

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

Thèse de Doctorat LMD en Génie de l'Environnement

Présenté par :

KHEMMARI Amira

Master en Chimie et Environnement de l'université de Boumerdès

Intitulé

Bio-élimination des polluants émergents par une biomasse morte et vivante

Membres de Jury

Président :	Mr A. CHERGUI	Professeur	ENP
Directeur de thèse :	Mr A. NAMANE	Professeur	ENP
Examineurs :	Mr R. YEDDOU	Professeur	ENS (Kouba)
	Mr H. LOUNICI	Professeur	U .Bouira
	Mme A. BOUCHOUCAH	MCA	USTHB
	Mr Y.KERCHICH	Professeur	ENP

ENP 2023

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

Thèse de Doctorat LMD en Génie de l'Environnement

Présenté par :

KHEMMARI Amira

Master en Chimie et Environnement de l'université de Boumerdès

Intitulé

**Bio-élimination des polluants émergents par une biomasse morte et
vivante**

Membres de Jury

Président :	Mr A. CHERGUI	Professeur	ENP
Directeur de thèse :	Mr A. NAMANE	Professeur	ENP
Examineurs :	Mr R. YEDDOU	Professeur	ENS (Kouba)
	Mr H. LOUNICI	Professeur	U .Bouira
	Mme A. BOUCHOUCAH	MCA	USTHB
	Mr Y.KERCHICH	Professeur	ENP

ملخص

محتوى هذا البحث يتمثل في دراسة إمكانية تثمين بقايا طبيعية (حبوب القهوة التي يتم تنشيطها بواسطة فرن الميكروويف) ، وتطبيقها على التخلص من الفينول الموجود في المياه الملوثة. تم توصيف حبوب القهوة التي تم الحصول عليها بالطرق التحليلية مثل: تحليل العناصر ، المسح المجهر الإلكتروني (MEB) والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR). ثلاث تقنيات استعملت بهدف إزالة الفينول.

الإمتزاز في نظام مغلق ، أعطت اختبارات قدرة امتصاص قصوى قدرها 2.87 مغ/غ و 8,30 مغ/غ لـ MCNA و MCA على التوالي. يتبع امتزاز الفينول بشكل مناسب نموذج Langmuir ، وحركية الامتزاز من النوع الثاني ، وقد سمحت لنا الدراسة الديناميكية الحرارية بملاحظة أن عملية الامتزاز غير عفوية طاردة للحرارة.

تقنية الإمتزاز البيولوجي في نظام مغلق عن طريق بكتيريا « *Pseudomonas aeruginosa* » في مختلف الشروط التجريبية . تقنية الإمتزاز بنظام مستمر التي سمحت بتقييم بعض العوامل التجريبية مثل، ارتفاع الطبقة، التركيز الأولي للفينول و التدفق . سمحت الطريقة التي تعتمد على المخطط التجريبي بتصميم نموذج خطي يشرح بشكل مبسط و فعال النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية : الفينول ، قصى القهوة ، الامتزاز ، التحلل البيولوجي، التنشيط، المخطط التجريبي

Abstract

The present research consists to study the potential of valorization of a natural residue (coffee grounds activated by microwaves), and its application to the elimination of phenol from polluted water. The obtained coffee grounds were characterized by analytical methods such as: elemental analysis, scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR).

A batch adsorption, tests gave a maximum adsorption capacity of 2,87 mg.g⁻¹ and 8,30 mg.g⁻¹ for MCNA and MCA respectively. The adsorption of phenol suitably follows the Langmuir model, the adsorption kinetics are of the pseudo-second order type and the thermodynamic study has enabled us to observe that the adsorption process is non-spontaneous exothermic.

A continuous adsorption allows evaluating certain operating parameters of the column, such as the height of the bed, the initial concentration of phenol and the flow.

A batch adsorption-degradation by bacteria "*Pseudomonas aeruginosa*" under various operating conditions

A study based on the use of experimental design allows establishing a linear regression which explains in a simple and effective way the experimental results.

Keywords: phenol, coffee grounds, adsorption, biodegradation, activation, experimental designs.

Résumé:

Ce travail consiste à étudier le potentiel de valorisation d'un résidu naturel (marc de café activé par micro-ondes), et son application à l'élimination du phénol des eaux polluées. Les résidus de café ont été caractérisés par des méthodes analytiques telles que: l'analyse élémentaire, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge (FTIR).

Trois techniques d'élimination du phénol ont été envisagées :

Une adsorption en batch, les tests ont donné une capacité d'adsorption maximale de 2,87 mg.g⁻¹ et 8,30 mg.g⁻¹ pour MCNA et MCA respectivement. L'adsorption du phénol suit convenablement le modèle de Langmuir, la cinétique d'adsorption est de type pseudo-second ordre et l'étude thermodynamique nous a permis d'observer que le processus d'adsorption est exothermique non spontané.

Une adsorption en continu qui a permis d'évaluer certains paramètres opératoires de la colonne, tels que la hauteur du lit, la concentration initiale de phénol et le débit d'alimentation.

Une adsorption-dégradation en batch par des bactéries « *Pseudomonas aeruginosa* » dans différentes conditions opératoires.

Une démarche basée sur l'utilisation des plans d'expériences a permis d'établir des modèles de régression linéaire qui explique d'une façon simple et efficace les résultats expérimentaux.

Mots clés : phénol, marc de café, adsorption, biodégradation, activation, plans d'expériences.

Remerciements

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Le présent travail, a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement (LSTE) du département de génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique. Je tiens à remercier Madame le **Professeur Naima BELHANECHÉ**, Directrice de ce laboratoire pour l'intérêt qu'elle a manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie chaleureusement, Monsieur le **Professeur Abdelkader NAMANE**, Directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant cette étude, l'intérêt qu'il a porté à mon travail, tout au long de son évolution, pour son investissement, son encadrement et sa rigueur scientifique. Il a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche. Il a été présent dans mes débuts incertains, dans les moments de découragements où le doute s'installe. Il a su gérer mon stress sans jamais me faire part du sien. Merci Monsieur.

Je remercie Monsieur **Abdelmalek CHERGUI**, **Professeur** à l'Ecole Nationale Polytechnique, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.

J'exprime mes profonds remerciements aux membres du jury, Monsieur **Réda YEDDOU**, **Professeur** à l'Ecole Nationale Supérieure de Kouba, Monsieur **Hakim LOUNICI**, **Professeur** à l'Université de BOUIRA, Madame **Affaf BOUCHOUCHA**, **Maitre de conférences A**, à l'Université de Bab-Ezzouar, et Monsieur **Yacine KERCHICH**, **Professeur** à l'Ecole Nationale Polytechnique, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Madame **Karima DERAMCHI**, **Professeur** à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'aide qu'elle m'a accordée.

Egalement, Je remercie Madame **Hamida BOUAAM**, notre secrétaire au département génie de l'Environnement pour son divertissement, sa joie et sa bonne humeur qu'elle apporte au département.

Je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Je pense aux membres de laboratoire avec qui j'ai passé des moments agréables.

Enfin, je ne saurais terminer cette liste sans adresser un remerciement particulier à ceux qui m'ont soutenu dans l'ombre, mes parents, mon mari, mes frères et sœurs, sans qui ce travail

n'aurait jamais pu voir le jour. Je leur dédie ce travail en témoignage de ma profonde reconnaissance pour toute la patience et les sacrifices qu'ils ont consentis pour moi et dont je leur serai à jamais redevable.

