipyrine, Par la suite analysées à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 510 nm.

Nous établissons ainsi, la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO en fonction de la concentration initiale (**Voir annexe 1**).

### II.2.3. Préparation des solutions de phénol

Une solution mère du phénol de concentration molaire de 1000 mg/L. a été préparée en faisant dissoudre une masse de 1g de phénol dans 1L d'eau distillée. Les solutions aqueuses diluées, préparés par dilution à partir de la solution mère ont des concentrations de 50, 100, 150, 200, 250 mg/l.

### II.2.4. Dosage de phénol (méthode de la 4-aminoantipyrine)

La teneur de phénol dissous dans un échantillon d'eau a été évaluée par la méthode colorimétrique avec l'amino-4-antipyrine (**Voir annexe 1**).

### II.2.5. Etude de la cinétique et d'isothermes d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sont effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution du phénol restant en solution. La manipulation s'achève lorsqu'un équilibre est atteint. Celui-ci correspond à une concentration constante du phénol en solution.

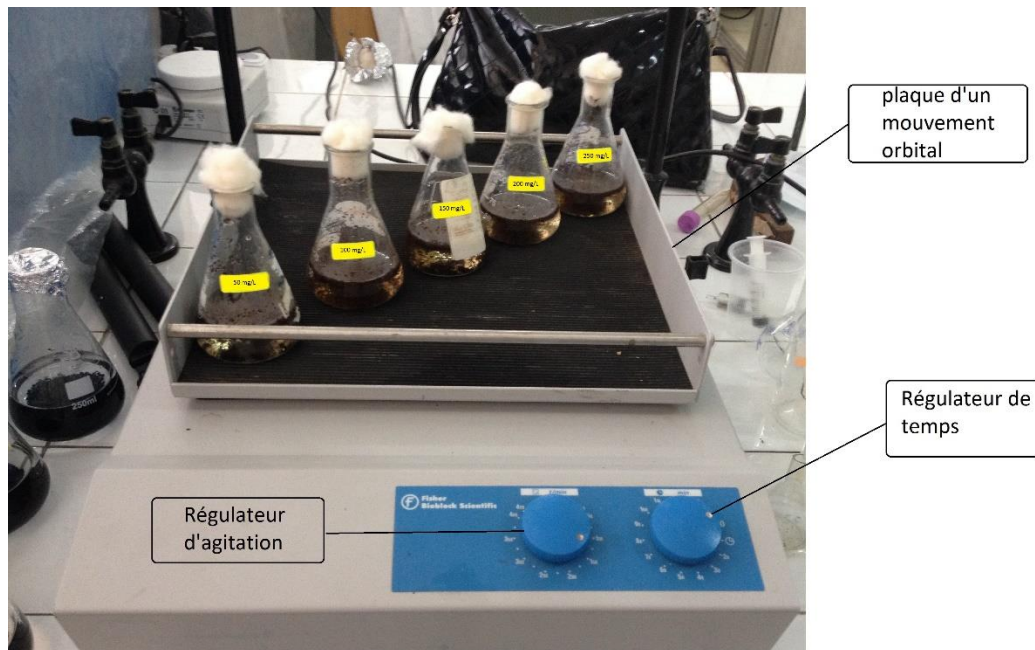
L'isotherme d'adsorption est la relation entre la quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). En général, la concentration du phénol retenue par l'adsorbant, est calculée par la différence entre la concentration initiale du phénol  $C_0$  et la concentration finale du phénol  $C_e$ .

La méthode retenue par nous consiste à maintenir la masse de l'adsorbant (le marc de café) constante et faire varier la concentration initiale de phénol.

Les isothermes et les cinétiques d'adsorption ont été déterminées en utilisant le dispositif montré à la (**Figure II-2**). Ce système permet de réaliser plusieurs essais en même temps. Il comprend un Agitateur (fisher bioblock scientific) on fixe des erlenmeyers identiques (100 ml) avec des rapports variables phénol/adsorbant à température ambiante. L'ensemble est mis sous



agitation à une vitesse de 150 tr/min permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Le mélange est ensuite filtré puis analysé. Il est à noter qu'au cours de cette étude, nous avons fait varier la concentration initiale de phénol de 50 à 250 mg/L à un volume de 50 ml et une masse d'adsorbant donnée (1 g).



*Figure II- 1: Dispositif expérimental de l'adsorption en batch*

### II.3. Etude du couplage adsorption-biodégradation du phénol

L'objectif de cette partie est d'étudier la biodégradation et la bio-adsorption de phénol dans un système contenant simultanément la biomasse et la phase adsorbante (marc de café).

Dans ce cas, l'objectif est de déterminer :

- La modification de la dégradation liée à la présence de matière organique et de biomasse.
- Les cinétiques de biodégradation.

### II.3.1. Mode opératoire

#### a. Préparation de la pré-culture

A partir d'un tube incliné contenant des colonies pures de *Pseudomonas aeruginosa*, on prélève aseptiquement des colonies et on ensemence dans un tube contenant 10 ml de bouillon nutritif (**voir annexe 3**), on incube à 37 °C pendant 24 h le cas échéant utiliser le bouillon peptoné.

#### b. La mise en culture

A partir de tube incubé et après la formation d'un trouble bactérien dans le milieu qui indique une croissance bactérienne prête pour l'ensemencement du milieu de culture en raison de 1%.

Les cultures liquides sont préparées dans des erlenmeyers de 2L contenant 1000ml d'une solution des sels minéraux (Milieu minéral) nécessaire à l'assimilation de phénol par les micro-organismes et à la production de la biomasse et une quantité du marc de café stérilisé à l'autoclave de (0g, 5g, 7,5g) pendant certain temps d'agitation pour assurer la fixation des bactéries sur le support du marc de café.

#### *Composition du milieu minéral*

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  (1.5 g),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (0.5g),  $\text{NaCl}$  (0.5g),  $\text{MgSO}_4$  (0.5g),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (3 g),  $\text{FeSO}_4$  (0.02g),  $\text{CaCl}_2$  (0.02g).

Le milieu est stérilisé à l'autoclave à 120 °C et pendant 20 min.

Après la fixation on ajoute une quantité de phénol à différentes concentrations (100mg/l, 300mg/l, 500mg/l) dans le milieu précédent.

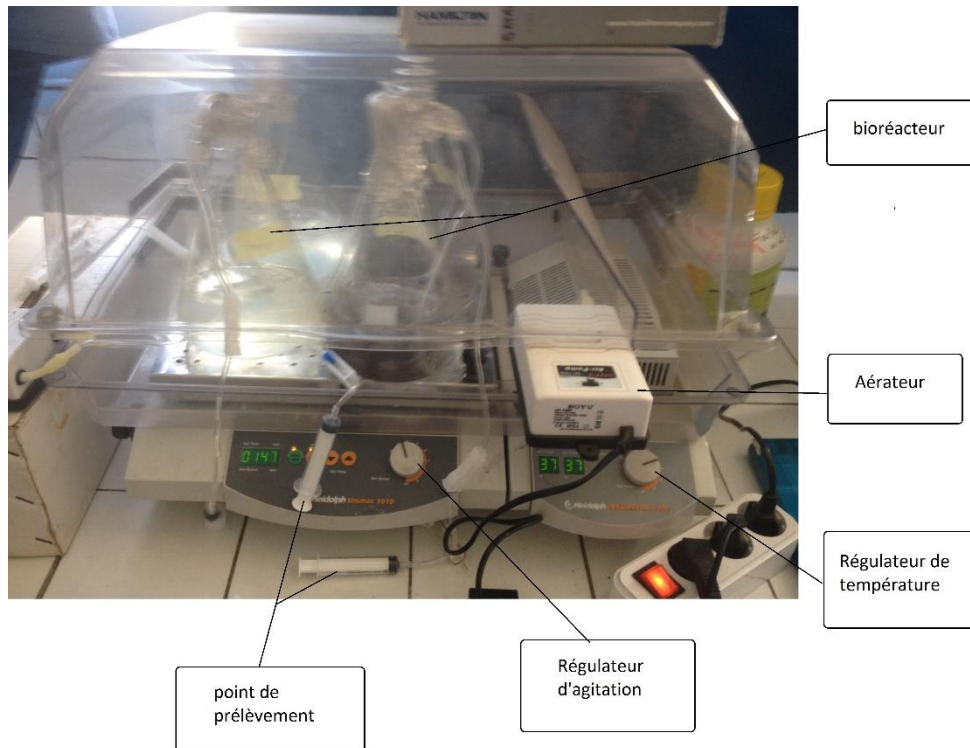
La quantité des bactéries présente dans le milieu a été estimée par une lecture de la DO sur le spectrophotomètre à 600 nm.

### II.3.2. Dispositif expérimental

Les essais de la bio-adsorption sont réalisés dans des erlenmeyers identiques de 2L, sur une table d'agitation multiposte (incubateur) mené d'un système de réglage de température et de la vitesse, Ce système permet de réaliser plusieurs essais en même temps (**Figure II-2**).

Tous les erlenmeyers sont ensuite fermées de façon étanche à l'atmosphère afin d'éviter tout risque de contamination, elles sont reliées à une alimentation en continu en oxygène à l'aide d'un aérateur.

Des prises de prélèvements sont effectuées régulièrement devant le bec bunsen pour l'analyse du phénol et la quantité de la biomasse produite.



**Figure II- 2: Dispositif expérimental de la bio-adsorption en batch.**

# **Chapitre III**

## **Résultats & discussions**

### III.1. Caractérisation du marc de café

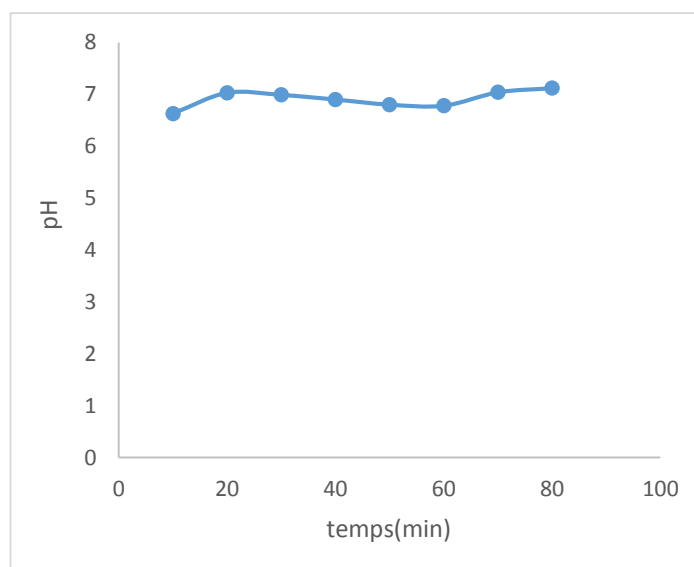
Après avoir préparé le marc de café proprement dit, on procède à sa caractérisation via une série d'analyses physico-chimiques dont certains résultats sont donnés dans le tableau suivant et comparés à un charbon actif.

*Tableau III- 1: Caractéristiques du marc de café et du charbon actif.*

Paramètres	M.C	C.A (A.Namane, et al., 2005)
Diamètre (mm)	0,8	
pH	6	5,7
Humidité (%)	8,3	< 5
Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,4	0,73
Densité réelle (g/cm <sup>3</sup> )	1,05	1,48
Porosité (cm <sup>3</sup> /g)	0,61	0,64
Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	1,54	1,29

### III.2. Propriétés acido-basiques

Les propriétés acido-basiques de surface du marc de café sont très importantes dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. Les groupements de surface responsables de ces propriétés acido-basiques sont essentiellement composés d'hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le chlore, le soufre et le phosphore (**Bouaziz, 2014**)

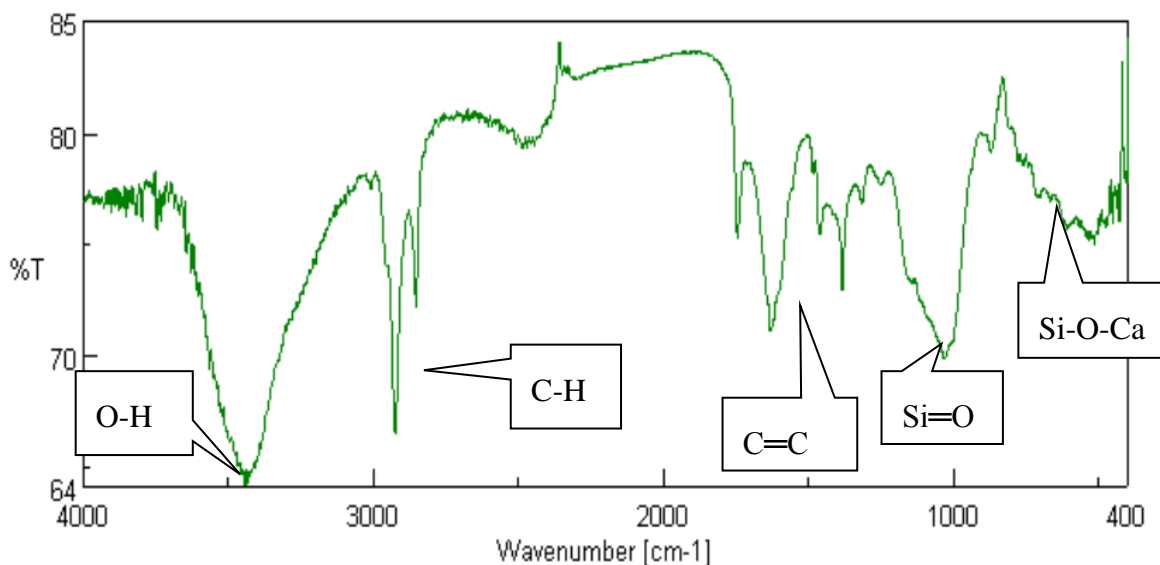


*Figure III- 1: Evolution du pH en fonction du temps ( $m_{MC}=1g$ ,  $V=150 ml$ )*

Initialement la surface de notre adsorbant est relativement acide. La libération de quelques groupements basiques atténue cette acidité qu'à la fin on ait une surface relativement neutre.

### III.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR du marc de café est illustré dans la **Figure III-2**.



*Figure III- 2: spectre infrarouge du marc de café.*

Le spectre IR présente de larges bandes à 3427 cm en raison de l'étirement groupe O-H.

La bande d'absorption à 2924 cm est due à la contribution de l'étirement de la liaison C-H.

La vibration d'élongation à 1637 cm est attribuée à la présence de la double liaison C=C.

En plus de cela, le spectre IR montre la bande d'absorption à 1510 cm indiquant la présence d'un cycle aromatique.

La présence de liaison Si=O est confirmée par le pic à 1033 cm.

La bande intense à 470 désigne la présence du groupe Si-O-Ca.

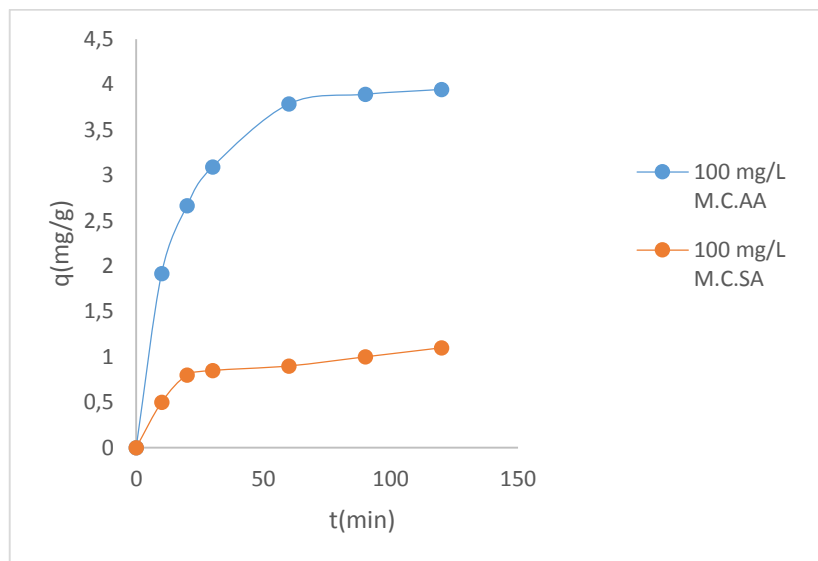
### III.4. Cinétiques et modélisation d'adsorption du phénol

Cette étude a pour objectif de déterminer le temps d'équilibre et l'ordre de la cinétique d'adsorption, les modèles les plus utilisés sont le modèle de pseudo premier ordre et le modèle de pseudo deuxième ordre, Modèle de la diffusion intra particule et Modèle d'Elovich.

### III.4.1. Détermination du temps d'équilibre :

Des essais de cinétique d'adsorption de phénol sur marc du café ont été réalisés dans le but de déterminer le temps d'équilibre et d'appliquer des différents modèles de cinétique aux données expérimentales obtenues, de calculer les différents paramètres y intervenant, de déterminer leur évolution en fonction de la concentration.

Dans un premier temps, on trace les quantités adsorbées en fonction du temps. Les différents résultats sont présentés graphiquement dans la figure ci-dessous.



**Figure III- 3: Courbe de cinétique d'adsorption du phénol à une concentration de 100mg/L, avec activation ( $T_a=2min$  et  $P=180W$ ) et sans activation.**

La **Figure III-3** montre une vitesse d'adsorption initiale rapide du phénol, au début jusqu'à 18 minutes (marc du café non activé) et 60 minutes (marc du café activé), et ensuite, la quantité adsorbée est devenue pratiquement constante. La variation du degré d'adsorption peut être due au fait qu'au départ, tous les sites sur la surface de l'adsorbant sont vides et la concentration de soluté était relativement élevée. Par conséquent, l'étendue de l'adsorption d'espèces de phénol diminue avec l'augmentation du temps de contact, qui dépend de la diminution du nombre de sites vacants sur la surface du marc de café. En général, lorsque l'adsorption implique un processus de réaction de surface, l'adsorption initiale est rapide. (N.Azouaou, 2010)

D'après la figure ci-dessus on remarque aussi que l'activation a un effet sur le temps d'équilibre, ce dernier augmente avec l'activation, de même pour la quantité de phénol adsorbée.

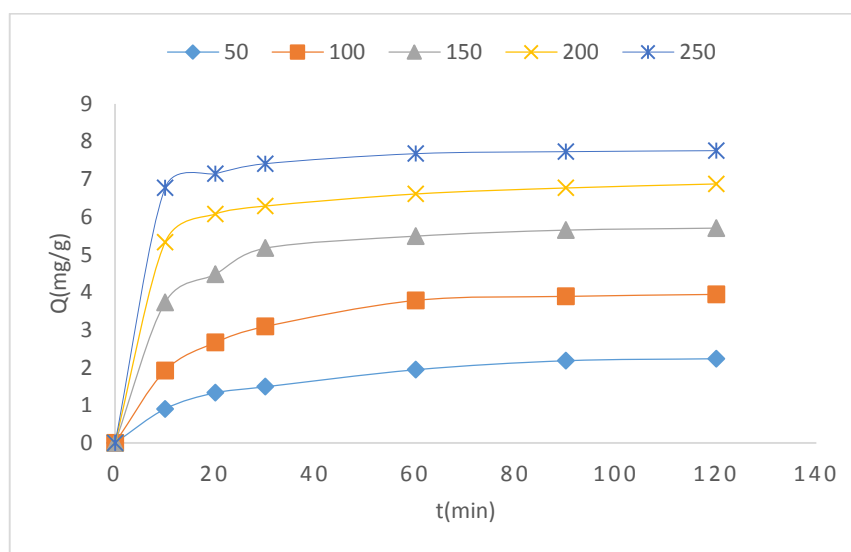
- Le temps d'équilibre pour (MC.SA) est à 18 minutes et la quantité adsorbée à l'équilibre est d'environ  $Q_e = 1mg/g$ .

- Le temps d'équilibre pour (MC.AA) est à 60 minutes et la quantité adsorbée à l'équilibre est d'environ  $Q_e = 4\text{mg/g}$ .

Cette cinétique d'adsorption est très rapide. Nous prendrons, par la suite, un temps de cinétique de 120 min, temps jugé suffisant pour atteindre l'équilibre pour l'étude des facteurs influençant l'adsorption du phénol sur le marc du café activé.

### III.4.2. Effet de la concentration initiale

Pour cela nous avons fait varier la concentration de la cinétique d'adsorption en maintenant les autres paramètres constants. La représentation de la cinétique et les modèles appliqué dans les graphes aux dessous.



**Figure III- 4: Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de temps à différentes concentrations ;  $m(MC)=1\text{g}$ , temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.**

On constate d'après la **Figure III-4** que la concentration n'as pas d'effet sur le temps d'équilibre alors que la capacité d'adsorption du phénol sur marc de café activé augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol. L'augmentation de la concentration provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion moléculaire du phénol en solution dans la surface de l'adsorbant.

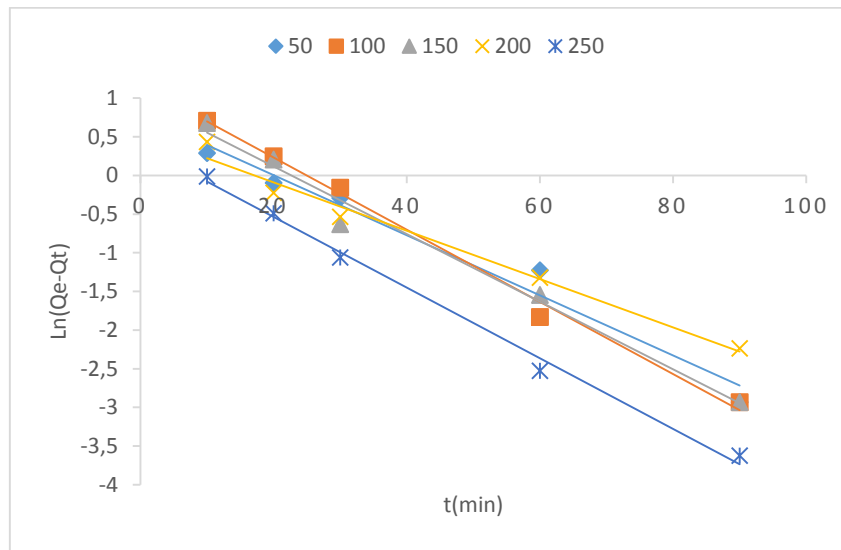
#### A. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre est plus compatible avec des faibles concentrations de soluté. Ce modèle est représenté par la relation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$



Avec  $K_1$  : la constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $Q_t$  : la capacité d'adsorption a l'instant  $t$  ( $\text{mg/g}$ ),  $Q_e$  : la capacité d'adsorption a l'équilibre ( $\text{mg/g}$ ).



**Figure III- 5: Modèle pseudo premier ordre à différentes concentrations ;  $m(\text{MC})=1\text{g}$ , temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.**

Les paramètres du modèle de pseudo premier ordre et les coefficients de corrélation sont résumés dans le **Tableau III-2**.

**Tableau III- 2: paramètres obtenus selon le modèle pseudo premier ordre à différentes concentrations ;  $m(\text{MC})=1\text{g}$ , temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.**

$C_0$ (mg/l)	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_1$	$R^2$
50	2,239	2,181	0,038	0,972
100	3,946	3,212	0,046	0,994
150	5,706	2,699	0,043	0,982
200	6,879	1,712	0,031	0,980
250	7,759	1,457	0,045	0,994

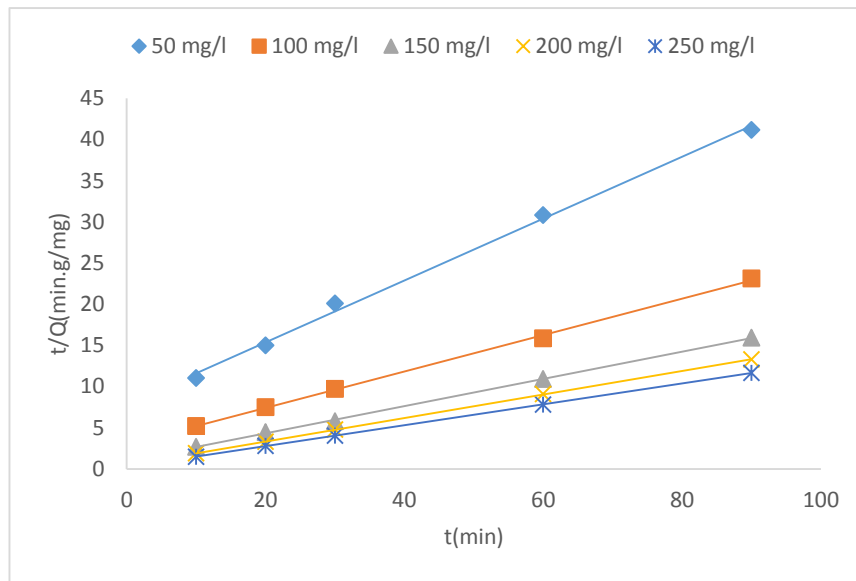
Ces résultats nous montrent que le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) prend la valeur la plus élevée (0,994) à la concentration de 250 mg/L. Les valeurs de  $Q_e$  (exp.) augmentent en même temps que la concentration alors que celles de  $Q_e$  (cal.) reculent. L'évolution négative de  $Q_e$  (cal.) en fonction de la concentration prouve que l'équation du premier ordre est inadéquate pour obtenir une bonne cinétique d'adsorption du phénol sur marc du café activé.

**B. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre**

Le modèle de pseudo-deuxième-ordre peut être représenté sous la forme suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Avec  $K_2$  : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $Q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ( $\text{mg}/\text{g}$ ),  $Q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg}/\text{g}$ )  
 Les valeurs de  $K_2$  et  $Q_e$  ont été calculées à partir de l'origine et de la pente de la représentation graphique de la variation de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  (**Figure III-6**).



**Figure III- 6: Modèle pseudo second ordre à différentes Concentrations du phénol.**

Les paramètres du modèle pseudo-deuxième ordre et les coefficients de corrélation sont résumés dans le **Tableau III-3**.

**Tableau III- 3: paramètres obtenus selon le modèle deuxième ordre à différentes concentrations ;  $m(\text{MC})=1\text{g}$ , temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.**

$C_0$ (mg/l)	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_2$	$R^2$
50	2,239	2,664	0,018	0,997
100	3,946	4,520	0,016	0,999
150	5,706	6,053	0,027	0,999
200	6,879	6,997	0,020	1
250	7,759	7,898	0,067	1

Ces résultats montrent que  $R^2$  a des valeurs supérieures à 0.99 et que les valeurs de  $Q_e$  (cal.) sont similaires à celles de  $Q_e$  (exp.) quel que soit la concentration étudiée, ceux qui confirment l'adéquation de l'équation du deuxième ordre de Lagergren pour l'étude de la cinétique de l'adsorption du phénol par marc du café activé.

L'équation du second degré de la cinétique d'adsorption est basée sur l'hypothèse que l'étape limitant l'adsorption est la chimisorption qui implique des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. (Abdelli, 2012)

**C. Modèle de la diffusion intra particule**

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par la relation suivante :

$$Q_t = K_{int}t^{0,5} + L_i$$

Avec  $K_{int}$  : La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min<sup>1/2</sup>),  $Q_t$  : Quantité adsorbée au temps t (mg/g),  $L_i$  : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

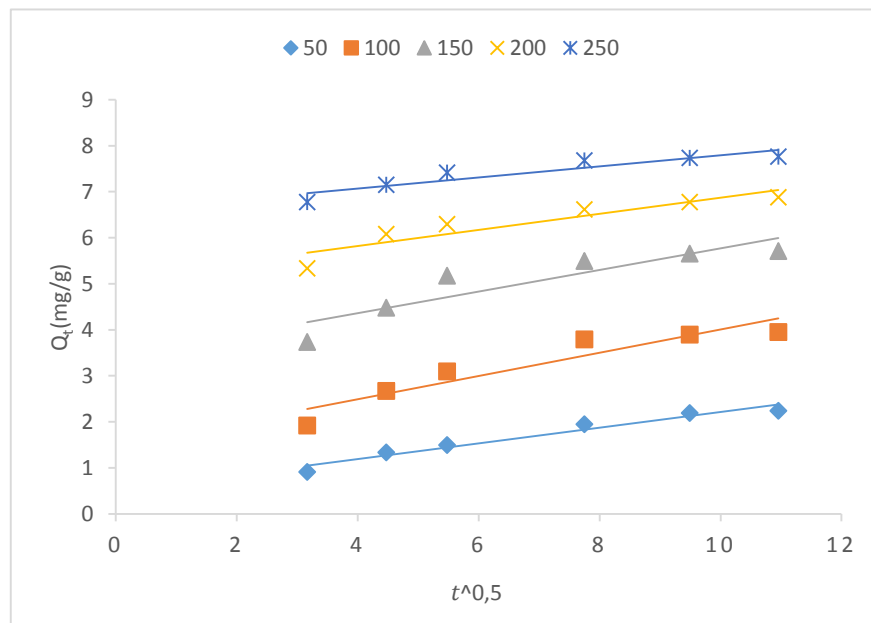


Figure III- 7: Modèle de diffusion intra particule à différentes concentrations ;  $m(MC)=1g$ , temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.

Tableau III-4: les paramètres caractéristiques des cinétiques de diffusion intra particule à différentes concentrations ;  $m(MC)=1g$ , temps d'activation=2 min, puissance d'activation=180 w.

$C_0$ (mg/l)	$K_{int}$	$L_i$	$R^2$
50	0,170	0,509	0,955
100	0,252	1,479	0,880
150	0,234	3,425	0,820
200	0,174	4,356	0,855
250	0,120	6,590	0,859

La possibilité de résistance de diffusion intra particule affectant l'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle de diffusion intra particule déjà décrit précédemment (chapitre I). La **Figure III-7** montre les courbes  $Q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  (temps) pour les concentrations étudiées. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine  $L_i$  (**Figure III-7** et **Tableau III-4**) donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important. Les valeurs de  $k_{int}$  : constante de vitesse de diffusion intra particule sont mentionnées dans le **Tableau III-4**.

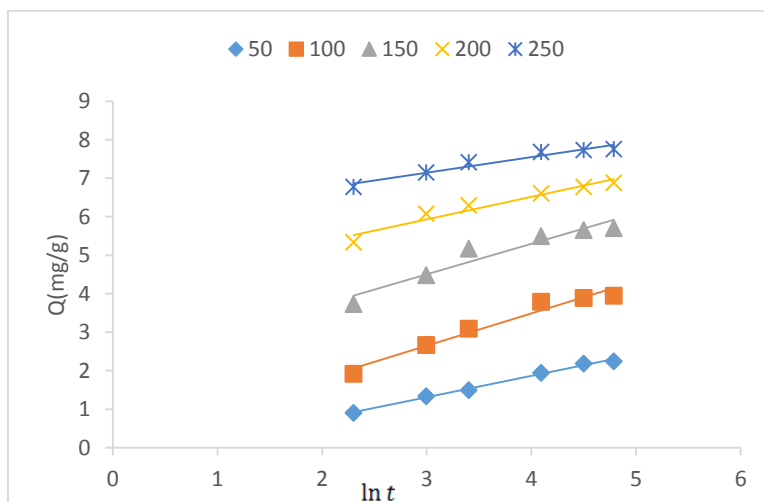
Selon le modèle de diffusion intra particule, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intra particule est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intra particule est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption (**Reffas, 2010**). Lorsque les courbes  $Q_t = f(t^{1/2})$  ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intra particule n'est pas la seule vitesse limitant l'étape. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intra particule.

#### D. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est représenté par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

$\alpha$  : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min),  $\beta$  : Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).



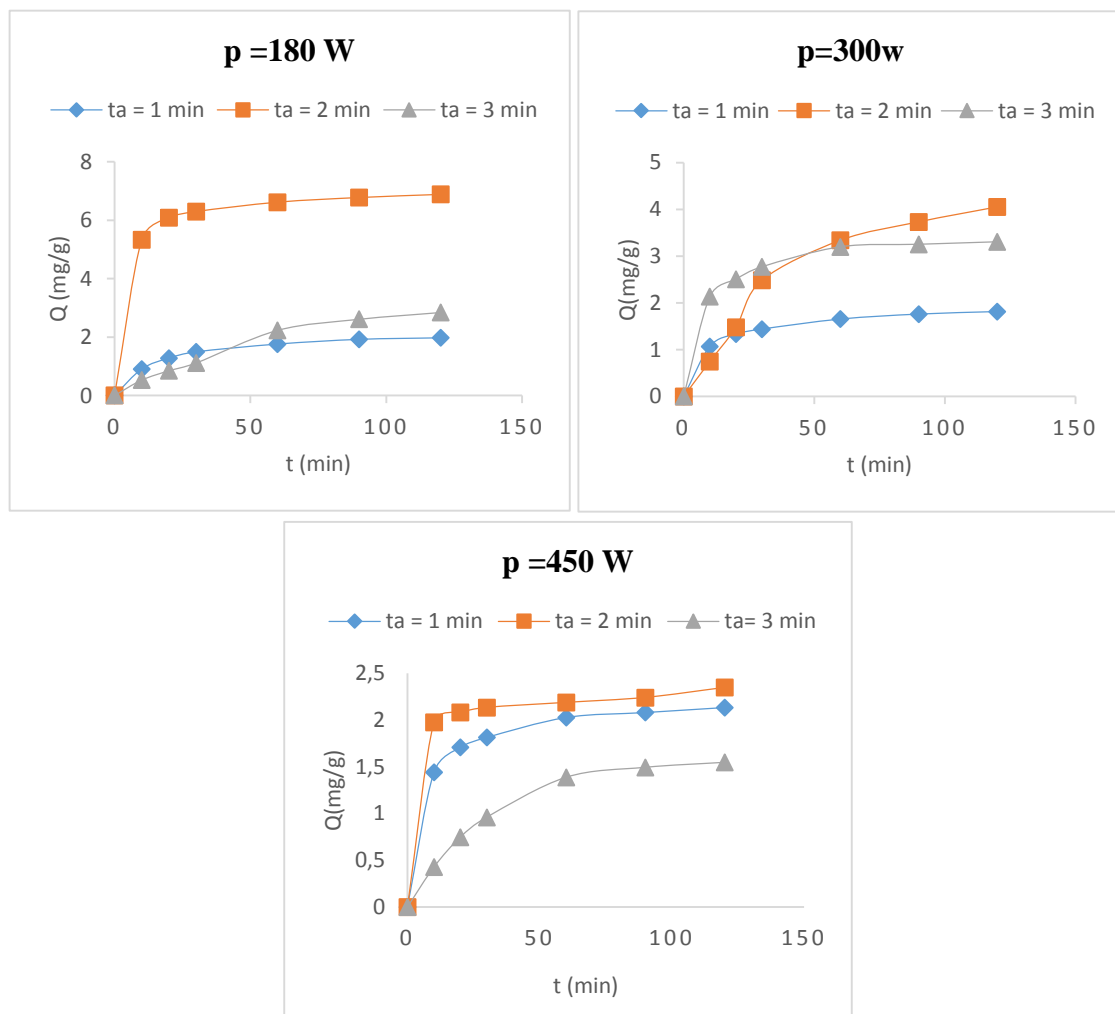
**Figure III- 8: Modèle d'Elovich à différentes concentrations ;  $m(MC)=1g$ , temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.**

**Tableau III- 5: les paramètres caractéristiques des cinétiques d'Elovich à différentes concentrations ;  $m(MC)=1g$ , temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.**

$C_0$ (mg/l)	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
50	1,050	1,805	0,993
100	0,973	1,189	0,963
150	11,596	1,263	0,923
200	726,947	1,707	0,946
250	984904,19	2,479	0,948

Globalement Les coefficients de corrélations linéaires  $R^2$  ne sont pas bonnes montre que ces adsorptions ne sont pas bien ajustées par ce modèle