DEDICACES

Je dédie ce travail

*A mes chers adorables parents, **SAFIA** et **BOUZID**, à ceux que j'aime par-dessus tout, c'est difficile de transcrire en quelques mots tout l'amour que je leurs porte. Merci d'avoir sacrifiée pour que vos enfants grandissent et prospèrent, vous êtes toujours présents et ²continus de l'être pour faire mon bonheur. Merci pour vos encouragements et sacrifices.*

*A mama **Hassina**, celle que je ne pourrai jamais assez la remercier pour tout ce qu'elle a fait pour moi.*

*A ma sœur jumelle **Amina**, celle qui signifie tant pour moi.*

*A mes chères sœurs, **Maria** et **Nadia** qui m'ont tant encouragé, et qui ont attendu ma réussite.*

*A mes chers frères **Mohamed Amir** et **Riadh** pour leur soutien.*

*A mon Mari **Samir**, qui m'a toujours soutenu, pour ses encouragements et son aide précieuse.*

*A ma fille **Celine**, mon soleil qui rayonne ma vie.*

*A ma belle-sœur **Hanane** et mon beau-frère **Islem**.*

*A mes neveux, adorables anges, **Mohamed Iyad**, **Mohamed Aylan**, **Damya** et la petite **Ibtihal**.*

A mes chers tantes et oncles.

A mes chers cousines et cousins,

*A ma belle-famille '**ASSAS**'.*

*A Tout mes Amis en particulier **Hadjer**,*

A toute ma famille.

A tous ceux qui m'ont nourri de leur savoir.

A la mémoire de :

Mes chers grands parents.

Mes très chères tantes «*Baya et Rabiaa*».

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....	15
Chapitre I : Synthèse bibliographique	18
Volet 1 : Le phénol : Pollution et Traitement.....	20
I.1.1 Présentation :	20
I.1.2 Principales sources d'exposition	21
I.1.3 Toxicité et écotoxicité du phénol.....	21
I.1.4 Techniques de traitement des rejets phénoliques	22
Volet 2 : Adsorption du phénol	27
I.2 Adsorption du phénol.....	27
I.2.1 Définition et principe.....	27
I.2.2 Nature d'adsorption	27
I.2.3 Description du mécanisme d'adsorption	29
I.2.4 Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption	30
I.2.5 Classification des isotherme d'adsorption.....	31
I.2.6 Les modèles d'adsorption.....	32
I.2.7 La cinétique d'adsorption :.....	34
I.2.8 Les différents types d'adsorbants	36
I.2.9 Adsorption dynamique	37
Volet 3 : Couplage adsorption-biodégradation du phénol	42
I.3 Couplage adsorption-biodégradation du phénol	43
I.3.1 Biodégradation des phénols.....	43
I.3.2 Mécanisme de dégradation du phénol par <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	43
I.3.3 Facteurs influençant la biodégradation :.....	44
I.3.4 Cinétique de croissance bactérienne.....	45
I.3.5 Modélisation de la cinétique microbienne en batch	46
I.3.6 Procédé de bio- adsorption	46
Volet 4 : La méthodologie des plans d'expériences.....	50

I.4	Plan d'expériences et modélisation mathématique	50
I.4.1	Introduction	50
I.4.2	Notion et intérêt d'un plan d'expérience	50
I.4.3	Notion d'espace expérimental ou domaine d'étude.....	51
I.4.4	Méthode de plan factoriel complet	51
I.4.5	Etapes de constituent d'un plan factoriel complet	52
I.4.6	Tests de significativité des effets et validation du modèle	53
	Chapitre II : Matériels et méthodes	57
II.1	Préparation des adsorbants	58
II.2	Préparation des solutions de phénol	58
II.3	Techniques d'analyses et de caractérisation.....	59
II.4	Essais de la cinétique et d'isothermes d'adsorption du phénol en batch	59
II.5	Etude de thermodynamique.....	60
II.6	Etude d'adsorption du phénol sur marc du café en continu	61
II.7	Etude du couplage adsorption-biodégradation du phénol en batch.....	62
II.7.1	Analyse statistique.....	64
	Chapitre III : Résultats et discussion.....	65
III.	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	68
III.1	Caractérisation des adsorbants	68
III.1.1	Caractérisation physico-chimique des adsorbants	68
III.1.2	Analyse structurale par spectroscopie FTIR	68
III.1.3	Analyse microscopique	70
III.2	Adsorption du phenol en mode batch.....	73
III.2.1	Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption	73
III.2.2	L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption	74
III.2.3	Influence de mode d'activation (Temps et puissance d'activation).....	80
III.2.4	Effet de la concentration initial en phénol sur la capacité d'adsorption	81

III.2.5	Effet du temps et de la puissance d'activation.....	83
III.2.6	Optimisation du processus d'adsorption du phénol.....	91
III.3	Etude de l'adsorption en dynamique.....	99
III.3.1	Influence de la hauteur du lit	99
III.3.2	Influence de la concentration initiale	101
III.3.3	Influence du débit d'alimentation	102
III.4	Couplage adsorption-biodégradation du phénol	115
III.4.1	La biodégradation du phenol en batch sur cellules libres	115
III.4.2	Adsorption du phénol sur mac du café activéensemencé par <i>Pseudomonas aeruginosa en batch</i>	117
	Conclusion générale	120
	Références bibliographiques	123
	Annexes.....	134

Liste des abréviations

- B_T** : la constante de Temkin (J.mol^{-1})
C₀ : concentration initiale de la solution (mg.L^{-1})
C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})
F : capacité fractionnaire
H_L : Hauteur du lit (cm)
H_Z : hauteur de la zone de transfert de matière (cm)
IR : Infrarouge
K₁ : constante de vitesse d'adsorption de premier ordre (min^{-1})
K₂ : constante de vitesse d'adsorption de second ordre ($\text{g. mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$)
K_c : constante d'équilibre
K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ($\text{mg.g}^{-1} .\text{min}^{-1/2}$)
K_F : constante de Freundlich, ($\text{mg.g}^{-1}/(\text{mg.L}^{-1})^{1/n}$)
K_L : coefficient de Langmuir (L.mg^{-1})
K_T : la constante de liaison à l'équilibre
K_S : la constante de saturation (mg.L^{-1})
L_i : la valeur de l'épaisseur de la couche limite unités ?
m : masse d'adsorbant (g)
MCA : marc du café activé
MCN : marc du café non activé
MEB : Microscopie électronique à balayage
n : constante de Freundlich, associée à l'affinité de l'adsorption
N_Z : Nombre d'unité de transfert
Q : débit volumique (mL.min^{-1})
q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1})
q_m : capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})
q_t : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (mg.g^{-1})
t : temps (min)
t_p : temps de fonctionnement au point de percée (min)
t_s : temps de fonctionnement au point de saturation (min)
V : volume de l'échantillon (L)
T : Température (K)
U_Z : vitesse de déplacement de la ZTM (cm.min^{-1})
V : Volume (L)
V_p : Volume épuré au point de percée (mL)
V_s : Volume épuré au point de saturation (mL)
X : masse de soluté adsorbée (mg).

α : Le taux d'adsorption initiale en ($\text{mg.g}^{-1} .\text{min}^{-1}$)

β : Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g.mg^{-1}).

ε : porosité d'adsorbant (%)
μ : taux de croissance (h^{-1}).