### III.4.3. Effet du Temps d'activation

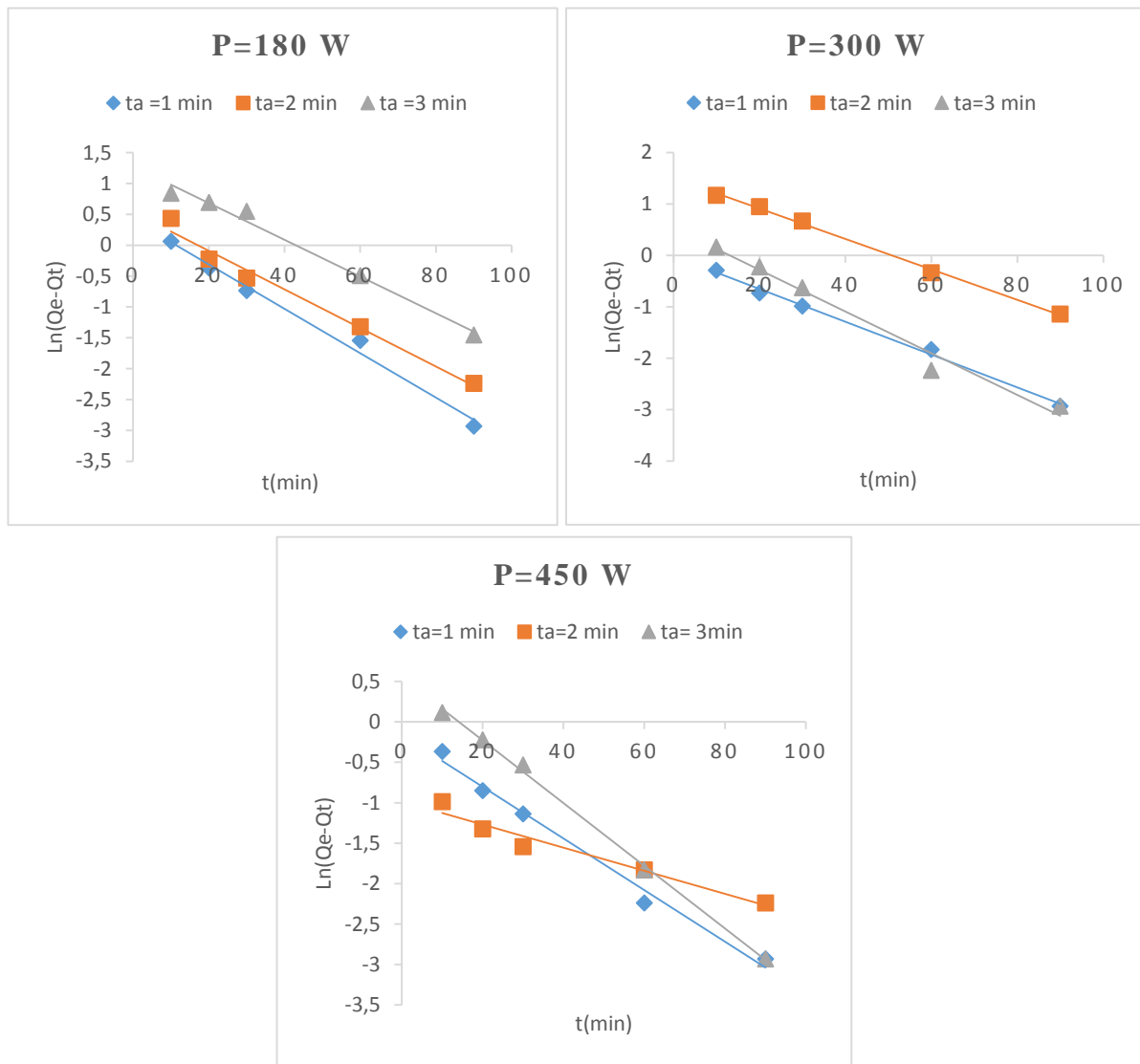


**Figure III- 9: Effet du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).**

D'après la figure ci-dessus on constate que le temps d'activation n'a pas un effet sur le temps d'équilibre, alors que la capacité d'adsorption varie avec l'augmentation du temps d'activation.

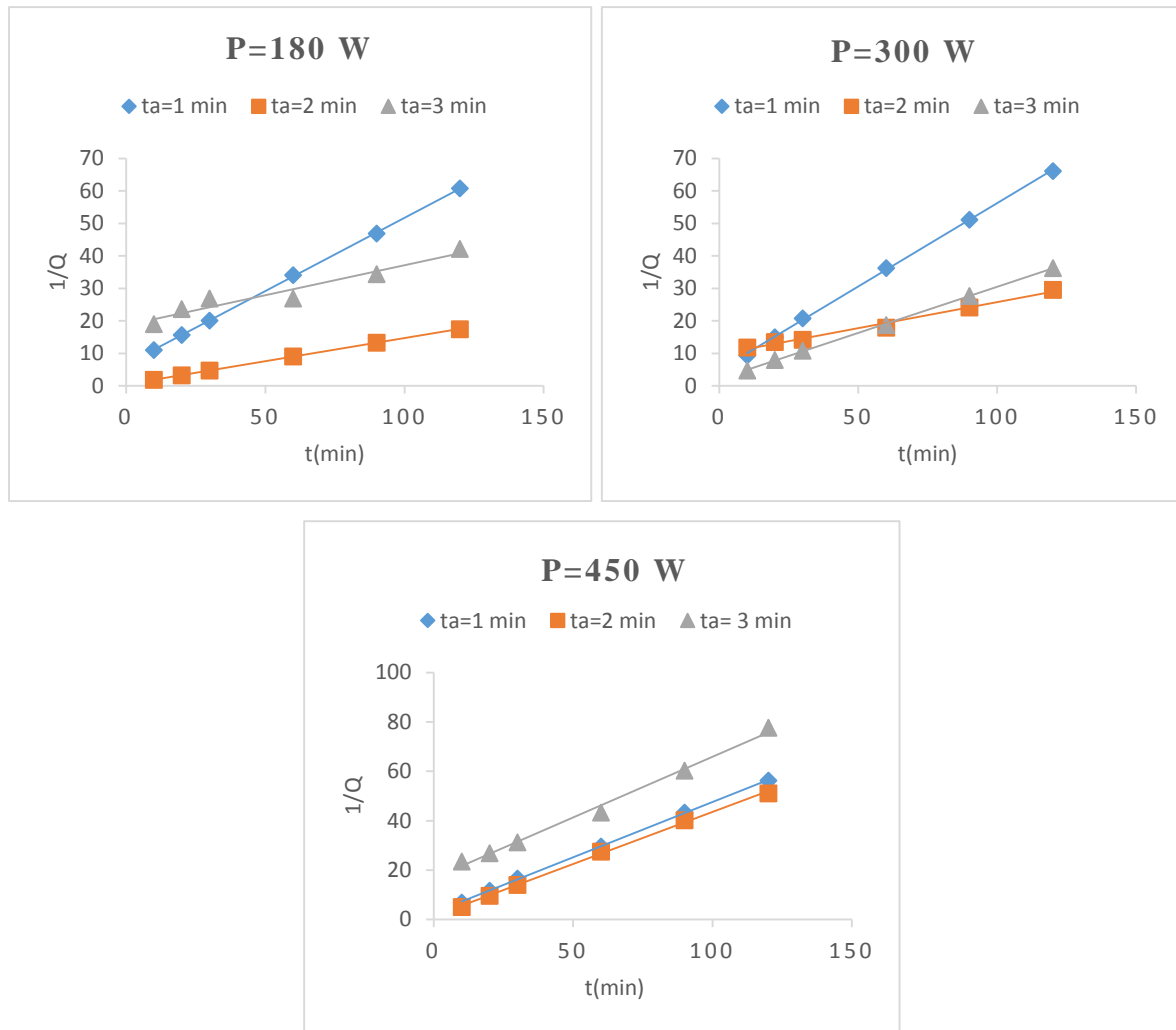
On remarque aussi que la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour un temps d'activation de 2 minutes quel que soit la puissance d'activation.

**A. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre**



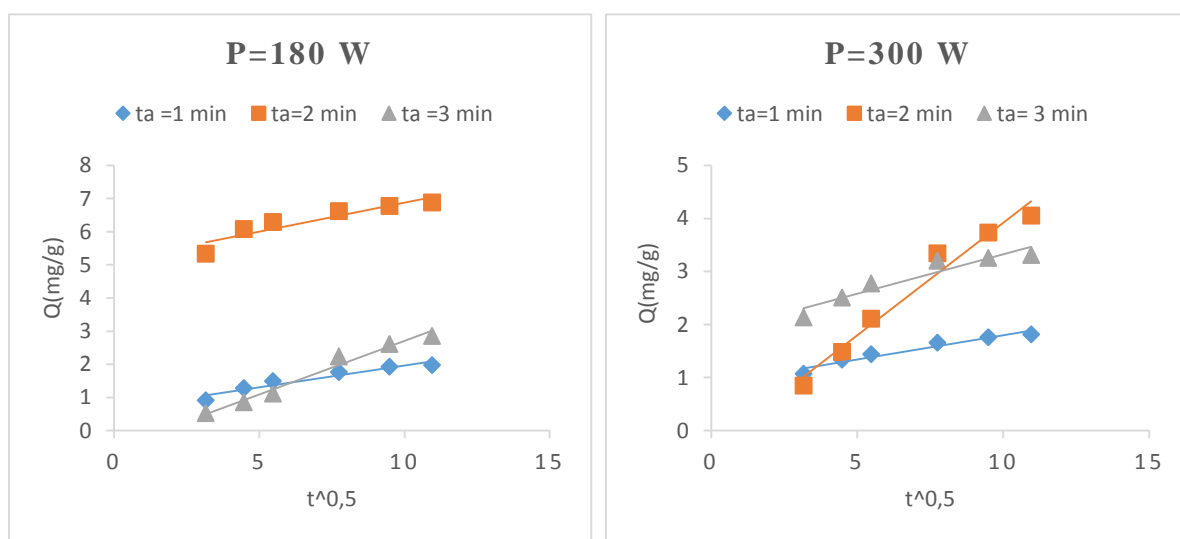
**Figure III- 10: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).**

**B. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre**



**Figure III- 11: Modèle de la cinétique du pseudo second ordre ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).**

**C. Modèle de la diffusion intra particule**



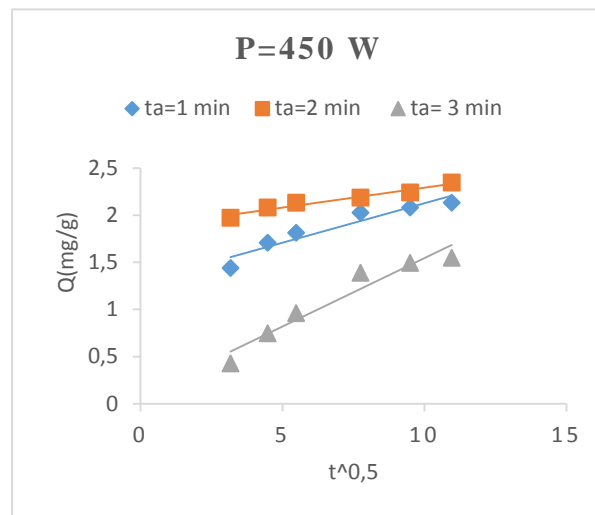


Figure III- 12: Modèle de diffusion intra particule ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).

**D. Modèle d'Elovich**

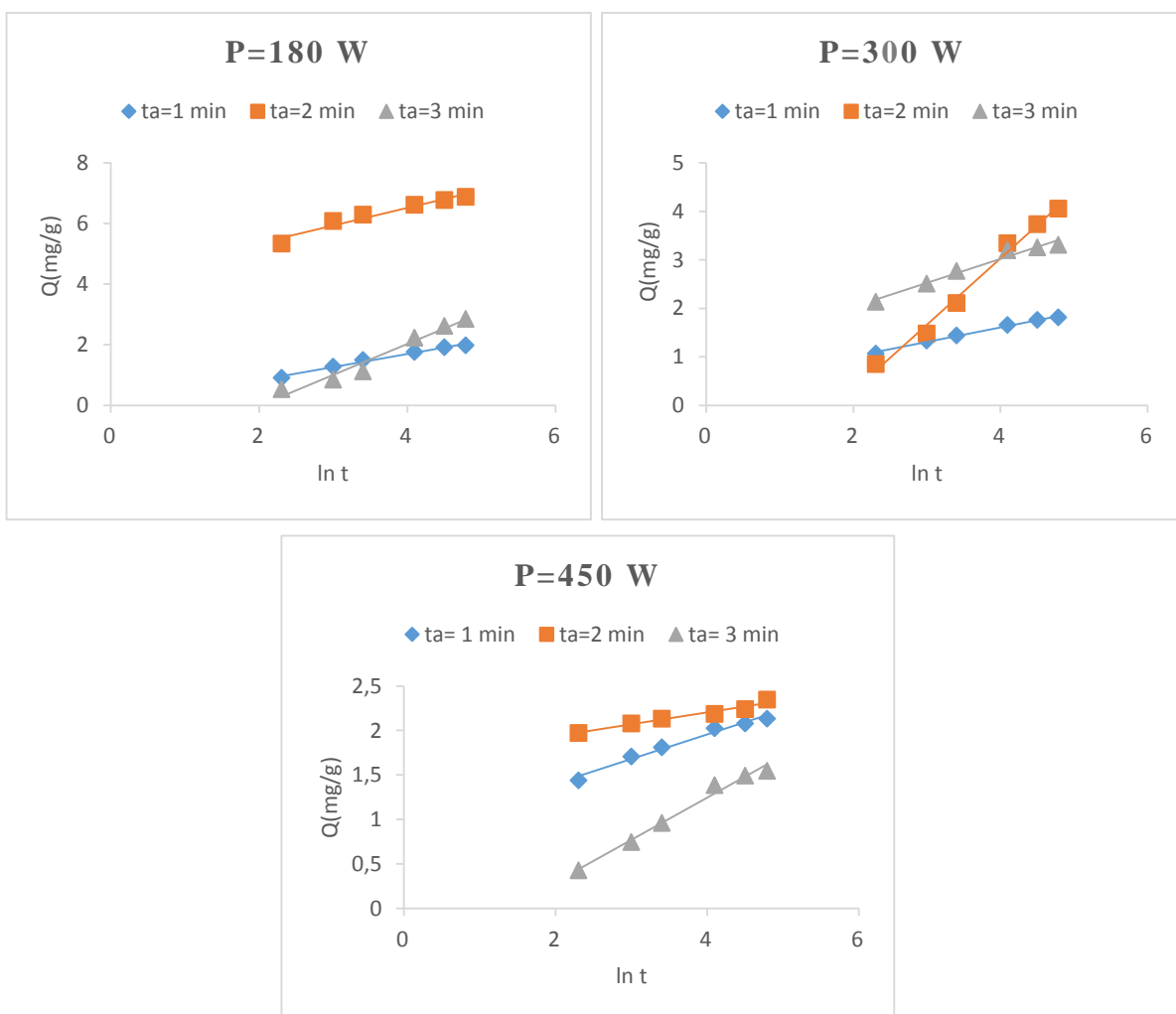
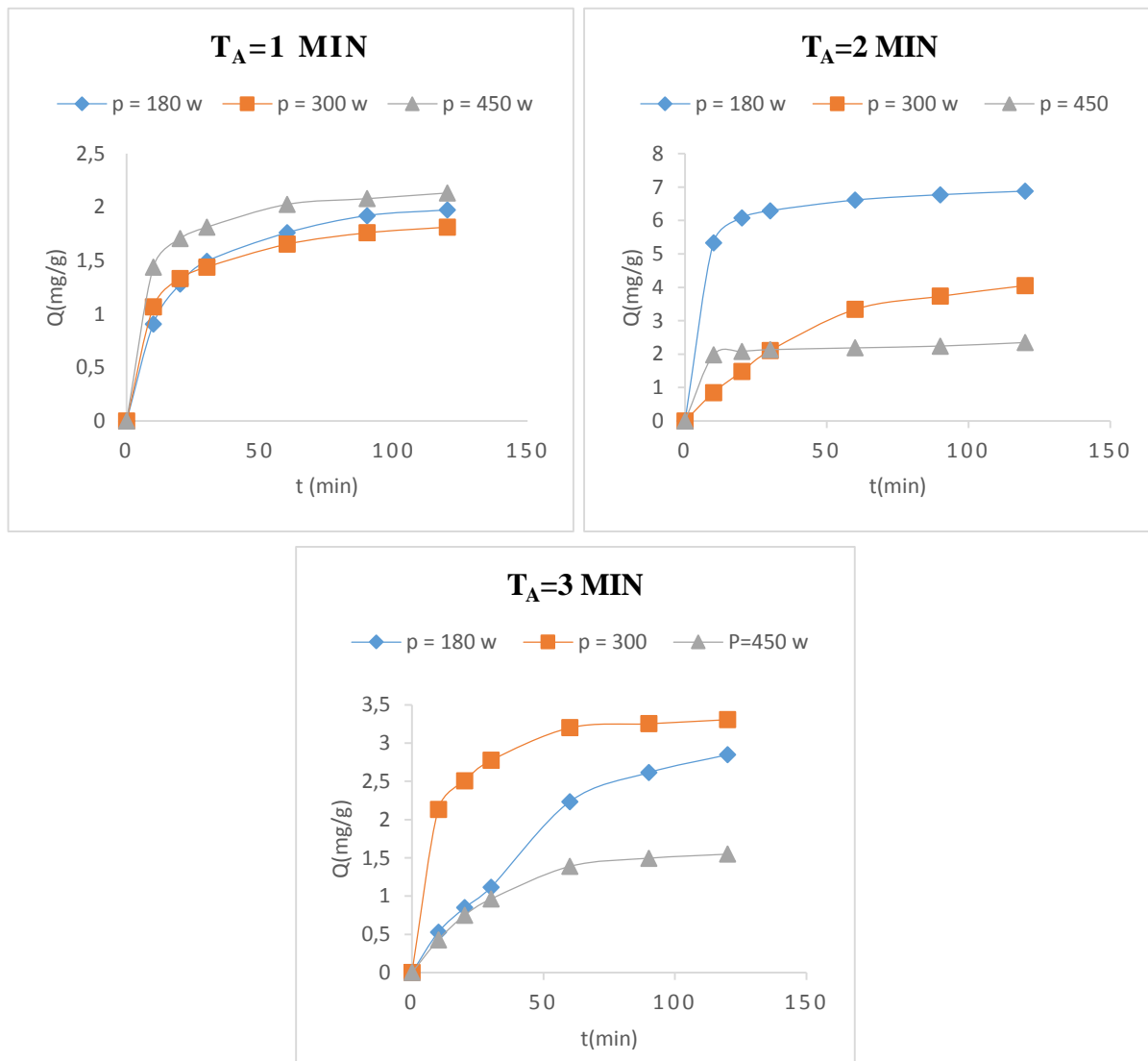


Figure III- 13: Modèle d'Elovich ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).



**III.4.4. Effet de la puissance d'activation**



**Figure III- 14: Effet de la puissance d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).**

D'après la **Figure III-14**, on constate que la puissance d'activation n'a pas d'effet sur le temps d'équilibre, alors que la quantité adsorbée change avec l'augmentation de la puissance.

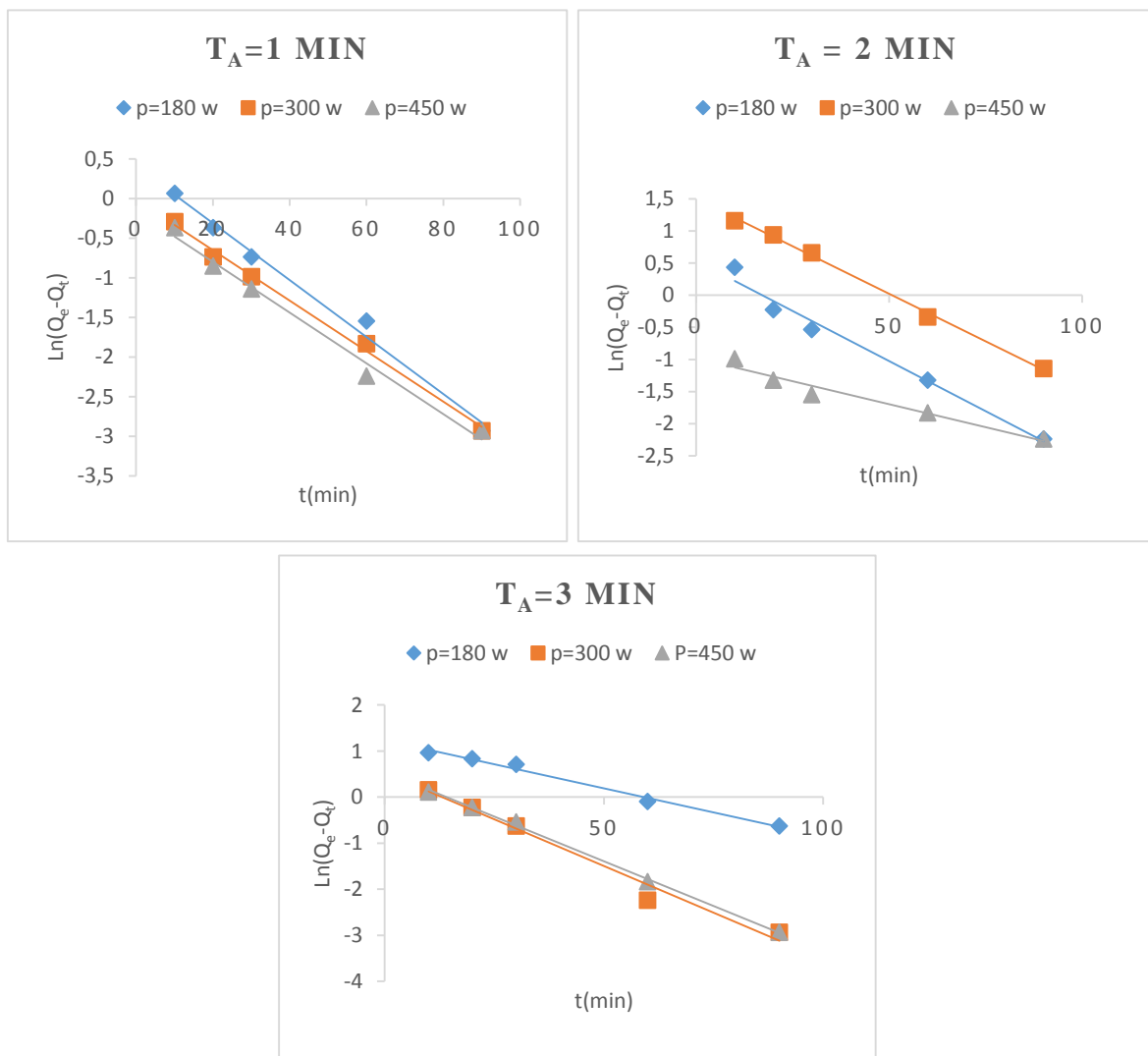
Pour un temps minimal (1min), la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour une puissance de 450W (forte puissance),  $Q_e = 2,1$  mg/g.

Pour un temps moyen (2min), la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour une puissance de 180w (faible puissance),  $Q_e = 6,8$  mg/g.

Pour un temps maximal (3min), la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour une puissance moyenne de 300 W,  $Q_e = 3,3$  mg/g.

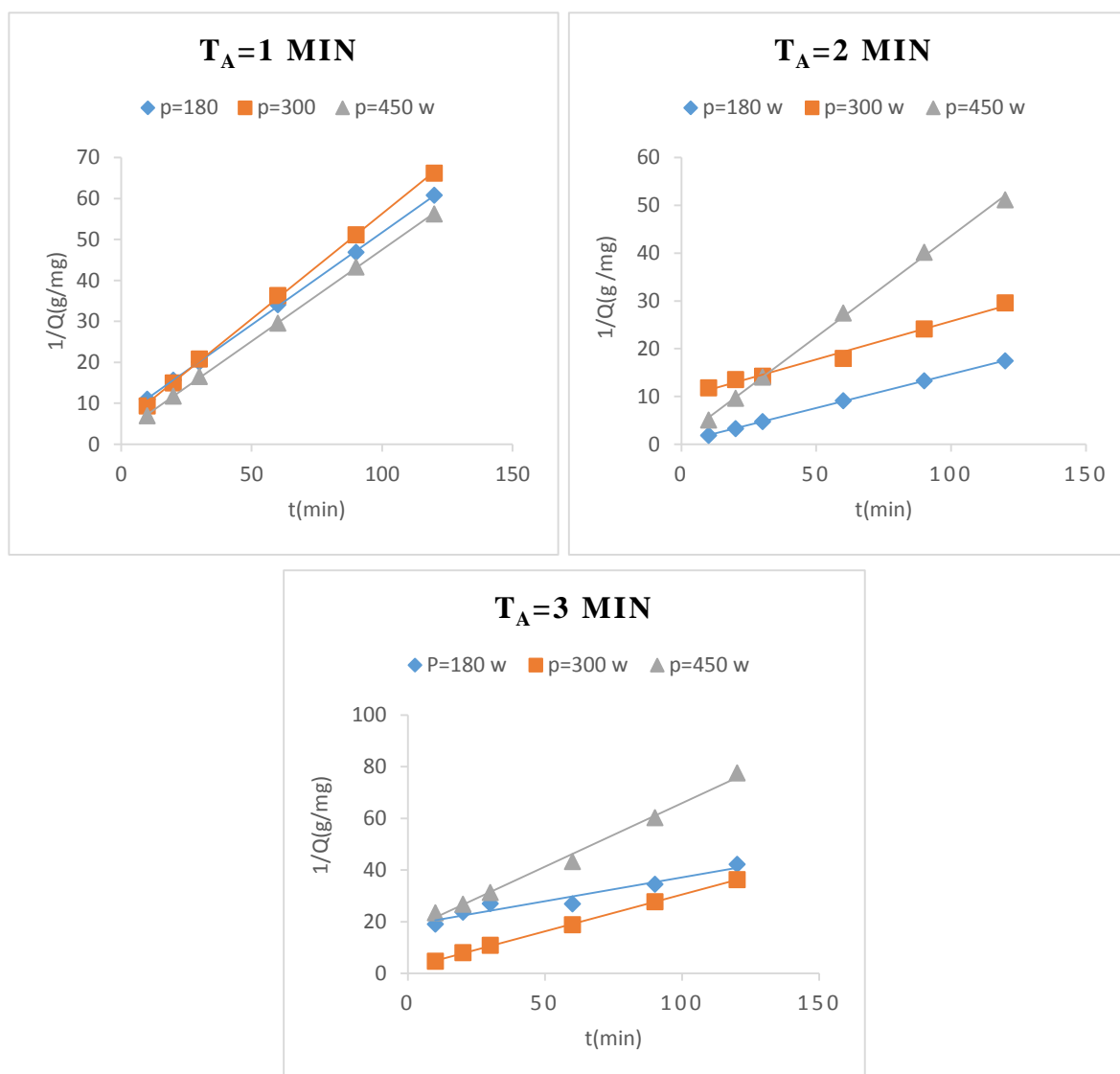
D'après ces résultats, on peut conclure que nos paramètres optimaux sont ; une puissance d'activation  $P_a = 180$  w et un temps d'activation de  $T_a = 2$  min à une concentration initiale de 200 mg/L.

**A. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre**



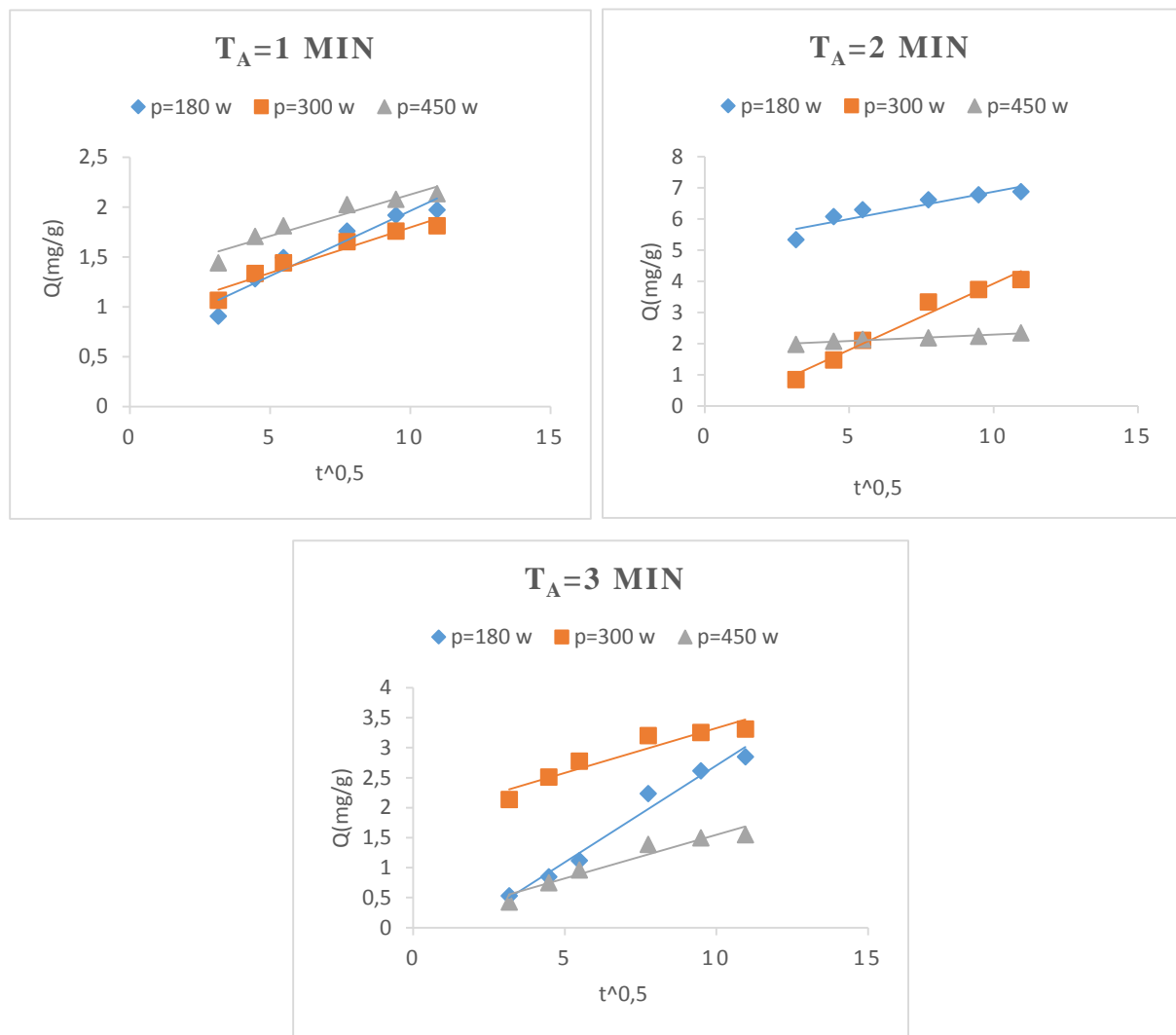
**Figure III- 15: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).**

**B. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre**



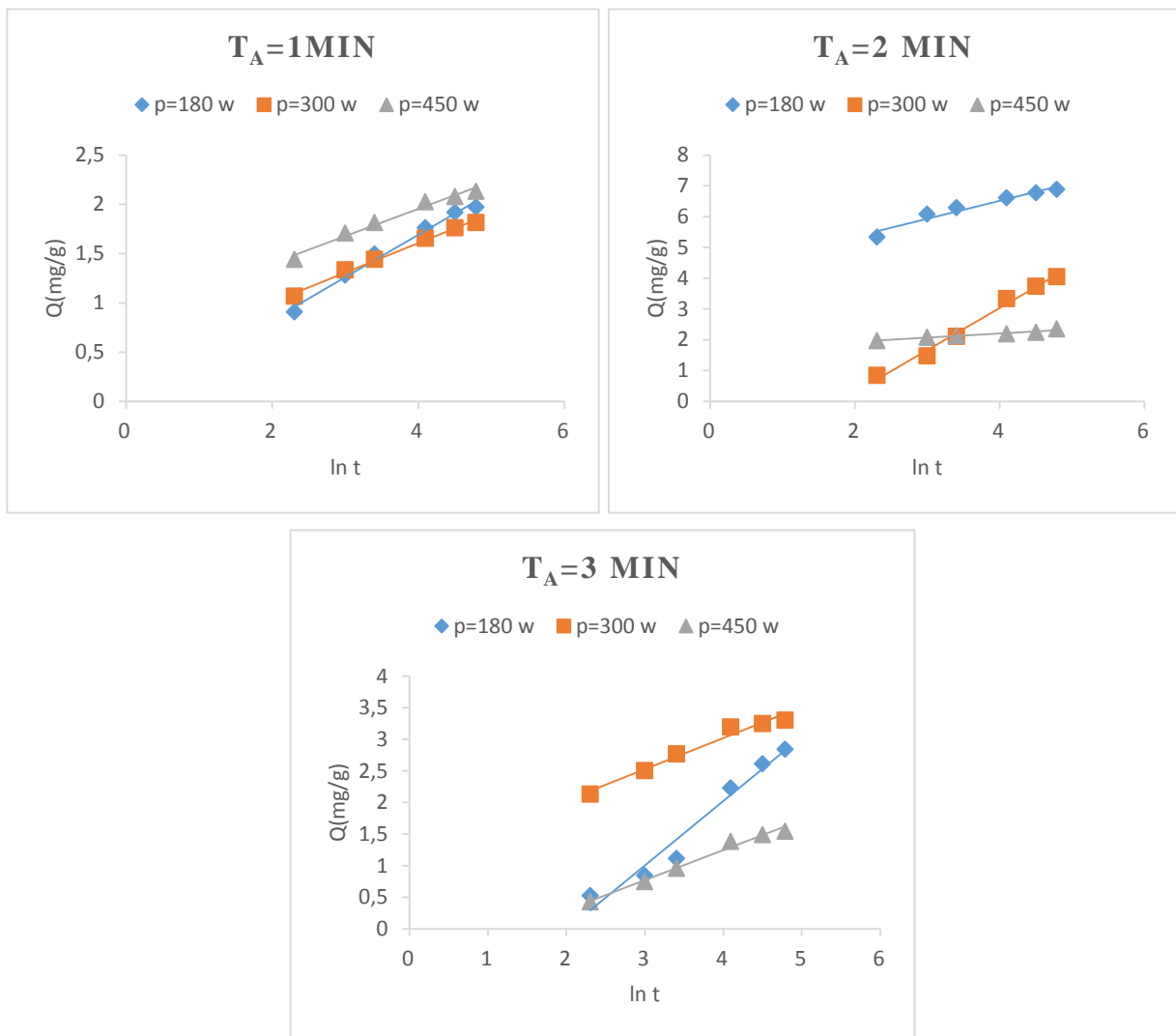
**Figure III- 16: Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).**

**C. Modèle de la diffusion intra particule**



**Figure III- 17: Modèle de la cinétique de la diffusion itra particule ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).**

**D. Modèle d'Elovich**



*Figure III- 18: Modèle d'Elovich ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).*

Les constantes obtenues à partir des différents modèles de cinétique sont rassemblés dans le **TableauIII-6**.

Tableau III- 6: résultats des modèles de cinétique d'adsorption du phénol en fonction de la puissance et le temps d'activation.