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I. 1 : Propriétés physico-chimiques du phénol 21

Tableau I. 2 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption 28

Chapitre II

Tableau II. 1 : Conditions opératoire pour l'étude d'adsorption dynamique 62

Chapitre III

Tableau III. 1 : Principales caractéristiques physico-chimiques des deux adsorbants préparés 68

Tableau III. 2 : Constantes de cinétiques d'adsorption du phénol sur le marc de café non activé à différentes températures 77

Tableau III. 3 : Constantes d'isothermes d'adsorption du phénol sur le marc de café non activé à différentes températures 79

Tableau III. 4 : Valeurs des grandeurs thermodynamique 80

Tableau III. 5 : Constantes et coefficients de corrélation des modèles de cinétique d'adsorption de phénol sur MCA (2min, 180W) à différentes concentrations 83

Tableau III. 6 : Constantes et coefficients de corrélation des modèles de cinétique d'adsorption du phénol sur MCA en fonction de la puissance et le temps d'activation 87

Tableau III. 7 : Constantes d'isotherme à différentes conditions d'activation 90

Tableau III. 8 : Facteurs et niveaux codés pour la conception de l'expérience 91

Tableau III. 9 : Résultats expérimentaux de plan factoriel complet 2^3 92

Tableau III. 10 : Estimations des coefficients 93

Tableau III. 11 : Analyses de la variance (ANOVA) 94

Tableau III. 12 : Récapitulatif des différents calculs 100

Tableau III. 13 : Récapitulatif des différents calculs 102

Tableau III. 14 : Récapitulatif des différents calculs 103

Tableau III. 15 : Evolution des différents paramètres d'évaluation en fonction des conditions opératoires 112

Annexes

Tableau A. 1 : Composition du bouillon nutritif 138

Tableau A. 2 : Table de Fisher 143

Tableau A. 3 : Table de Student 144

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1 : Structure de la molécule de phénol	20
Figure I. 2 : Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant	27
Figure I. 3 : Méthode analytique statique en mode cuvé dite en batch.....	29
Figure I. 4 : Méthode analytique dynamique dite en lit filtrant ou en colonne ouverte.....	29
Figure I. 5 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption.....	30
Figure I. 6 : Classification des isothermes d'adsorption selon	32
Figure I. 7 : Courbe de percée et principe de la saturation de CAG	38
Figure I. 8 : Métabolites et enzymes des deux chemins oxydatifs « meta » et « ortho » pour la dégradation du phénol	43
Figure I. 9 : Aspects microscopique de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (354×300).....	44
Figure I. 10 : Phases de la croissance bactérienne en milieu liquide	45
Figure I. 11 : Mécanismes mis en jeu dans un bioréacteur hybride à support adsorbant.....	48
Figure I. 12 : Le domaine des facteurs	51

Chapitre II

Figure II. 1 : Dispositif expérimental de l'adsorption en batch	60
Figure II. 2 : Dispositif utilisé pour l'adsorption en écoulement descendant	62
Figure II. 3 : Dispositif expérimental de la bio-adsorption en batch	64

Chapitre III

Figure III. 1 : Spectre infrarouge du marc de café non activé	69
Figure III. 2 : Spectre infrarouge du marc de café activé	69
Figure III. 3 : Images au MEB de MCN	70
Figure III. 4 : Images au MEB pour MCA	71
Figure III. 5 : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol à une concentration de 300mg.L ⁻¹ , pour les deux adsorbants marc du café non activé et marc du café activé (2min/180W)	74
Figure III. 6 : Isothermes d'adsorption du phenol sur MCN à différentes températures.....	75
Figure III. 7 : Modèles cinétiques d'adsorption du phénol sur MCN à différente températures	76
Figure III. 8 : Modèles d'isothermes d'adsorption du phénol-MCN à différente températures.....	77
Figure III. 9 : Tracé de Ln k _c en fonction de 1/T	80

Figure III. 10 : Evolution de la capacité d'adsorption sur MCA (2min, 180W) en fonction de temps à différentes concentrations	81
Figure III. 11 : Modèles cinétiques d'adsorption du phénol-MCA(2min, 180W) à différentes concentrations initiales.....	82
Figure III. 12 : Effet du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W), $C_0= 300\text{mg.L}^{-1}$	84
Figure III. 13 : Modèles cinétiques d'adsorption du phénol-MCA à différents temps d'activation ; $P_a= 180\text{W}$	85
Figure III. 14 : Isotherme d'adsorption du phénol par MCA à 180w.....	88
Figure III. 15 : Modèles d'isotherme d'adsorption du phénol-MCA à différents temps d'activation ; $P_a= 180\text{W}$	89
Figure III. 16 : Comparaison entre les réponses estimées et expérimentales.....	92
Figure III. 17 : Test de Pareto Chart.....	93
Figure III. 18 : Les effets d'interaction pour Q_e	95
Figure III. 19 : (a) Tracé de surface des effets du C_0 phénol et t_a sur l'adsorption du phénol, (b) Tracé de surface des effets du C_0 phénol et P_a sur l'adsorption du phénol.....	96
Figure III. 20 : Fonctions de désirabilité pour l'optimisation de la réponse.....	97
Figure III. 21 : courbe de percée pour différentes hauteurs du lit	100
Figure III. 22 : Courbes de percée pour différentes concentrations initiales.....	101
Figure III. 23 : Courbes de percée pour différents débits d'alimentation.....	102
Figure III. 24 : Variation du temps de percée et de saturation en fonction des différents paramètres opératoires.....	104
Figure III. 25 : Variation de volume de percée et de saturation en fonction des différents paramètres opératoires.....	105
Figure III. 26 : Variation de la quantité éliminée par la ZTM en fonction des différents paramètres opératoires.....	106
Figure III. 27 : variation de la quantité éliminée par le marc du café en fonction des différents paramètres opératoires	107
Figure III. 28 : variation de la capacité fractionnaire en fonction des différents paramètres opératoires	108
Figure III. 29 : Variation de la hauteur de ZTM en fonction des différents paramètres opératoires	109
Figure III. 30 : Variation du nombre d'unité de transfert en fonction des différents paramètres opératoires.....	110

Figure III. 31 : variation de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction des différents paramètres	111
Figure III. 32 : Évolution de la concentration du phénol et la croissance bactérienne à différents concentration de phénol 100, 300, 500 mg.L ⁻¹	116
Figure III. 33 : 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 ⁻¹	117
Figure III. 34 : Évolution de la concentration du phénol et la croissance bactérienne à différentes concentration du phénol 100, 300, 500 mg.L ⁻¹ et une masse de M.C (5g)	118

Annexes

Figure A. 1 : Courbe d'étalonnage de phénol à 510 nm	134
Figure A. 2 : Mécanisme de la réaction de coloration.....	134
Figure A. 3 : La courbe d'étalonnage de la croissance bactérienne	138
Figure A. 4 : Modèle d'isotherme d'adsorption du phénol sur MCA à différents temps d'activation ; P _a =300W	139
Figure A. 5 : Modèle d'isotherme d'adsorption du phénol sur MCA à différents temps d'activation ; P _a =450W	140
Figure A. 6 : Modeles de cinétique d'adsorption du phénol sur MCA à différents temps d'activation ; P _a =300W	141
Figure A. 7 : Modèles de cinétique d'adsorption du phénol sur MCA à différents temps d'activation ; P _a =450 W	142

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare. Or, l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur cette richesse au point de perturber son cycle naturel.

En effet, de nombreuses substances qui ont été détectées dans l'environnement, certaines substances sont réglementées et répondent en général à des caractéristiques de persistance, bioaccumulation et/ou toxicité, d'autres substances dites " Polluants émergents " qui n'ont pas encore été incluse dans les programmes de suivi et dont le comportement, le devenir et les effets (éco)toxicologiques ne sont pas bien compris ou pas encore suffisamment étudiés. On peut citer les phénols ou encore leurs dérivés tels que les chlorophénols, les nitrophenols et les diméthylphénols (**NORMAN**).