	Puissance	P=180 W				P=300 W				P=450 W			
<b>Modèle Premier ordre</b>	<b>Paramètres</b>	$Q_e \text{ exp}$ (mg/g)	$Q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_e \text{ exp}$ (mg/g)	$Q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_e \text{ exp}$ (mg/g)	$Q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
	$T_a=1 \text{ min}$	1,973	1,500	0,036	0,989	1,813	0,983	0,319	0,995	2,133	0,850	0,032	0,988
	$T_a=2 \text{ min}$	6,879	1,711	0,031	0,980	4,053	4,502	0,029	0,997	2,346	0,374	0,0143	0,955
	$T_a=3 \text{ min}$	2,846	3,560	0,029	0,987	3,306	1,701	0,040	0,978	1,546	1,729	0,0388	0,998
<b>modèle Second ordre</b>	<b>Paramètres</b>	$Q_e \text{ exp}$ (mg/g)	$Q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.min)	$R^2$	$Q_e \text{ exp}$ (mg/g)	$Q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.min)	$R^2$	$Q_e \text{ exp}$ (mg/g)	$Q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.min)	$R^2$
	$T_a=1 \text{ min}$	1,973	2,216	0,030	0,999	1,813	1,946	0,054	0,999	2,133	2,235	0,071	0,999
	$T_a=2 \text{ min}$	6,879	7,052	0,040	0,999	4,053	6,24	0,012	0,987	2,346	2,366	0,133	0,998
	$T_a=3 \text{ min}$	2,846	5,420	0,001	0,934	3,306	3,51	0,039	0,999	1,546	2,034	0,014	0,993
<b>Intra particule</b>	<b>Paramètres</b>	$K_{int}$ ( $\text{mg/g.min}^{0,5}$ )	$L_i$	$R^2$	$K_{int}$ ( $\text{mg/g.min}^{0,5}$ )	$L_i$	$R^2$	$K_{int}$ ( $\text{mg/g.min}^{0,5}$ )	$L_i$	$R^2$			
	$T_a=1 \text{ min}$	0,131	0,653	0,924	0,0915	0,881	0,938	0,0837	1,290	0,908			
	$T_a=2 \text{ min}$	0,174	5,124	0,855	0,424	-0,330	0,968	0,042	1,871	0,956			
	$T_a=3 \text{ min}$	0,322	-0,524	0,974	0,149	1,837	0,898	0,145	0,093	0,933			
<b>Elovich</b>	<b>Paramètres</b>	$\alpha$ (mg/g min)	$\beta$ (g/mg)	$R^2$	$\alpha$ (mg/g min)	$\beta$ (g/mg)	$R^2$	$\alpha$ (mg/g min)	$\beta$ (g/mg)	$R^2$			
	$T_a=1 \text{ min}$	3,103	0,319	0,9869	1,174	3,340	0,992	5,945	3,615	0,979			
	$T_a=2 \text{ min}$	726,74	1,707	0,9465	0,229	0,732	0,988	35747,84	7,490	0,959			
	$T_a=3 \text{ min}$	0,135	0,980	0,961	4,130	2,028	0,970	0,119	2,104	0,985			

### *Comparaison des modèles cinétiques*

Le **Tableau III-6** présente les constantes de vitesses des pseudo premier-ordre  $k_1$ , les constantes des vitesses de pseudo second-ordre  $k_2$ , les coefficients d'Elovich  $\alpha$  et  $\beta$ , le paramètre de vitesse  $k_{int}$  du modèle de diffusion intra particule, la constante  $L_i$  (qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite), la capacité d'adsorption d'équilibre calculée  $Q_e \text{ cal}$  (théorique) et la capacité d'adsorption d'équilibre expérimentale  $Q_e \text{ exp}$  (expérimentale) pour les différentes conditions d'activation.

La validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur  $R^2$  du coefficient de régression linéaire, reportée dans le **Tableau III-6**. Pour le modèle de pseudo premier-ordre, le modèle de diffusion intra particule et l'équation d'Elovich, le coefficient de corrélation est respectivement toujours inférieur ou égal à 0,99 ; 0,97 et 0,98, ce qui indique une mauvaise corrélation.

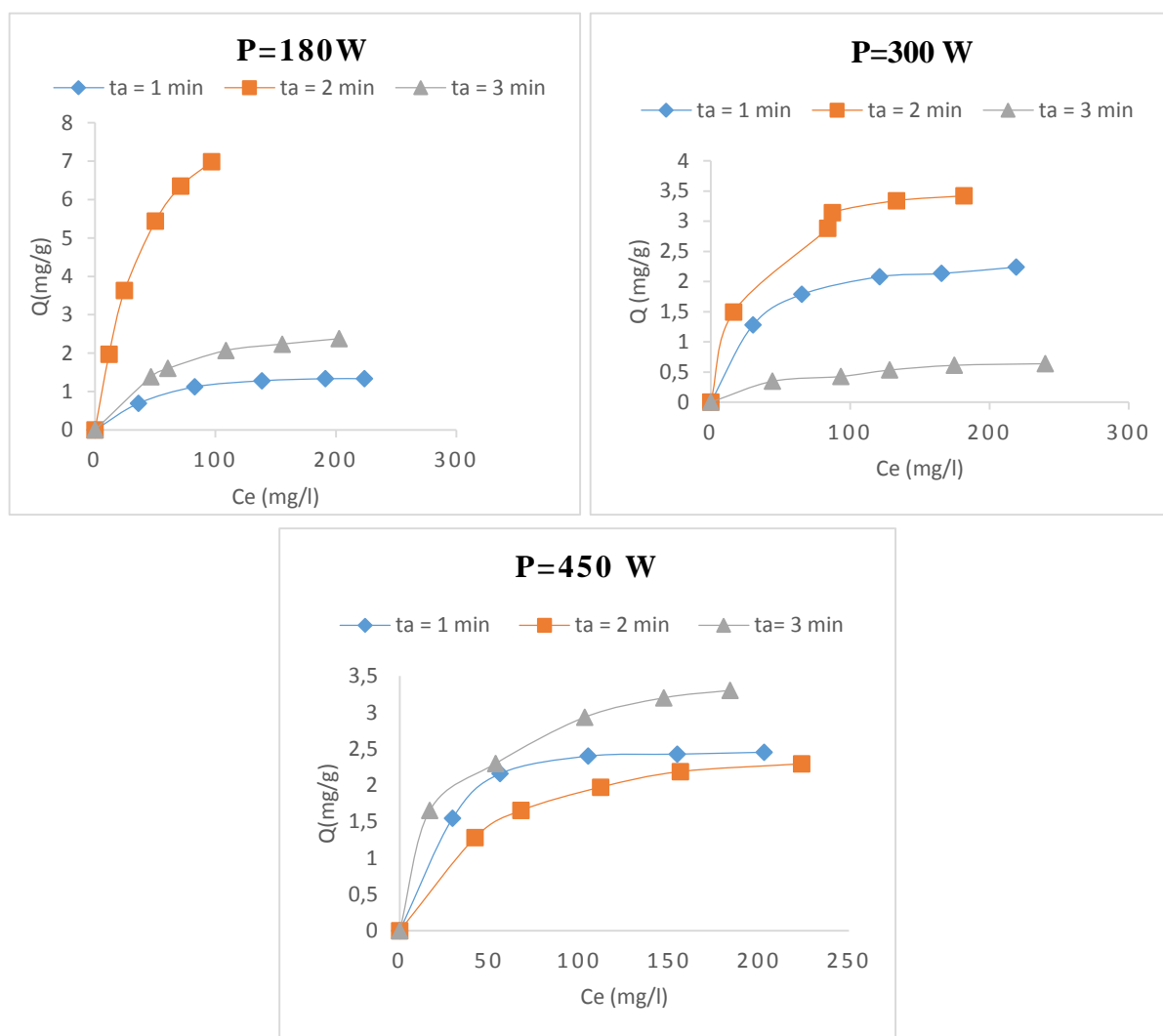
En revanche, l'application du modèle de pseudo second-ordre conduit à des coefficients de régression bien meilleurs supérieurs ou égaux à 0,99. Les valeurs estimées de  $Q_e \text{ cal}$ , par le modèle cinétique de premier ordre, **Tableau III-6** a donné des valeurs significativement différentes par rapport aux valeurs expérimentales, et les coefficients de corrélation ont été trouvés faibles. Cependant, pour le modèle cinétique de pseudo second-ordre les valeurs calculées de  $Q_e \text{ cal}$  sont très proches des valeurs de  $Q_e \text{ exp}$  pour les différentes conditions d'activation.

Le modèle qui reproduit le mieux les données expérimentale est le modèle de pseudo second ordre pour tous les processus d'adsorption de phénol étudiés.

### **III.5. Isothermes d'adsorption du phénol**

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. Parmi les modèles les plus utilisés pour la modélisation d'adsorption des effluents organiques sont le modèle de Langmuir qui indique l'adsorption chimique en monocouche sur une surface homogène et le modèle de Freundlich qui indique l'adsorption physique en multicouche sur une surface hétérogène.

### III.5.1. Effet du temps d'activation



**Figure III- 19: isothermes d'adsorption du phénol à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).**

L'isotherme d'adsorption du phénol sur le marc de café activé **Figure III-19**, correspond à l'isotherme de type I qui traduit une adsorption monocouche avec saturation lorsque la couche est totalement remplie. Nous remarquons, que la capacité d'adsorption du phénol sur le marc de café activé augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol jusqu'à la saturation de la monocouche, quelle que soit les conditions d'activation.

D'après la figure, on constate que la capacité d'adsorption prend une valeur maximale pour un temps de 2 minutes pour les faibles puissances d'activation (180, 300 W).

Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption sont 6,9 mg/g et 3,4 mg/g respectivement pour 180 W et 300 W à 2 minutes d'activation.



### A. Modèle de Langmuir

La formule mathématique linéaire de Langmuir est représentée comme suit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K_L C_e} + \frac{1}{Q_{max}}$$

Où  $K_L$  est le coefficient de Langmuir caractéristique du couple adsorbat-adsorbant, et  $Q_{max}$  est la capacité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche.

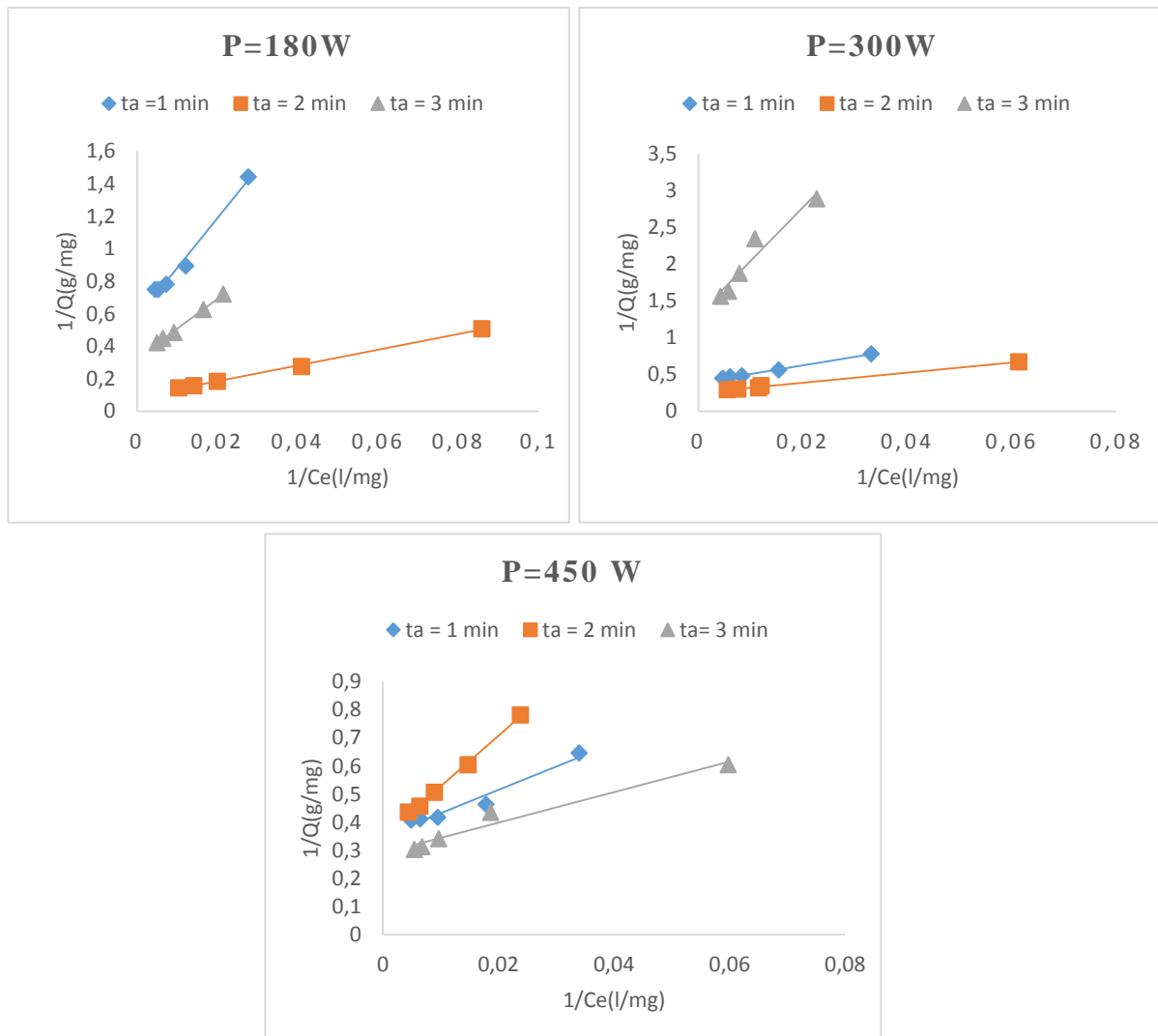


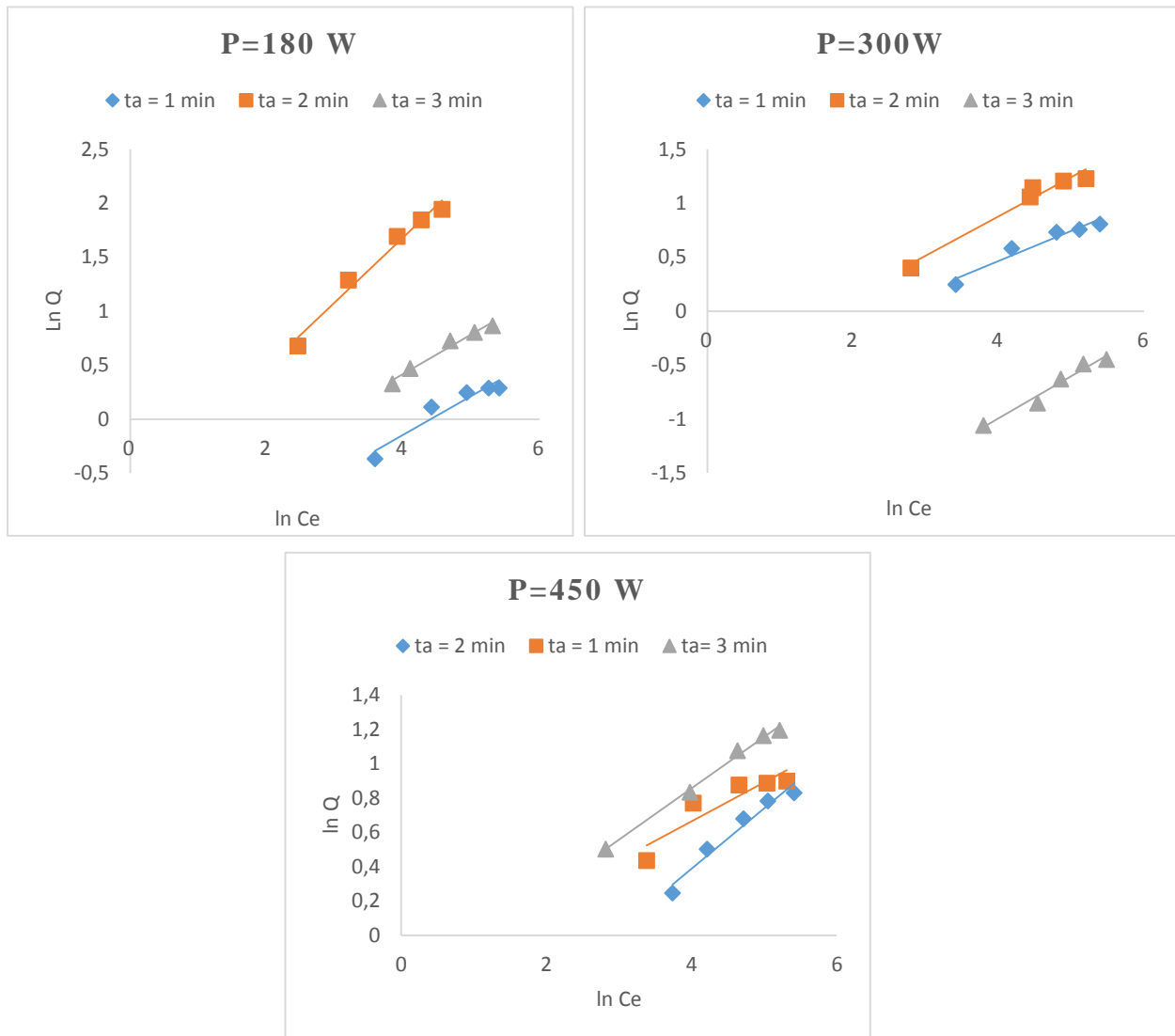
Figure III- 20: Modèle de Langmuir à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).

**B-Modèle de Freundlich**

L'équation linéaire de Freundlich est donnée sous la forme suivante :

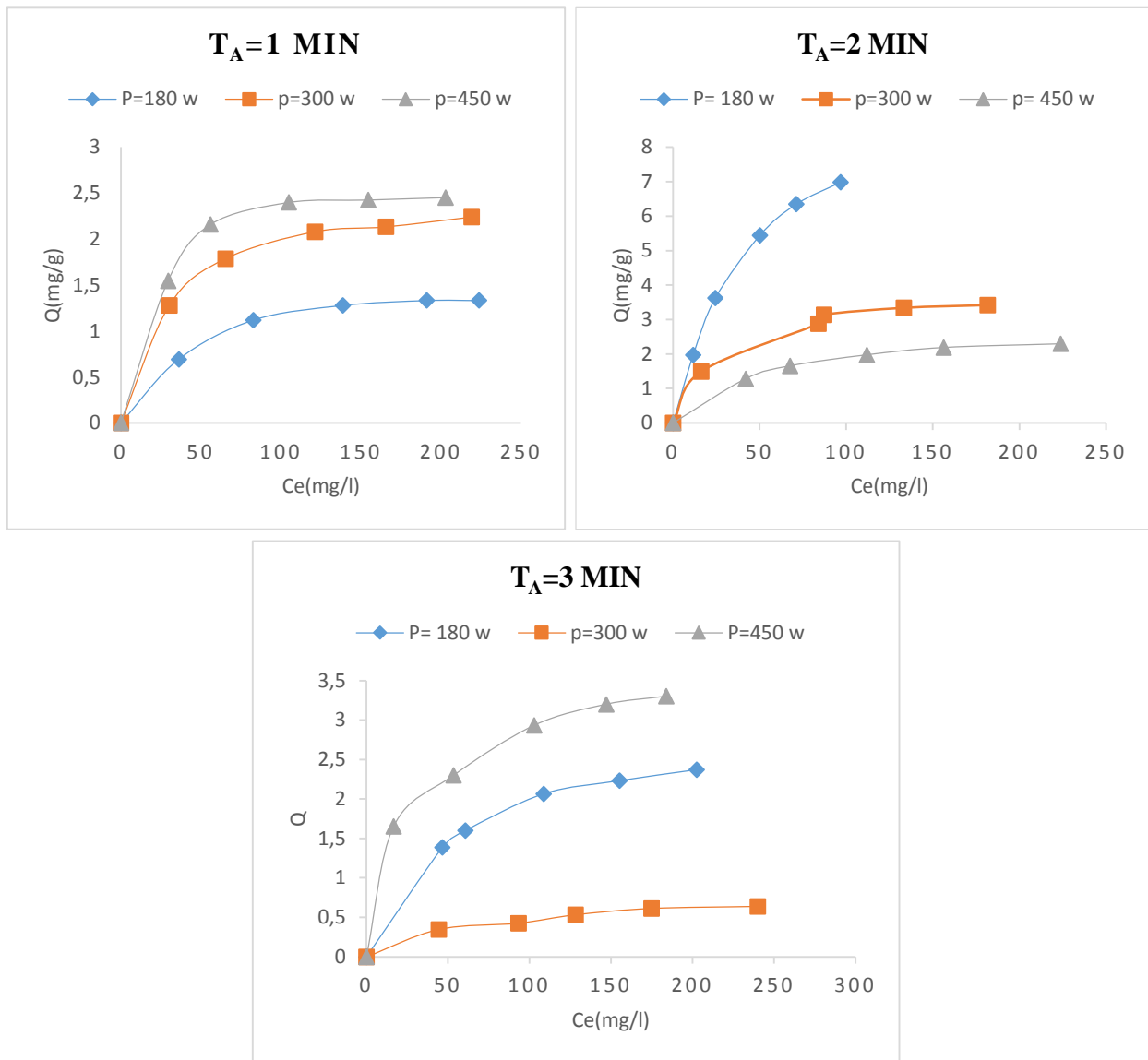
$$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e)$$

Où Avec  $K_F$  et  $n_F$  sont des coefficients caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant.



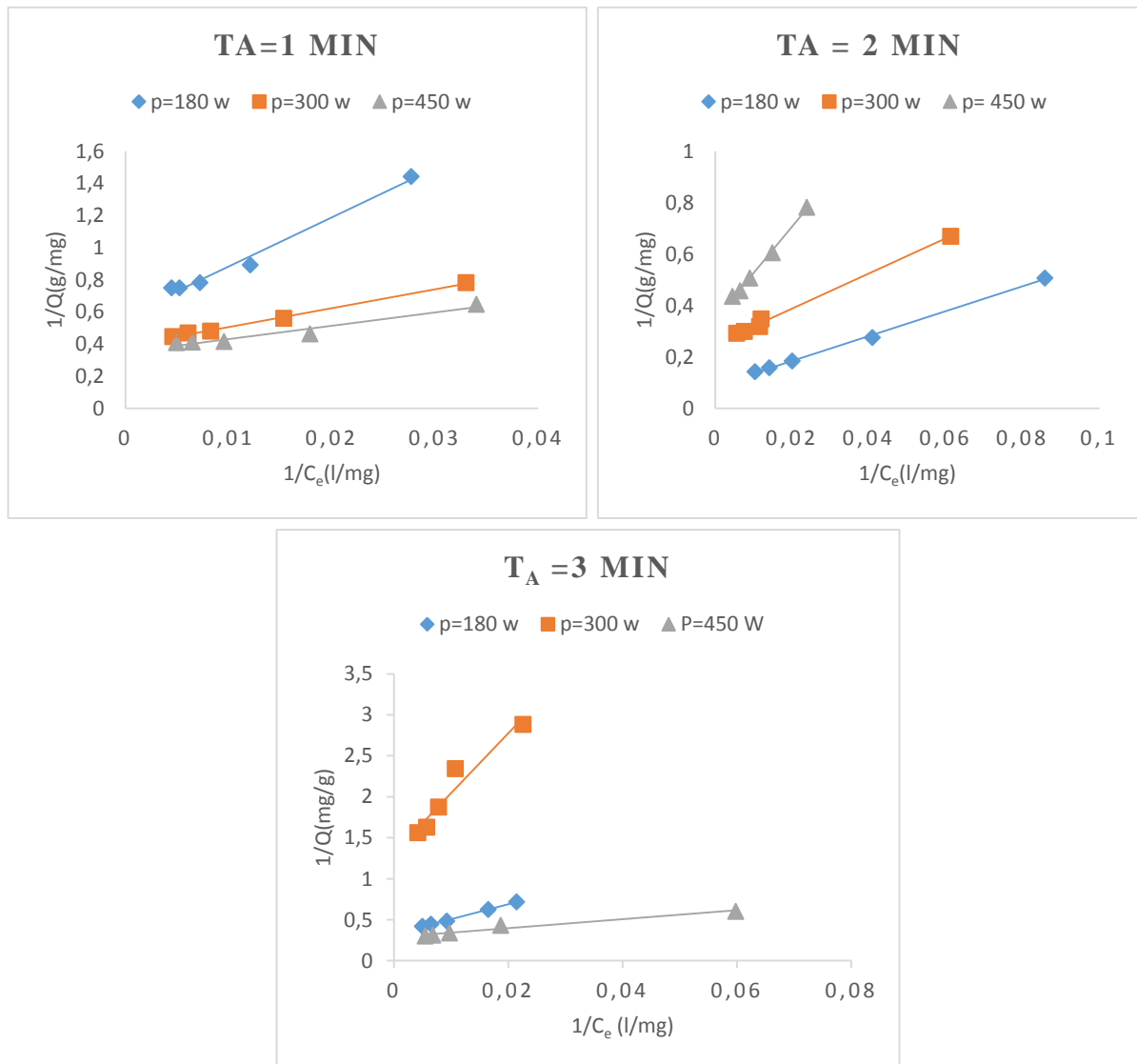
**Figure III- 21: Modèle de Freundlich à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).**

**III.5.2. Effet de la puissance d'activation**



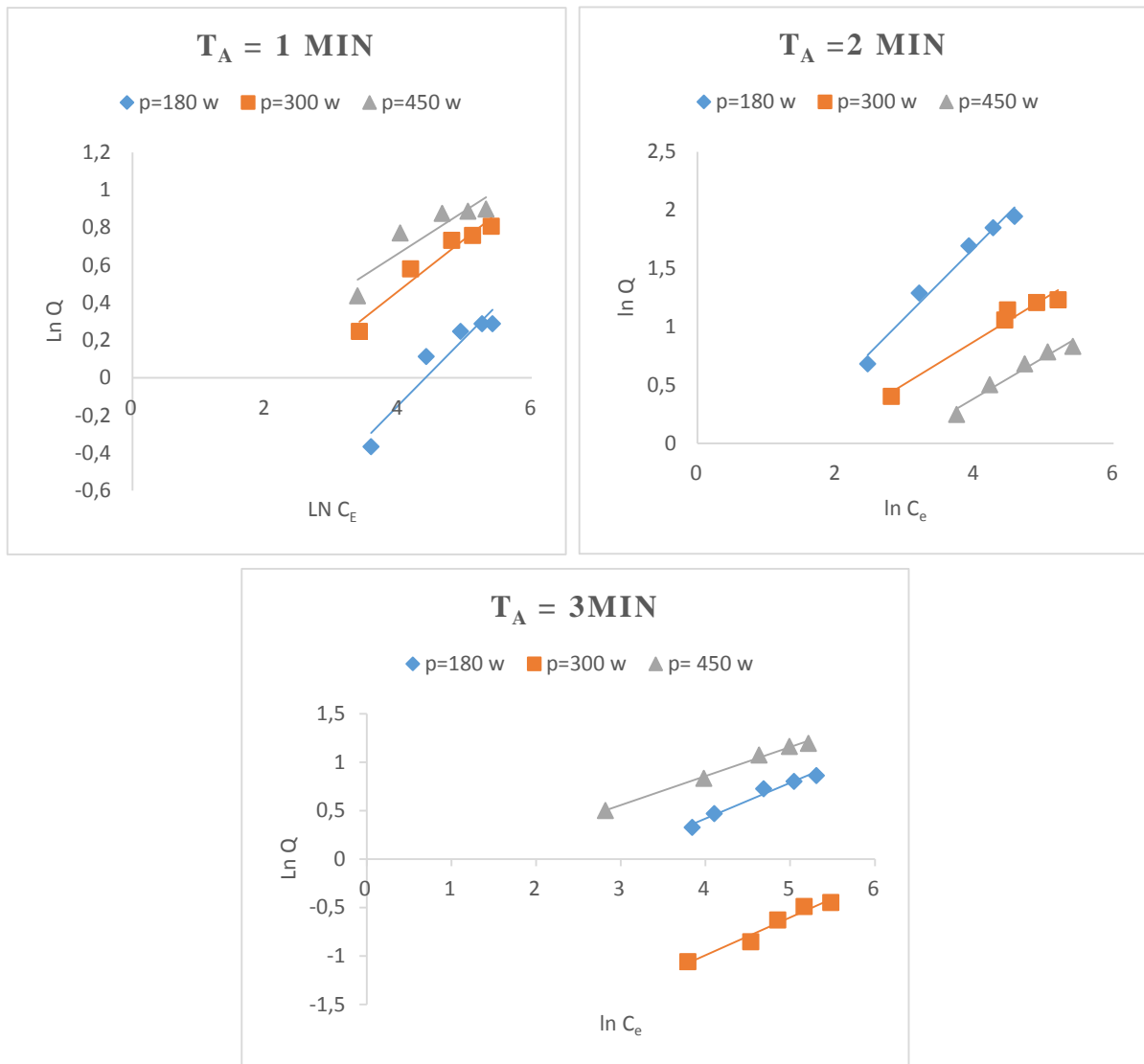
*Figure III- 22: Isotherme d'adsorption du phénol à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).*

**A. Modèle de Langmuir**



*Figure III- 23: Modèle de Langmuir à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).*

**B. Modèle de Freundlich**



**Figure III- 24: Modèle de Freundlich à des temps d'activation de 1, 2, 3 min**

Les constantes obtenues par les modèles d'isotherme sont rassemblés dans le **Tableau III-7**.

**Tableau III- 7: résultats d'isotherme d'adsorption en fonction de la puissance et le temps d'activation.**

Modèles	Puissance	P=180 W				P=300 W				P=450 W			
<b>Langmuir</b>	<b>Paramètres</b>	$Q_{e\ exp}$ (mg/g)	$Q_{max}$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$	$Q_{e\ exp}$ (mg/g)	$Q_{max}$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$	$Q_{e\ exp}$ (mg/g)	$Q_{max}$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$
	<b>T<sub>a</sub>= 1 min</b>	1,333	1,734	0,019	0,985	2,239	2,567	0,033	0,997	2,453	2,870	0,042	0,952
	<b>T<sub>a</sub>= 2 min</b>	6,986	11,35	0,018	0,998	3,419	3,961	0,037	0,996	2,293	2,8843	0,019	0,997
	<b>T<sub>a</sub>= 3 min</b>	2,373	3,061	0,017	0,997	0,639	0,760	0,018	0,9345	3,302	3,447	0,053	0,961
<b>Freundlich</b>	<b>Paramètres</b>	$K_F$	$n_F$	$R^2$	$K_F$	$n_F$	$R^2$	$K_F$	$n_F$	$R^2$			
	<b>T<sub>a</sub>= 1 min</b>	0,205	2,780	0,915	0,520	3,582	0,949	0,362	2,850	0,960			
	<b>T<sub>a</sub>= 2 min</b>	0,489	1,669	0,977	0,560	2,747	0,961	0,783	4,405	0,828			
	<b>T<sub>a</sub>= 3 min</b>	0,350	2,727	0,973	0,077	2,558	0,965	0,711	3,344	0,994			

D’après les **Figures III-20, III-21, III-23, III-24**, et à partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans le **Tableau III-7**, on observe que les modèles linéaires représentent bien les isothermes d’adsorption du phénol sur marc du café activé.

Dans l’ensemble nous constatons que le modèle linéaire de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec des coefficients de corrélation sont plus proche de l’unité et avec des  $Q_{max} = 11,35$  mg/g pour un temps d’activation de 2 minutes et une puissance d’activation de  $P_a = 180$  W.

### III.6. Etude de l’effet des paramètres par plan factoriel

L’étude préliminaire précédemment présentée montre que le taux d’élimination du phénol par adsorption sur le marc de café dépend de trois paramètres qui n’agissent pas de la même manière. Il donc utile d’effectuer un plan factoriel pour identifier l’influence de ceux paramètres.

Afin d’obtenir les conditions optimales pour l’adsorption, un facteur de conception complète de la  $n^k$  type a été utilisé, où  $n$  = nombre de niveaux et  $k$  = nombre de facteurs en cours de vérification (ici  $n = 2$  et  $k = 3$ ). Ainsi, le nombre total d’expériences nécessaires à cette étude est de  $2^3$ . Si  $Y$  est la variable de réponse, alors l’équation de régression à trois paramètres et leur interaction est :

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

Avec :  $a_0, a_1, a_2$  sont les coefficients linéaires,  $a_{12}, a_{13}, a_{23}$  sont les termes d'interaction de deuxième ordre.  $X_1, X_2$  et  $X_3$  sont, respectivement, les facteurs de dimension codée des paramètres suivants étudiés : la concentration initiale, la puissance d'activation et le temps d'activation. Y est la variable de réponse : le taux d'élimination du phénol calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$Y\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

Dans le tableau III-18, les niveaux faibles et élevés sont mentionnés pour les paramètres étudiés.

**Tableau III- 8: les niveaux faibles et élevés pour les paramètres étudiés.**

Variables	Symbole	Domaine et niveau	
		-1	+1
La concentration initiale (mg/l)	$X_1$	50	250
La puissance d'activation (W)	$X_2$	180	450
Le temps d'activation (min)	$X_3$	1	3

Selon le plan factoriel pour l'élimination phénol par adsorption sur marc de café, il en faut huit expériences ( $2^3$ ), la matrice conformément à du **Tableau III-9**. La dernière colonne correspond aux résultats obtenus.

**Tableau III- 9: Matrice du plan expérimental.**

Expériences	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Y(%)
1	+1	+1	+1	$Y_1=26,421$
2	+1	+1	-1	$Y_2=18,881$
3	+1	-1	+1	$Y_3=11,422$
4	-1	+1	+1	$Y_4=66,555$
5	-1	-1	+1	$Y_5=6,76$
6	+1	-1	-1	$Y_6=10,492$
7	-1	+1	-1	$Y_7=41,18$
8	-1	-1	-1	$Y_8=27,741$

Les effets individuels et d'interaction, les coefficients  $a_i$  et  $a_{ij}$  du modèle et les résidus et les valeurs du test Student noté T (effets standardisés) et les limites (inférieur et supérieur) et les  $R^2$  sont déterminés par logiciel de modélisation **JMP8** présentés dans le **Tableau III-10**

**Tableau III- 10: Paramètres statistiques résultat du modèle.**

Terme	Coeff	résidu	T (student)	Limite inférieure pour seuil de confiance = 95%	Limite supérieure pour seuil de confiance = 95%	$R^2$
<b>Constante</b>	26,181	1,968	15,269	-36,946	89,309	<b><math>R^2=0,92</math></b>
<b>Concentration</b>	-9,377	1,968	-10,887	-72,505	53,750	<b><math>R^2_{aj}=0,86</math></b>
<b>Temps</b>	12,077	1,968	12,430	-51,049	75,205	
<b>Puissance</b>	1,608	1,968	08,323	-61,519	64,735	
<b>Concentration/ temps</b>	-6,230	1,968	-10,254	-69,358	56,896	
<b>Concentration/ puissance</b>	0,509	1,968	09,102	-62,618	63,637	
<b>Temps/ puissance</b>	6,620	1,968	11,332	-56,506	69,748	

En substituant les coefficients de l'équation 3 avec les valeurs du **Tableau III-10** ce qui nous permet d'obtenir une équation modèle reliant les niveaux des paramètres avec le pourcentage d'élimination du phénol :

$$Y = 26,181 - 9,3775X_1 + 12,077X_2 + 1,608X_3 - 6,230X_1X_2 + 0,509X_1X_3 + 6,620X_2X_3$$



### Interprétation de tableau

Les valeurs élevées de ces deux coefficients ( $R^2$  et  $R^2_{aj}$ ), nous indique la bonne qualité d'ajustement du modèle.

Les résidus sont les différences entre les valeurs Y réellement observées et celles qui sont fournies par l'équation de la régression.

D'après le tableau présenté ci-dessous, on remarque bien que les résidus ont des faibles valeurs ce qui nous confirme l'adéquation de notre modèle.

Nous pouvons bien remarquer sur le tableau que les coefficients de notre modèle appartiennent à leurs intervalles de confiance [**Limite inférieure pour seuil de confiance = 95%**, **Limite supérieure pour seuil de confiance = 95%**] ce qui prouve la significativité des coefficients.