Selon la recommandation de l'Organisation mondiale de la santé (OMS), la concentration admissible de contenu phénolique dans les eaux potables est de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ [**OMS-1984**] et les réglementations de l'Agence de protection de l'environnement (EPA) appellent à réduire la teneur en phénol des eaux usées à des concentrations inférieures à 1mg.L^{-1} (**EPA-1984**) ce qui est en accord avec la réglementation algérienne qui tolère une concentration maximale des phénols de $0,5 \text{mg.L}^{-1}$ pour les rejets industriels (**Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006**).

La pollution phénolique entraîne des perturbations et une contamination de l'environnement et provoquent de nombreux effets délétères sur les systèmes vivants. Les vapeurs et les solutions de phénol sont toxiques et pénètrent facilement dans le corps par la peau. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons (**Abd Gami et al., 2014**). Par conséquent, l'élimination des phénols des eaux et des eaux usées est une question importante pour protéger la santé publique et l'environnement.

Concernant la pollution phénolique aqueuse, plusieurs techniques de traitement, sont utilisées. Elles diffèrent les unes des autres ; on peut en citer la séparation par membranes (**Ali, J et al., 2021**), les réactions photo-catalytiques (**Vaiano et al., 2018**), le traitement biologique (**Ali et al., 2012 ; Namane et al., 2012**), l'adsorption (**Zhang et al., 2016**), les procédés d'extraction liquide- liquide (**Saien et Asrami, 2021**).

La technique d'adsorption, sur laquelle repose cette étude a montré de grandes capacités de traitement des eaux usées, notamment industrielles. Elle est également très simple et efficace pour éliminer la pollution organique. Cependant, son efficacité dépend en grande partie de la nature du support utilisé comme adsorbant, en particulier en ce qui concerne son coût, sa

disponibilité et sa régénération. Une grande variété de matériaux carbonés ont l'aptitude de fixer le phénol d'un milieu aqueux. Parmi ces matériaux, le marc de café a fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. (Namane et al., 2005).

D'autre part, Le défi de la société est la gestion des matières résiduelles générées par la consommation de matières premières. Dans un cadre de développement durable, l'Algérie a opté pour une politique de gestion intégrée des déchets. C'est-à-dire passer de l'étape déchet à celle de matière, afin d'opérationnaliser la Stratégie Nationale pour la Gestion Intégrée des Déchets (SNGID) à horizon 2035 (GID, 2019).

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité de l'élimination du phénol des solutions aqueuses en utilisant un déchet qui est du marc de café activé par micro-ondes. Après sa caractérisation, l'élimination de phénol par adsorption dans les solutions aqueuse a été étudié en batch et en système continu.

Pour cela, cette thèse sera structurée en trois (03) chapitres :

Le premier chapitre est une revue bibliographique, il est subdivisé en quatre (04) volets.

Le premier volet portera sur le phénol, la pollution engendrée par ce dernier et les différents traitements appliqués aux rejets phénoliques. L'élimination du phénol par adsorption fera l'objet du deuxième volet.

Le troisième volet comporte une étude d'élimination du phénol par bio-adsorption, en couplant deux techniques : la biodégradation par la souche bactérienne *Pseudomonas aeruginosa* et l'adsorption sur le marc de café.

Dans le quatrième volet, des rappels sur les plans d'expériences seront évoqués.

Les considérations développées dans les volets précédents seront appliquées dans la partie expérimentale. Cette dernière débutera par la description du matériel, des méthodes analytiques utilisées ainsi que le protocole expérimental. Tous ces éléments feront l'objet du deuxième chapitre.

Le chapitre trois présentera l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation.

Ce manuscrit s'achèvera par une conclusion synthétisant les principaux résultats obtenus à l'issue de cette étude et des perspectives seront suggérées.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels. Le rejet des eaux chargées en phénol conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé humaine. La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée à partir de l'application de plusieurs types de procédés de traitements destructifs. Dans ce chapitre, nous commençons par un état d'art sur le phénol en mettant en évidence la pollution de l'eau liée aux phénols et ses toxicités. Nous nous intéressons aussi à présenter quelques procédés de traitement servant à l'élimination du phénol en mettant l'accent sur l'adsorption et la bio-adsorption. Nous finirons ce chapitre par des notions sur le plan d'expériences.

Volet 1 : Le phénol : Pollution et Traitement

Volet 1 : Le phénol : Pollution et Traitement

I.1.1 Présentation :

Le phénol, également connu sous le nom d'hydroxybenzène, est un composé organique aromatique, sa formule chimique est C_6H_5OH , constitué du groupe hydroxyle attaché au groupe hydrocarboné aromatique (**figure I.1**) (INRS, 2011).

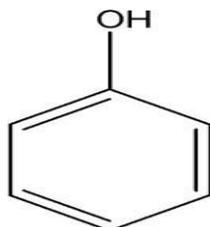


Figure I. 1 : Structure de la molécule de phénol

Le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores aux conditions ambiantes habituelles et possède des propriétés hygroscopiques dans l'eau et légèrement dans les solvants organiques qui les rendent facilement déversées ou fuites dans l'eau de surface ou à l'intérieur de la source d'eau souterraine et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre (ATSDR, 2008). Sa limite olfactive est égale à $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ (ETSC et DRC, 2008). Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité, le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Le tableau suivant résume ses principales propriétés physico-chimiques.

Cependant, les composés phénoliques sont des contaminants courants dans les eaux usées en raison de leur présence commune dans les effluents de nombreux procédés industriels. En effet, Les phénols sont utilisés pour la synthèse de produits chimiques, pesticides, colorants et produits pharmaceutiques (Ocampo-Perez et al., 2011 ; Desmiarti et al., 2019). Ils sont largement utilisés en pétrochimie, raffineries, traitement du charbon, les industries pharmaceutiques et agroalimentaires, les résines polymères et les pesticide (Xie et al., 2020).

Les trois principales applications des phénols se situent dans la fabrication des résines phénoliques, du bisphénol A et du caprolactame.

Tableau I. 1 : Propriétés physico-chimiques du phénol
(INRS, 2017)

Paramètres	Valeur
Facteur de conversion (dans l'air à 20°C)	1 ppm = 3,91 mg.m ⁻³
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	94,11
pK _a	9,99 à 20°C
Point de fusion (C°)	40,9
Point d'ébullition (C°)	181,8
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	83,5 à 20 °C 85,7 à 25 °C
Densité (g.cm ⁻³)	1,07
Viscosité dynamique (mPa.s)	3,44
Densité gaz/vapeur	3,24
Diamètre cinétique (Å)	5,23
Limite d'explosivité dans l'air (% Vol)	1,7 - 8,6

I.1.2 Principales sources d'exposition

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

Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers, le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence de phénol dans l'environnement. Il en est de même pour les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac.

I.1.3 Toxicité et écotoxicité du phénol

Le phénol est considéré comme le principal polluant préoccupant en raison de ses effets nocifs et toxiques, et peut s'accumuler dans l'organisme vivant. Une exposition au phénol causée par une exposition directe ou accidentelle peut perturber le système métabolique chez les microorganismes, humains ou animaux.

a. Sur la santé humaine :

Le phénol est une substance irritante et fortement corrosive. Il a une forte capacité à pénétrer dans l'organisme en traversant la peau et les muqueuses. Les systèmes cardiovasculaire et

nerveux sont également des cibles. Il est à signaler que les phénols synthétiques sont plus toxiques que ceux existant à l'état naturel.

Les vapeurs sont également toxiques. Quand du phénol est inhalé, différents symptômes apparaissent : une soif intense, des vomissements, une respiration profuse, une hypotension, des nausées, des douleurs abdominales, des diarrhées, une hémolyse, une cyanose, des convulsions et dans certains cas, un coma (**Abd Gami et al., 2014**).

b. Sur l'environnement :

Les études sur le phénol et ses dérivés révèlent qu'ils sont toxiques et très dangereux pour la vie aquatique (**Abd Gami et al., 2014 ; Muhire et al, 2020**).

Des concentrations de 2 mg.L^{-1} et plus dans l'environnement aquatique peuvent provoquer des effets secondaires sur le développement de certains poissons entraîner même leur mortalité (**Weiyang et al., 2018**).

Pour cela, des législations ont donc été mises en place pour réguler la teneur en phénol des eaux résiduaires.

Dans l'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

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) (**INERIS, 2005**).

I.1.4 Techniques de traitement des rejets phénoliques

En raison de la forte toxicité du phénol dans l'eau, il est nécessaire de traiter les solutions phénolées avant de les jeter dans le milieu naturel. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés.

Le traitement peut être effectué par des procédés physiques, chimiques ou biologiques. Le choix des technologies à utiliser dépend principalement de la concentration des polluants (en amont et en aval du traitement) et de critères économiques.

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.

a. Les techniques destructives

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

1. 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 (**Dalhatou, 2014**).

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 sous forme liquide (**Matta et al., 2008**).
- **La réaction d'ozonation** : Certains procédés d'oxydation avancés à base d'ozone sont étudiés depuis trois décennies (comme les couplages O_3/H_2O_2 et UV/ O_3 ,) et d'autres plus récemment, comme l'ozonation catalytique (**Bak, 2013**). Le but de ces procédés est d'augmenter la formation de radicaux libres, notamment les radicaux hydroxyles (HO°), qui ont un plus fort potentiel d'oxydation (HO° , $E^0 = 2,8$ V) que l'ozone moléculaire (O_3 , $E^0 = 2,07$ V) et/ou de convertir les composés organiques en dioxyde de carbone (**Hoang, 2009**).
- **l'oxydation électrochimique** : sont des technologies respectueuses de l'environnement qui présentent des avantages par rapport à d'autres techniques de mise en œuvre facile, sans ajout de produits chimiques et haute efficacité. Parmi ces procédés, on peut citer l'oxydation d'Electrofenton H_2O_2 / Fe^{2+} , et Electro-Oxydation (**Aimer, 2019**).

2. 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. Le premier consiste à dégrader les résidus organiques en milieu aérobie, en libérant du gaz carbonique. Il existe deux types de traitement. Le deuxième, en milieu anaérobie conduit à une fermentation, libérant ainsi du gaz carbonique et du méthane. (**Ali et al., 2016**).

3. 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.

Les principaux systèmes oxydants sont les couples : UV/TiO₂, où TiO₂ commercial en poudre possède une surface spécifique relativement importante (Daabool et Hussein, 2016), et UV/H₂O₂ appelé **réactions photo-Fenton** qui sont basées sur l'utilisation simultanée de l'eau oxygénée et des rayonnements UV (H₂O₂/UV) (Kusic et al., 2009 ; Aimer, 2019).

b. 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 :

1. 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 élevée en phénol (Li et al., 2016).

2. 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 (Jisha et al., 2021).

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

3. 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.

Volet 2 : Adsorption du phénol

Volet 2 : Adsorption du phénol

I.2 Adsorption du phénol

I.2.1 Définition et principe

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface qui décrit l'interaction entre deux phases non miscibles qui forment une couche d'interface par transfert d'une molécule d'un fluide en vrac (liquide ou gazeux) à une surface solide. La molécule qui s'accumule à l'interface s'appelle 'adsorbat' et le solide sur lequel l'adsorption se produit s'appelle 'adsorbant' (Chiou, 2003).

Le phénomène d'adsorption dépend de l'adsorbant, de l'adsorbat et de la solution, et il faut donc tenir compte des différentes interactions pouvant exister dans le système ternaire adsorbant/adsorbat/solution (Figure I.2). En effet, l'efficacité de la technique dépend non seulement des caractéristiques de l'adsorbant, mais aussi des différentes interactions existant entre le matériau et le polluant, le matériau et le solvant, le polluant et le solvant, et enfin entre les molécules de polluant(s). Il est important de noter que, dans le système ternaire, chaque composant possède ses caractéristiques propres.

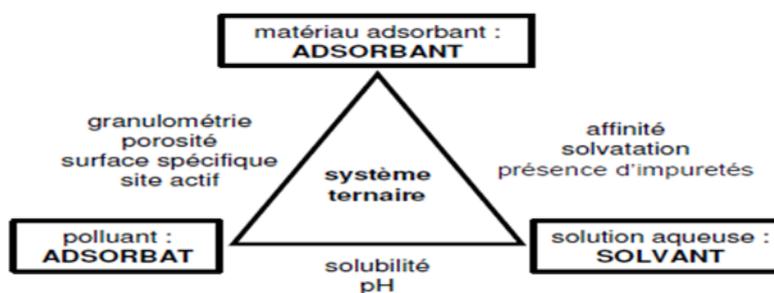


Figure I. 2 : Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant

I.2.2 Nature d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

a. Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est

supérieure à 80 kJ.mol^{-1} . Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

b. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Elle est caractérisée par une faible énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol^{-1} et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals (**Berger et Bhowan, 2011**). Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface du support peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produits adsorbés. La physisorption est rencontrée généralement à basse température puisqu'elle est faiblement énergétique.

Ces deux mode d'adsorption présentent des différences telles que mentionnées dans le **tableau I.2**.

Tableau I. 2 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption
(Chitour., 1992)

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Nature de l'interaction	Van de Waals	Liaison covalente
ΔH d'adsorption (KJ.mol^{-1})	< 40	> 80
Distance d'équilibre (Å)	4-6	< 3
Nombre de couches	> 1	1

L'adsorption peut se faire en deux manières :

En batch : C'est une méthode statique qui consiste à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (temps d'agitation, concentration, pH, température...) (**Figure I.3**). L'ensemble [solution + adsorbant] est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par centrifugation, sédimentation ou simple filtration. La comparaison du surnageant et de la solution initiale par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé. Les méthodes batch

sont très utilisées car elles sont simples, faciles à mettre en place et rapides. De plus, elles permettent de faire varier un nombre important de paramètres (type de particule, granulométrie, masse de particule, concentration, force ionique...) tout en obtenant des résultats reproductibles et facilement interprétables (Crini, 2005).

En continu : largement utilisée en milieu industriel, à régime dynamique qui se déroule dans une colonne, qui utilise l'adsorbant sous forme d'un lit filtrant (Figure I.4). La solution à traiter traverse le matériau adsorbant placé à l'intérieur d'un réacteur (Namane, 2006 ; Franca et Oliveira, 2010).