### Test de significativité des effets

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 à une influence sur la réponse),

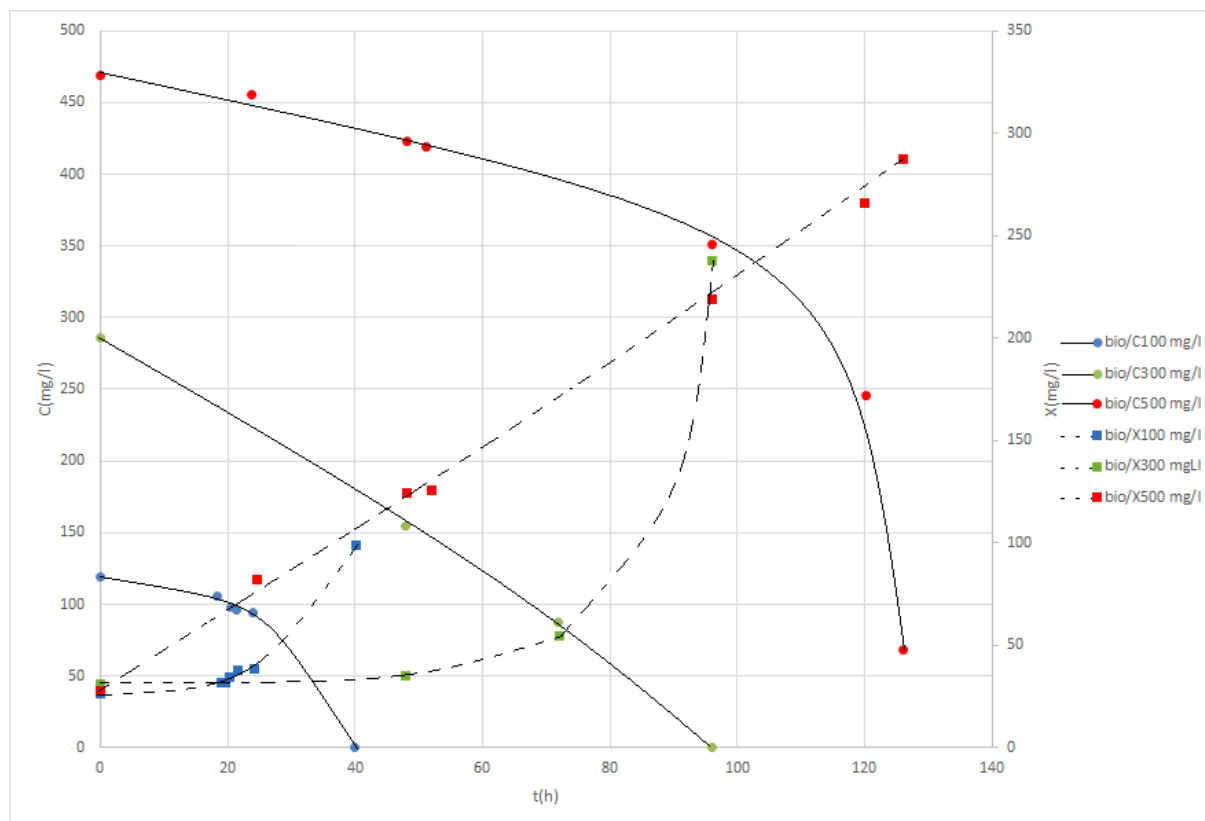
La table de student donne pour un risque  $\alpha=5\%$  et  $(n-p)=1$  donc un effet sera significatif au risque de 5 % si  $|T_i| > 6,314$

La condition  $|T_i| > T_c$  est vérifié, donc on peut dire que les paramètres du modèle sont considérés influents.

### III.7. La bio-adsorption

L'objectif de cette étude est de comparer l'évolution de la dégradation du phénol et la croissance bactérienne  $X$  (mg/L) à différentes conditions.

#### III.7.1. Effet de la concentration sur la biodégradation du phénol



**Figure III- 25: Évolution de la concentration du phénol et la croissance bactérienne à différents concentration de phénol 100, 300, 500 mg/l**

La variation de la concentration du phénol a des répercussions sur les cinétiques bactériennes. La biodégradation du phénol est sensible à l'augmentation de la concentration.

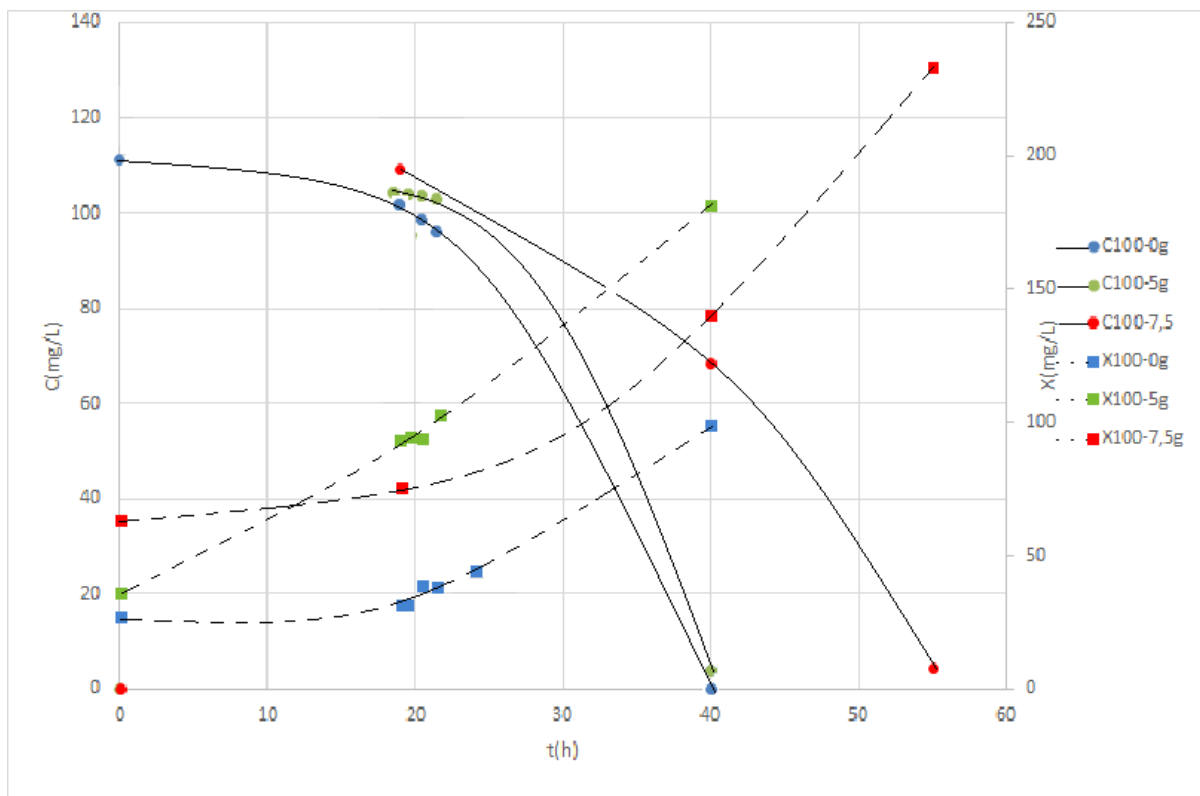
Trois essais ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires mais à des concentrations de phénol différentes (100, 300, 500mg/L).

Comme illustre la **Figure III-25**, le temps de dégradation du phénol augmente avec la concentration. Cette cinétique comporte deux phases : une 1ère phase où la concentration en phénol est constante, dite « phase d'adaptation » durant laquelle aucune dégradation du phénol n'est constatée, et une 2ème phase où la teneur en phénol diminue avec le temps.

La **Figure III-25** montre une meilleure croissance bactérienne à une concentration de 500 mg/L, estimée à 180 mg/l après 80 heures, alors que pour la même période à une concentration de 300mg/L la biomasse est de l'ordre de 80 mg/l.

A l'inverse de la croissance bactérienne, la biodégradation du phénol semble meilleure pour une concentration de 300 mg/L puisque le substrat est totalement dégradé en 95h de culture alors pour une concentration de 500 mg/L, il a fallu 125h pour obtenir ce résultat.

### III.7.2. Effet de la masse de M.C sur la bio-adsorption du phénol



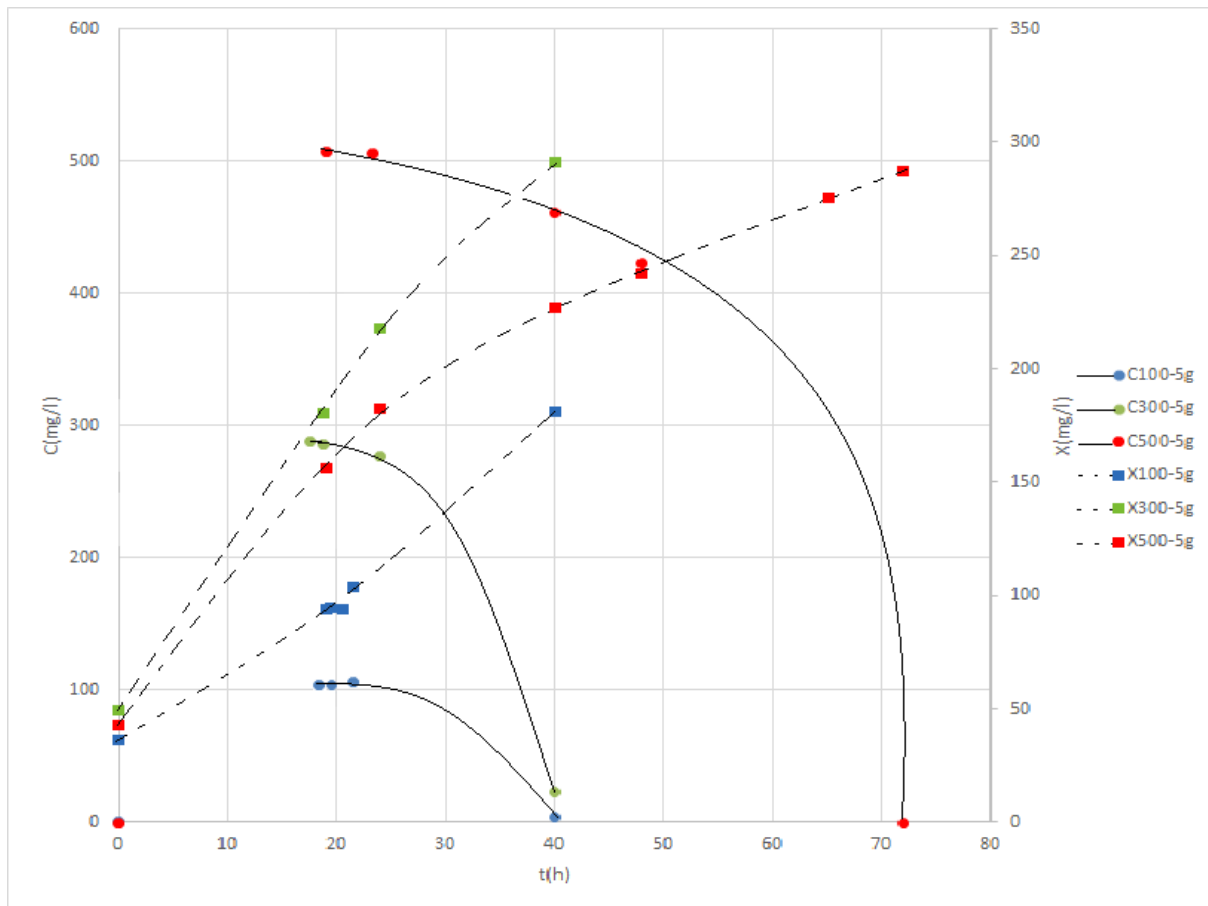
**Figure III- 26: Évolution de la concentration du phénol et la croissance bactérienne à différentes masses de M.C (0, 5, 7,5 g) et à concentration constante du phénol 100 mg/l**

D'après la figure ci-dessus, il s'avère que l'ajout d'un support dans ce cas le marc de café, pour la fixation de microorganismes améliore la cinétique de biodégradation du phénol.

On constate aussi que pour une masse du support qui est égale à 5 g la dégradation du phénol était meilleure par rapport à celle de 7,5 g d'adsorbant, puisque le substrat est totalement dégradé en 21 h pour une masse 5g, alors pour une masse de 7,5 g, il a fallu 36 h pour une dégradation totale du phénol.

On constate qu'une augmentation de la masse du support n'améliore pas la dégradation du phénol.

**III.7.3. Effet de la concentration sur la bio-adsorption du phénol**



**Figure III- 27: Évolution de la concentration du phénol et la croissance bactérienne à différentes concentration du phénol 100, 300, 500 mg/l et une masse de M.C (5g).**

Nous remarquons que la bio-adsorption du phénol est totale après 21 h pour les faibles concentrations (100 et 300 mg/L). Alors pour une concentration de 500mg/L le substrat est totalement dégradé après 53h. On constate que le temps de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du phénol.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Cette étude a montré la possibilité d'élimination du phénol présent dans les eaux sur un adsorbant naturel fabriqué localement, à partir d'un déchet agroalimentaire (marc de café), par activation thermique douce sur un four à micro-ondes.

Cette activation a permis d'obtenir une forme de marc de café ayant des propriétés physico-chimiques et structurales comparables à celles du charbon actif.

Les résultats expérimentaux montrent que :

- Le processus d'adsorption est très rapide et que l'équilibre est atteint au bout de 60 min.
- Le temps d'obtention de l'équilibre est pratiquement indépendant de la concentration initiale du phénol mais il dépend des conditions d'activation (temps et puissance)
- la capacité d'adsorption du phénol atteint 7,2 mg/g pour des conditions optimales de ( $C_{0\text{phé}} = 250 \text{ mg/L}$ ,  $T_a = 2 \text{ min}$  et  $P = 180 \text{ W}$ ).

L'étude de la cinétique d'adsorption du phénol sur le marc de café activé a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet on a appliqué quatre modèles cinétiques, le modèle de Lagergren du 1er, le modèle de Lagergren du 2ème ordre, le modèle intra particule et le modèle d'Elovich. Par comparaison des coefficients de régression des courbes, on peut donc conclure que la cinétique de la réaction d'adsorption du phénol sur le marc de café activé est fort probablement du second ordre.

De plus les résultats obtenus montrent que :

- l'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption du phénol sur le marc de café activé, avec des coefficients de corrélation pour les études linéaires, proches de 1.
- La capacité d'adsorption maximale calculée selon le modèle de Langmuir est de l'ordre de 11,35 mg/g.

Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon un plan d'expérimentation factorielle a été réalisée afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances. Ces facteurs retenus sont les suivants : la concentration initiale du phénol, le temps d'activation et la puissance d'activation.

Lors de la bio-adsorption (combinaison de deux mécanismes à savoir l'adsorption et la biodégradation) les résultats montrent que l'ajout de support (marc de café activé) améliore la cinétique d'élimination du phénol.

# **Références bibliographique**



## Références

- A. Reffasa V. Bernardeta, B.Davida, L.Reinerta [et al.]** Carbon prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation : Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, // Journal of hazardous materials. - 2009.
- A.Mekarzia** Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux // Thèse de Magister Ecole Nationale Polytechnique. - 2000.
- A.Namane [et al.]** determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZNCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> . - 2005.
- Abdelli nassima** Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. // Thèse de magister. - Université de boumerdes : [s.n.], 2012.
- Arrêté du 23 Safar 1434 correspondant au 6 janvier 2013** fixant les valeurs limites maximales et les données particulières relatives aux rejets d'effluents, de déversements ou de dépôts de matières de toute nature ne présentant pas de risques de toxicité ou de nuisance dans le domaine public hydraulique. . - 2013.
- B.E.Rittmann et P.L Mc Carty** Substrate into biofilm of any thickness // J. Environ. Eng. ASCE,. - 1998.
- Barrios-Martinez A., Barbot Marrot B, Moulin P et Roche N.** Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR // Journal of Membrane Science. - 2006.
- Bouaziz Karime Ines** Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique . - 2014.
- Bouchelta C. [et al.]** Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, J. Anal. Appl. Pyrolysis . - 2008.
- Bougdah nabil** étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite // mémoire de magister. - SKIKDA : [s.n.], 2007.
- Boulkrah Hafida** etude comparative de l'adsorption des ions de plomb sur des différents adsorbants // Mémoire de Magister Présentée à l'université du 20 août 1955 SKIKDA . - 2008.
- C.Lilet [et al.]** bactérienne, Bactériologie médicale et vétérinaire- systématique // Edition DOIN. PP 150-190. - 1983.

**Chedeville O, Debacq M, Almanza M. F et Porte C.** Use of an ejector for phenol containing water treatment by ozonation." Separation and Purification Technology . - 2007.

**Chiou C-H., Wu, C-Y, et Juang, R-S.** Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process." Chemical Engineering Journal. - 2008.

**Confais Josiane, Grelet Yvette et Guen Monique LE.** La procedure freq de sas tests d'indépendance et mesures d'association dans un tableau de CONTINGENCE [Ouvrage]. - Paris : [s.n.], 2005.

**Cunin.R** Introduction à la génétique bactérienne // ed. Vigot. - Paris : [s.n.], 1993.

**Degremont** Mémento. Technique de l'eau 10<sup>ème</sup> édition copyright . - 2005.

**demiral H, Demiral I et B. K. lu Fatma Tûmsek,** Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, // chemical engineering research and design.. - 2011.

**Elena M et F Ibanez** Etude De La Carbonisation Et L'activation De Précurseurs Végétaux Durs Et Mous // Université De Neuchâtel Des Sciences. - (2002).

**El-Sheikh A. H. [et al.]** Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques // Anal. Appl. Pyrolysis.. - 2004.

**Emilie yétérain** Bases moléculaires de la maturation et de la sécrétion de la pyoverdine chez Pseudomonas aeruginosa // Thèse doctorat de l'université de Strasbourg. - 2010.

**EPA US** Phenol. US. Environmental Protection Agency. - 1990.

**F.Edeline** L'épuration physico-chimique des eaux// Théorie et technologie, 4<sup>ème</sup> Edition. - CEBEDOC. SPRI.Liège : [s.n.], 1998.