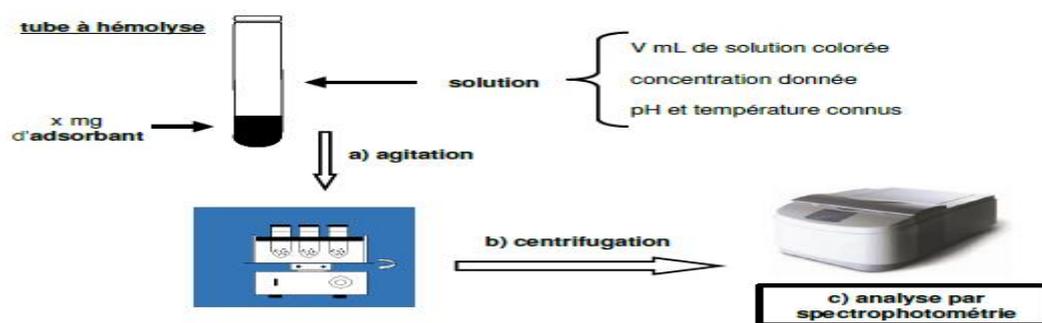


Figure I. 3 : Méthode analytique statique en mode cuvé dite en batch

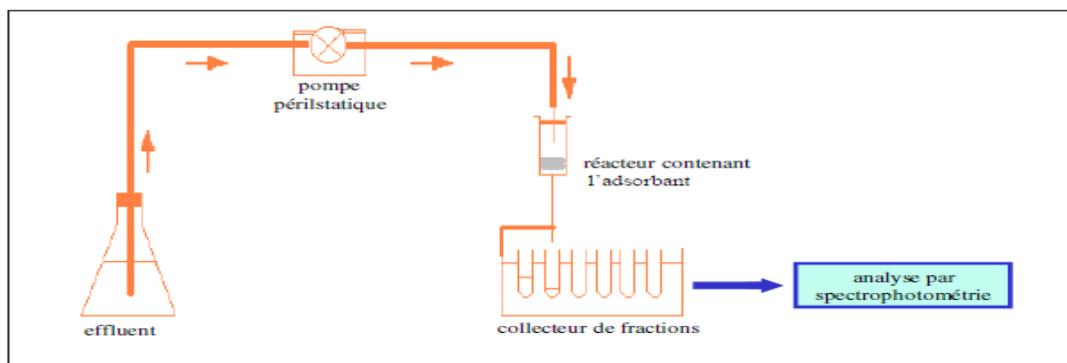


Figure I. 4 : Méthode analytique dynamique dite en lit filtrant ou en colonne ouverte

I.2.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.5 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la

surface de l'adsorbant,

2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains),
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs),
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

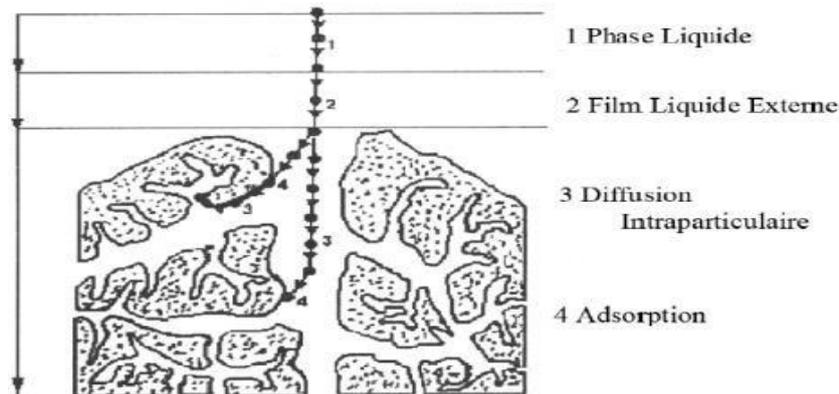


Figure I. 5: Schéma du mécanisme de transport en adsorption

I.2.4 Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres dont les principaux sont : **(Chitour, 1992)**

- Les caractéristiques de l'adsorbant **(Boukrah, 2008)** : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). 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 **(Edeline, 1998)**.

- Les caractéristiques de l'adsorbât : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...

- Les paramètres physiques : tels que la température et le pH qui ont une influence considérable sur le phénomène d'adsorption.

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales **(Hank, 2005)**.

I.2.5 Classification des isotherme d'adsorption

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbant – adsorbé sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée (**Foo et Hameed, 2010**).

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbant - adsorbé étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par (**Gills et al., 1960**) en quatre principales classes (Figure I-6) sont (**Limousin et al., 2007**) :

- **Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.
- **Classe L** : (dite de Langmuir), Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave. Ceci suggère une saturation progressive du solide.
- **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.
- **Classe C** : (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration.

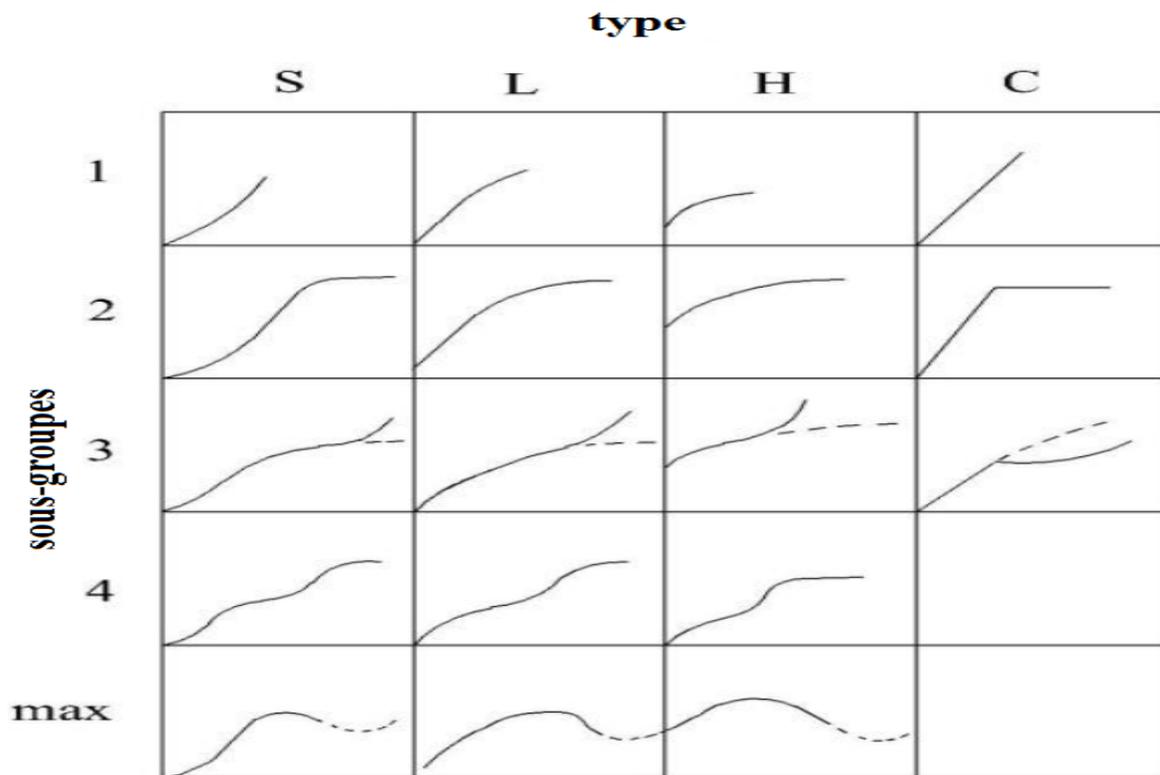


Figure I. 6 : Classification des isothermes d'adsorption selon (Giles et al., 1960)

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbé et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

I.2.6 Les modèles d'adsorption

Différents modèles ont été proposés pour décrire ces isothermes d'adsorption expérimentales. 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 :

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

X : la masse d'impureté adsorbée (mg)

C_0 : concentration initiale en adsorbé dans la solution (mg.L^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg.L^{-1})

V : volume de solution (L)

La capacité adsorbée sera égale :

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

Q_e : la capacité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

m : la masse de l'adsorbant (g)

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de Q_e en fonction de C_e .

a. Isotherme de Langmuir : (Langmuir, et al., 1916)

Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. L'isotherme de Langmuir, basée sur un modèle théorique, suppose une adsorption monocouche sur une surface adsorbante énergétiquement et structurellement homogène (Dada et al., 2012). Elle ne tient pas compte des interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir peut être écrite comme (Eq.3) (Nacu et al., 2019).

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

Q_{\max} : la capacité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche.

K_L : le coefficient de Langmuir caractéristique du couple adsorbat-adsorbant

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

Q_e : la capacité adsorbée à l'équilibre

En inversant l'équation (Eq.3) 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 (Eq.4) est celle d'une droite d'ordonnée $1/Q_e$ et d'abscisse $1/C_e$

b. Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1906 et sur l'équation empirique (Eq.5) (Freundlich et al., 1906).

Ce modèle est couramment utilisé pour décrire les caractéristiques d'adsorption pour la surface hétérogène (Dada et al., 2012).

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

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 (Eq.6) est celle d'une droite (ordonnée : $\ln(Q_e)$; abscisse : $\ln(C_e)$).

c. Isotherme de Temkin

Cette isotherme contient un facteur explicite (B_T) qui renseigne sur la nature de l'adsorption. L'équation isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement avec la couverture en raison des interactions adsorbant-adsorbant (**Luo et al., 2017**).

L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = B_T \cdot \ln K_T + B_T \cdot \ln C_e \quad (\text{Équation 7})$$

Où :

B_T est la constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J.mol^{-1}). K_T est la constante de liaison à l'équilibre (L.g^{-1}) correspondant à l'énergie de liaison maximale.

I.2.7 La cinétique d'adsorption :

a. 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 $(Q_e - Q_t)$ et l'adsorption est réversible. L'équation de la cinétique de pseudo-premier ordre obéit à la relation suivante (**Grigoraş et al., 2020**) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{Équation 8})$$

Avec :

K_1 : la constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ($1/\text{min}$)

Q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g^{-1})

Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1})

L'intégration de l'équation (Eq.9) pour les conditions aux limites ($Q_t=0$ à $t=0$; $Q_t=Q_t$ à $t=t$; devient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{Équation 9})$$

b. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre :

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange électronique entre l'adsorbant et l'adsorbant par exemple. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante : (**Azouaou et al., 2010; Vimala et Grace, 2013**).

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t) \quad (\text{Équation 10})$$

Avec :

K_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième –ordre

Q_t : la capacité d'adsorption a l'instant t (mg.g⁻¹)

Q_e : la capacité d'adsorption a l'équilibre (mg.g⁻¹)

L'intégration de l'équation (Eq.11) pour les conditions aux limites ($Q_t=0$ à $t=0$; $Q_t=Q_t$ à $t=t$; devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{Équation 11})$$

c. Modèle de la diffusion intra particule :

l'effet de la diffusion en tant qu'étape de contrôle de la vitesse dans l'adsorption a été évalué en fonction de la diffusion intra-particule (Ali et al., 2016). Le modèle a été proposé par Weber et Morris (1963). Il est représenté par l'équation (Eq.12) :

$$Q_t = K_{int} t^{0.5} + L_i \quad (\text{Équation 12})$$

Avec :

K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg.g⁻¹. min^{-1/2})

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹)

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

d. Modèle d'Elovich :

Est basé sur une évolution cinétique supposant que les sites d'adsorption augmentent d'une façon exponentielle avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouche (Elovich and Larinov., 1962) .

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta Q_t)} \quad (\text{Équation 13})$$

Avec :

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg.g⁻¹.min⁻¹)

β : Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g.mg⁻¹).

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

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Équation 14})$$

I.2.8 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 $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm, mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm et macroporeux avec des tailles de pores supérieures à 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) (Thommes et al., 2015). 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 industriels 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 ce forme naturelle ou comme source de fabrication de charbon actif tels que : Pulpe de pomme. (Fernandez Ibanez, 2003); noyaux des dattes (Merzougui et Addoun, 2008 ; Bouchelta et al., 2008 ; Hameed et al., 2009) ; noyaux d'olives (El-Sheikh et al., 2004; Demiral et al., 2011) ; le marc de café (Namane et al., 2005; Reffas et al., 2010) ; les noyaux de pêche (Girgis et al., 2007) ; les grains de raisins (Özçimen et Ersoy-Meriçboyu, 2009) ; biomasse des plantes (Gerçel et Gerçel, 2007) ; les noyaux d'abricot (Soleimani et Kaghazchi , 2008) ; les résidus de thé (Gurses et al., 2006).

a. 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, 2015)**.

La production mondiale de café pour 2019/20 devrait atteindre 10 millions de tonnes (FAS, 2019). Avec plus de 135.000 tonnes de café consommé, l'Algérie est le premier consommateur en Afrique **(ICO, 2020)**. L'algérien consomme environ 04 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. **(Campos-Vega et al., 2015)**.

I.2.9 Adsorption dynamique

La méthode habituellement utilisée pour l'étude du comportement d'un lit d'adsorbant est la méthode de la zone de transfert de matière. Cette méthode permet une approche mathématique plus simple, tient compte aussi bien des considérations hydrauliques que du déroulement du phénomène d'adsorption **(Namane, 1991)**.

a. Méthode de la zone de transfert de matière :

C'est une méthode qui permet de trouver des corrélations décrivant la dynamique d'adsorption et elle ne peut être appliquée que si les hypothèses suivantes sont vérifiées **(Namane, 1991)** :

- Un lit uniforme.
- Un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide.
- Pas de changement de phase.
- Une énergie d'adsorption négligeable.
- Pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'étude des phénomènes de transfert a permis de distinguer trois phases dans le lit adsorbant :

- Une zone d'adsorbant saturée en équilibre avec la phase mobile.
- Une zone de transfert de matière (Z.T.M) où a lieu le phénomène d'adsorption.
- Une zone d'adsorption « vierge » non encore utilisée.

Les diagrammes classiquement utilisés en conditions dynamiques sont la courbe de saturation et la représentation de la zone frontale.

b. Courbe de percée : adsorption sur lit fixe

L'étude d'une colonne d'adsorption à lit fixe est une étape primordiale pour prédire la courbe de percée de la colonne ou la forme du front d'onde et qui détermine la durée de vie du lit ainsi que le temps de régénération. De plus, pour obtenir des données d'ingénierie de base, il est essentiel d'étudier le système à flux continu. Les études de la capacité d'adsorption en systèmes fermés peut ne pas fournir des informations précises sur la mise à l'échelle pour le système d'opération de la colonne. Il est donc nécessaire d'effectuer des études dynamiques à l'aide de colonnes à l'échelle laboratoire (**Hadi et al., 2011**). Une courbe de percée est obtenue en mesurant la concentration à un point donné de la colonne, généralement proche de la sortie, pour des intervalles de temps donnés. Le tracé de ces concentrations en fonction du temps donne la courbe de percée. On peut rapporter les concentrations en termes d'un rapport C_t/C_0 où C_t est la concentration à l'instant t et C_0 la concentration initiale. Ainsi, ce rapport peut varier entre 0 et 1 une fois que la colonne est saturée ($C_t = C_0$) et on peut de cette manière comparer les performances de la colonne pour différentes concentrations initiales.