**Francky Carassou** Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement et développement durable en vue de l'obtention du grade de maître en environnement // Maîtrise en environnement université de sherbrooke. - 2015.

**Freundlich.H et M. F J.** Phys. Chem. 57 . - 1906.

**George.E.P BOX, G. HUNTER William et HUNTER J.** Statistics for Experimenters [Ouvrage]. - New-York : [s.n.], 2005.

- Gerçel O. et H. F. Gerçel** Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, // *Chemical Engineering Journal*. 132. - 2007.
- Girgis B. S., Attia A. A. et Fathy N. A.** Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> under flowing gases, *colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. - 2007.
- Grady** Biodégradation des hydrocarbures aromatiques. - 1985.
- Gurses A. [et al.]** production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye, // *Journal of Hazardous Materials B*. 131 . - 2006.
- Hameed B. H., Salman J. M. et A. L. Ahmad** Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones // *Journal of Hazardous Materials*.. - 2009.
- IARC (international agency for research on cancer)** - Phenol - Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans.// *International Agency for Research on Cancer- World Health organization*. - Lyon : [s.n.], 1999.
- INEOS** fiche de données de sécurité-phénol version 8 . - 2016.
- INERIS** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. - 2005.
- INRS** Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES. - 2016.
- J.A.Manem et B.E Rittmann** The effects of fluctuations of biodegradable organic matter on nitrification filters // *Journal AWWA*. - 1992.
- J.Dolfing et J.M. Tiedje** Hydrogen cycling in a three food web growing on methanogenic conversion of 3-chlorobenzoate // *F.E.M.S. Microbiol.Ecol*. - 1986.
- Jacques Goupy** Introduction aux Plans d'expériences . - Dunod. Paris : [s.n.], 2001.
- Jiang H., Fang, Y., Fu, Y, et Guo, Q-X** Studies on the extraction of phenol in wastewater // *Journal of Hazardous Materials* . - 2003.
- Joce** - Commission Directive 2004/73/EC, 29th time Council directive 67/548EEC. [Revue] // *Official Journal of the European Communities*. - 2004.

- Krou N'guessan Joachim** Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques // Doctorat de l'université de toulouse . - 2010.
- Kusic H, Koprivanac N, Bozic A.L, et Selanec I**, Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study." *Journal of Hazardous Materials* . - 2006.
- Laat.J De** Influence du développement bactérien au sein des filtres de CAG sur l'élimination de composés biodégradables et non biodégradable. *Wat. Res.* 19. - 1985.
- Langmuir et Am.J.** *Chem. Soc.* 40. - 1916.
- Lecomete.P** Les sites pollués, traitement des sols et des eaux souterraines. // Édition Lavoisier, TEC & DOC. - 1995.
- lenntech BV** phenol et environnement // <http://www.lenntech.fr/phenol-environnement.htm> / éd. Copyright © 1998-2016 Lenntech B.V. All rights reserved.
- Lesage Geoffroy** Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation // thèse doctorat de l'université de toulouse. - 2009.
- Lian-Ming Sun Francis Meunier** Adsorption – aspects théoriques // technique d'ingénieur . - 2003.
- Lynch John** analyse physico-chimique des catalyseurs industriels // manuel pratique de caractérisation. - 2001.
- M.Pillet** Les plans d'expériences par la méthode de Taguchi, Les éditions d'organisation [Ouvrage]. - 2001.
- Matta R, Hanna K, et Chiron S**, Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH." *Separation and Purification Technology*. - 2008.
- Merzougui Z et F. Addoun** Effect of oxidant treatment of date pit activated carbon application to the treatment of waters, *Desalination*. - 2008.
- Messari Rachad Sarra et MAIL EL** Elimination du phénol par les procédés d'oxydation avancée. - 2013.
- Messikh Nabil** Application des reseaux de neurones pour predire le rendement de l'extraction liquide- liquide du phenol ; thèse doctorat université de annaba. - 2008.

**N.Azouaou** adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. - 2010.

**Namane Abdelkader**, Adsorption-Biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé sur du charbon actif en grains// Thèse de doctorat: Génie de l'Environnement: Alger, Ecole Nationale Polytechnique. - 2006.

**O.Ben belkacem** "Valorisation du marc de café dans le domaine du traitement des effluents de l'ennoblissement textile// Mémoire d'Ingénieur. - Boumerdès : [s.n.], 1999.

**Ozc D et A. Ersoy-Mericboyu** Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grape seed activated carbons, // Journal of Hazardous Materials. 168 . - 2009.

**Palma M. S. A, Paiva J. L, Zilli M, et Converti A**, "Batch phenol removal from methyl isobutyl ketone by liquid-liquid extraction with chemical reaction// Chemical Engineering and Processing. - 2007.

**Pelmont J** Bactéries et environnement, adaptations physiologiques// Universitaires de Grenoble. - 1993.

**Perrin R et Scharff J-P**"Chimie industrielle 1." Livre [Ouvrage]. - Paris, (Masson): : [s.n.], 1993.

**Pr.A.Philippon et Lalande Dr. V.** [www.microbe-edu.org/.../imgburk/gram3.jpg](http://www.microbe-edu.org/.../imgburk/gram3.jpg) . - 2005.

**Puhhaka J.A** Chlorophenol degradation under oxic and anoxic conditions // Water Sci. Technol. - 1992.

**Reffas abdelbaki** Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café // Thèse doctorat en génie de l'environnement. - Constantine : [s.n.], 2010.

**Sagehashi M., Nomura, T., Shishido, H, et Sakoda, A.** Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass - superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution // Bioresource Technology. - 2007.

**Salumu Freddy Shukuru** Approvisionnement en eau dans la ville de Bukavu et son impact sur les maladies de mains sales // Université officielle de Bukavu - Licence en santé. - 2010.

**Slasli M.A.** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale // Thèse de Doctorat, Université de NEUCHÂTEL. - 2002.

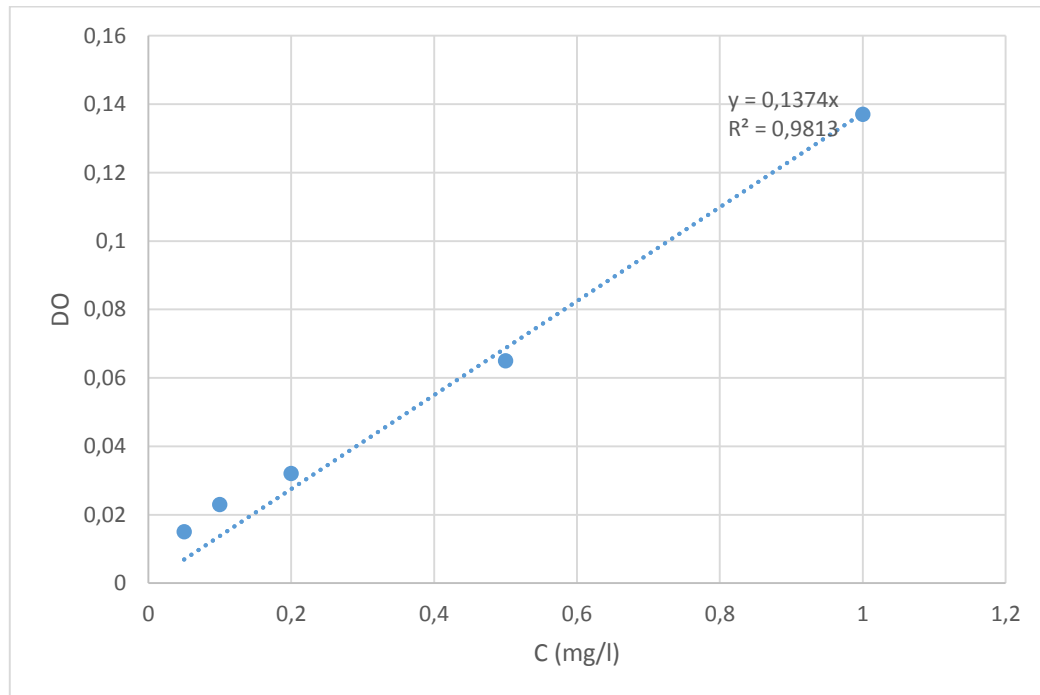
- Soleimani M. et T. Kaghazchi** Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones- An agricultural waste // *Bioresource Technology*. 99. - 2008.
- Tian.J.-y [et al.]** Hybrid process of BAC and sMBR for treating polluted raw water // *Bioresource Technology* 100. - 2009.
- Vega.R.C. [et al.]** Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects // *Food Science and Technology*. - 2015.
- Venkatachalam N, Palanichamy M, et Murugesan V**, Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO<sub>2</sub>: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2007.
- Walker.G.M et Weatherley.L.R.** Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors. // *Chemical Engineering Journal* 75 . - 1999.
- Weber et ANN. W.J VANVIEL T. B.M** *Arbor.Sci.Publ.,Ann.Arbor*. - 1980.
- Y.Elovich et O. G.Oarionoy**. Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*. - 1962.
- Y.S.HO et G.Mckay** Kinetic model for lead (II) sorption onto peat // *Ads Sci Technol* . - 1998.
- Zainudin N. F, Abdullah A. Z, et Mohamed A. R**, Characteristics of supported nano-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol." *Journal of Hazardous Materials*. - 2010.
- Zhanpeng J et hongwei Y** Integrated assessment for aerobic biodegradability of organic substances. - Tsinghua University, Beijing, China. : [s.n.], 2002.

# **Annexes**

## Annexes

### Annexe 1

#### 1-Courbe d'étalonnage de phénol à 510 nm



*Figure A- 1: Courbe d'étalonnage de phénol à 510 nm*

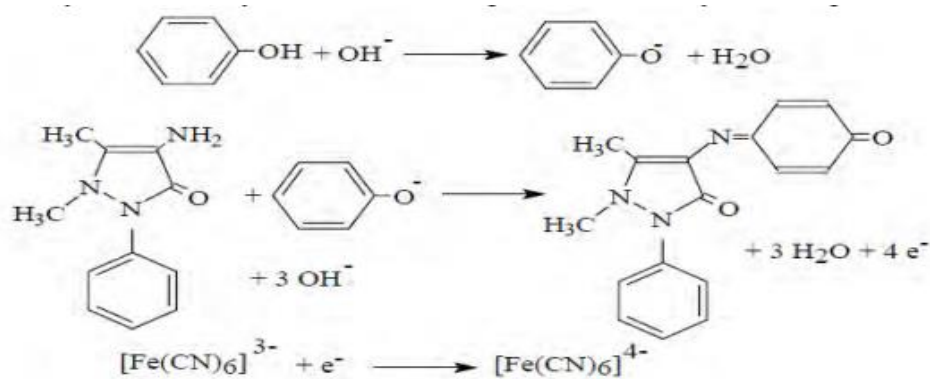
Le coefficient de corrélation obtenu est satisfaisant et implique que cette courbe peut être utilisée dans notre travail.

#### 2- Dosage de phénol (méthode de la 4-aminoantipyrine)

- **Principe**

Il s'agit de la condensation en milieu basique de l'ion phénate sur la 4-amino antipyrine en présence d'un oxydant, l'hexacyanoferrate (III) de potassium (ferricyanure de potassium).





*Figure A- 2: Mécanisme de la réaction de coloration.*

- **Appareillage et matériels utilisés**

Spectrophotomètre UV–Visible de marque (UV mini 1240 - SHIMADZU) à une longueur d'onde fixée à 510 nm muni d'une cuve en quartz de 10 mm d'épaisseur.

- **Réactifs**

Solution de ferricyanure de potassium :

- ferricyanure de potassium 8%

Solution d'4-amino-2,6-diméthylphénylhydrazine :

- Ferricyanure de potassium 2%

Solution tampon :

- Prendre 71.5ml de la solution d'ammoniac (20% et D=0.91)
- Ajouter 6.76g de NH<sub>4</sub>Cl
- Compléter la solution à 100ml

- **Mode opératoire**

La méthodologie du dosage, par UV Visible de phénol Pour un volume de 100ml d'eau à analyser (faire une dilution en respectant la gamme de concentration appropriée à cette méthode d'analyse) est basée sur les étapes suivantes :

- Ajouter 2ml de solution tampon ;
- Ajouter 2ml de 4-AAP, agiter immédiatement ;
- Ajouter 2ml de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, agiter ;
- Laisser la coloration se développer pendant 15mn ;
- Faire la lecture de la D.O. à 510nm au spectrophotomètre.

Cette méthode est valable pour des concentrations de 0.05 à 1mg/l.

## Annexe 2

### 1- L'humidité

L'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, On met 5g du marc de café dans un creuset, on pèse, puis on met l'échantillon dans une étuve à 105 °C pendant une heure. Ensuite, on le laisse refroidir dans un dessiccateur pendant 30 minutes. Après, on le repese.

La relation ci-dessous permet d'obtenir le taux d'humidité relatif :

$$H \% = [(m1 - m2 / m1] 100$$

- m1 : Le poids du creuset rempli, avant séchage, en grammes.
- m2 : Le poids du creuset rempli, après séchage, en grammes.

- **2-La densité apparente**

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Sa mesure consiste à remplir une éprouvette d'un volume V par le marc de café, ensuite on calcule la masse du contenu (la masse d'éprouvette plus le marc de café).

La masse volumique apparente est calculée par la formule suivante :

$$\rho_{app} (g/cm^3) = (m2 - m1)/V$$

- $\rho_{app}$  : densité apparente (g/cm<sup>3</sup>)
- m1 : masse de l'éprouvette seule (g)
- m2 : masse de l'éprouvette avec le charbon (g)
- V: volume de l'éprouvette (cm<sup>3</sup>)

- **3-La densité réelle**

On peut calculer expérimentalement la densité relative ou réelle du marc de café  $\gamma_s$  en divisant sa masse par celle de l'eau qu'elle déplace.

Le principe consiste à calculer le volume d'éthanol déplacé par l'introduction d'une masse de marc de café dans une éprouvette graduée ; le calcul de la masse volumique absolue (réelle) est réalisé par la formule suivante :

$$\gamma_s \text{ (g/cm}^3\text{)} = m / (V_2 - V_1)$$

$\gamma_s$  : densité réelle (g/cm<sup>3</sup>)

m : masse de M.C (g)

V<sub>1</sub> : volume de l'éprouvette sans M.C (cm<sup>3</sup>)

V<sub>2</sub>: volume de l'éprouvette avec M.C (cm<sup>3</sup>)

#### 4-Le pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution. On introduit 1 gramme du marc de café dans 1 litre d'eau, dont le pH est de 6,80, de façon à le mouiller totalement. On agite le mélange, puis, on le laisse au repos pendant 24 heures. Ensuite, on mesure le pH de la solution surnageante à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante. L'opération est répétée trois fois.

#### 5-La porosité

La porosité est due à la présence dans la structure du solide des pores, On peut mesurer la porosité avec précision à l'aide d'un pycnomètre de comparaison à l'air. Le calcul empirique et qualitatif de la porosité totale s'effectue en faisant la différence des deux densités relative et apparente.

$$\zeta (\%) = [(densité\ réelle - densité\ apparente) / densité\ réelle].100$$

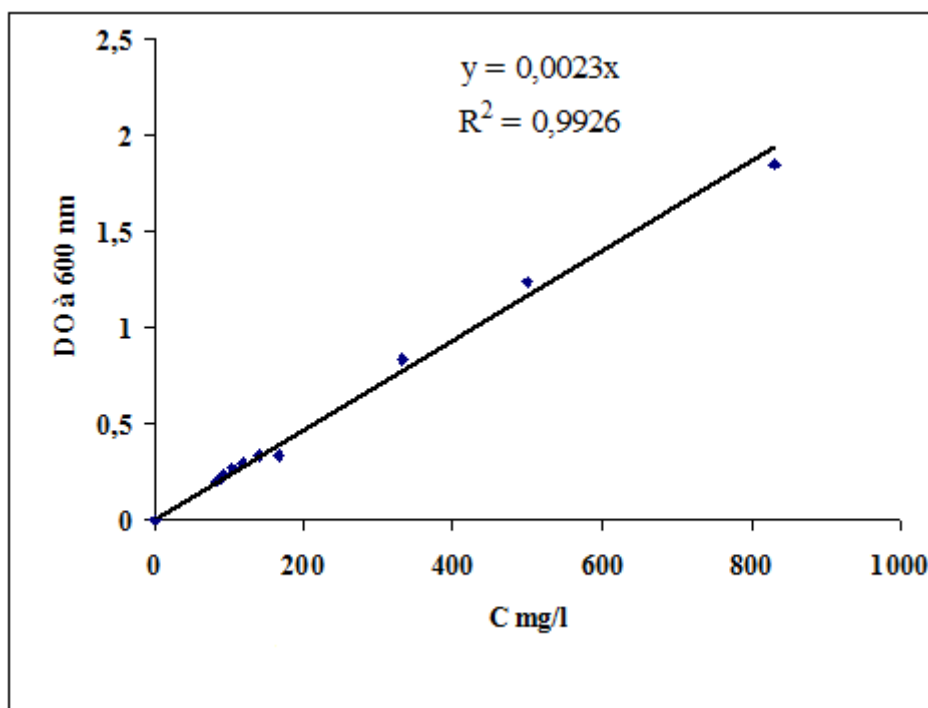
#### 6-Volume poreux total

Le volume poreux total V.P.T est déterminé à partir de la masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ ) du marc de café et de la masse volumique réelle ( $\rho_{réelle}$ ) par la relation :

$$V.P.T(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\gamma_s}$$

### Annexe 3

#### 1-La courbe d'étalonnage de la croissance bactérienne



*Figure A- 3: La courbe d'étalonnage de la croissance bactérienne*

#### 2-Le bouillon nutritif

Le bouillon nutritif utilisé pour l'enrichissement, contient :

*Tableau A- 1: Composition du bouillon nutritif*

Produit	quantité
Extrait de viande de boeuf	05g
Peptone tryptique	10g
Chlorure de sodium	05g
Eau distillée	1000 ml