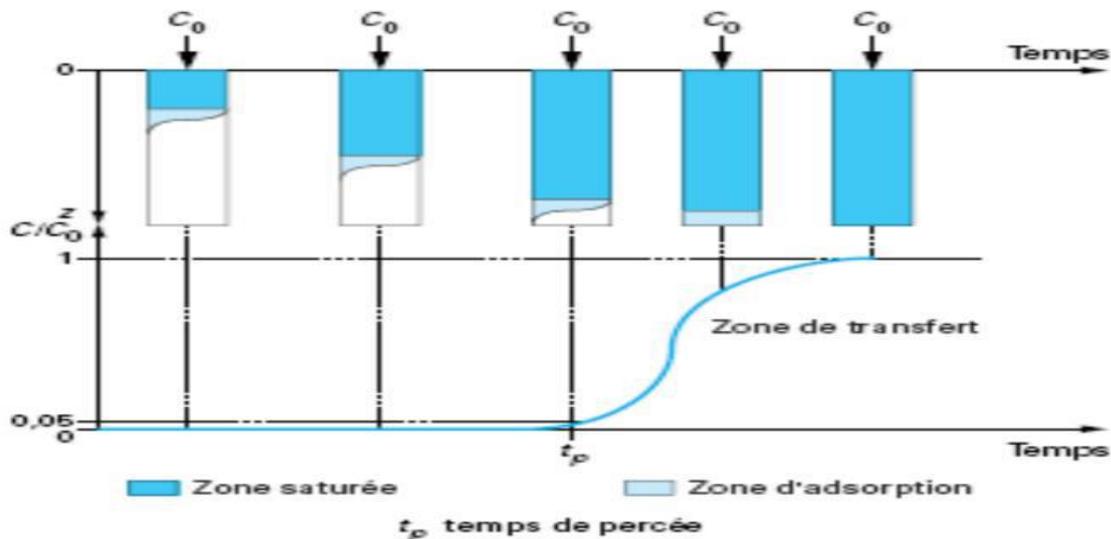


Figure I. 7 : Courbe de percée et principe de la saturation de CAG

(Le Cloirec, 2000)

La courbe de saturation ou de percée, obtenue expérimentalement rend compte de la concentration C de l'adsorbât en sortie de colonne en fonction du temps, elle permet de trouver les différentes relations suivantes :

- **La capacité fractionnaire F :**

Elle mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant, elle est définie comme étant la quantité de soluté effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle du charbon à l'intérieur de la Z.T.M.

$$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV}{C_0(V_s - V_p)} \quad (\text{Équation 15})$$

Où :

V_p : le volume d'effluent collecté au point de percée (L) ; ($V_p = Q \cdot t_p$)

V_s : le volume d'effluent collecté au point de saturation (L) ; ($V_s = Q \cdot t_s$)

C_0 : concentration initiale de soluté (mg.L^{-1}).

C : concentration instantanée de soluté (mg.L^{-1}).

- **La hauteur de la Z.T.M (H_Z):**

Elle mesure la vitesse d'élimination du soluté par l'adsorbant, plus rapide est cette vitesse, plus faible est la hauteur.

La hauteur de la Z.T.M est calculée comme suit :

$$H_Z = \frac{(V_s - V_p)}{V_p + F(V_s - V_p)} \cdot H_L \quad (\text{Équation 16})$$

H : est la hauteur de la colonne (m).

V_p : le volume d'effluent collecté au point de percée (L) ; ($V_p = Q \cdot t_p$)

V_s : le volume d'effluent collecté au point de saturation (L) ; ($V_s = Q \cdot t_s$)

- **Vitesse de déplacement de la ZTM (U_Z)**

Elle est directement liée à la profondeur de la ZTM. Elle est donnée par :

$$U_Z = \frac{H_L}{t_p + F(t_s - t_p)} \quad (\text{Équation 17})$$

- **Nombre d'unité de transfert (N_Z)**

$$N_Z = \frac{H_L}{H_Z} = \frac{V_p + F(V_s - V_p)}{(V_s - V_p)} \quad (\text{Équation 18})$$

- **La capacité d'élimination de l'adsorbant au temps de percée (Q_p/m) :**

Elle mesure la quantité de soluté éliminée jusqu'au temps de percée par unité de masse d'adsorbant.

Elle est donnée par la relation suivante :

$$Q_{\frac{p}{m}} = \frac{\int_0^{V_p} (C_0 - C) dV}{m} \quad (\text{Équation 19})$$

C_0 : concentration initiale de soluté (mg.L^{-1}).

C : concentration instantanée de soluté (mg.L^{-1}).

V_p : le volume d'effluent collecté au point de percée (L) ; ($V_p = Q \cdot t_p$)

m : masse de l'adsorbant (g).

- **La capacité d'élimination de l'adsorbant au point de saturation (Q_s/m):**

Elle mesure la quantité de soluté éliminée jusqu'au temps de saturation par unité de masse d'adsorbant.

Elle est exprimée par la relation suivante :

$$Q_{\frac{s}{m}} = \frac{\int_0^{V_s} (C_0 - C) dV}{m} \quad (\text{Équation 20})$$

C_0 : concentration initiale de soluté (mg.L^{-1}).

C : concentration instantanée de soluté (mg.L^{-1}).

V_s : le volume d'effluent collecté au point de saturation (L) ; ($V_s = Q \cdot t_s$)

m : masse de l'adsorbant (g).

Volet 3 :

*Couplage adsorption-biodégradation du
phénol*

Volet 3 : Couplage adsorption-biodégradation du phénol

Actuellement, il est admis que les procédés biologiques représentent un faible impact environnemental ; ils figurent donc dans la liste des technologies utilisables pour le traitement des eaux. L'efficacité de ce type de traitement est basée sur la capacité des micro-organismes à biodégrader toute substance indésirable.

Dans le cas de contamination organiques à de faibles concentrations, l'efficacité de la biodégradation peut être limitée. En effet, lorsque le polluant est une source d'alimentation pour les micro-organismes, il doit être présent dans le milieu à traiter à une concentration suffisante pour permettre une croissance microbienne ou une cinétique de biodégradation significative. Dans le cas de faibles concentrations (de l'ordre du $\mu\text{g. L}^{-1}$), le polluant ne peut assurer un apport énergétique suffisant ; car la cinétique de biodégradation ne serait pas significative.

L'objectif des procédés combinés (adsorption-biodégradation) est d'apporter une solution à ce problème, par exemple en concentrant le polluant sur un support solide jouant en même temps le rôle d'adsorbant du composé indésirable et de lieu de croissance des micro-organismes. En général, les bactéries fixées sur ce type de garnissage présentent des activités spécifiques supérieures à celles observées en culture libre (**Olmstead et Weber, 1991**).

I.3 Couplage adsorption-biodégradation du phénol

I.3.1 Biodégradation des phénols

Le terme biodégradation, généralement retenu dans la littérature scientifique, correspond l'ensemble des mécanismes de transformation d'un composé organique par des agents biologiques (généralement microbiens) avec comme seuls rejets des produits simples (sous-produits) tels que H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2 , Cl^- ..., ou encore des produits organiques simples (métabolites) tels que des acides organiques. Ce phénomène peut s'effectuer n'importe quel milieu (sol, eau) ainsi que dans différentes phases du polluant (liquide, solide, gazeuse) (Lecomete, 1995).

Lorsque la biodégradation du substrat organique est totale, c'est-à-dire qu'il y a formation uniquement de produits inorganiques (H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2 ,...) on parle de minéralisation (Bliefert et Perraud, 2004).

I.3.2 Mécanisme de dégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa*

La dégradation du phénol par *Pseudomonas* se fait par passage au « catéchol », puis par ouverture d'un chemin oxydatif « ortho » ou « meta » (Figure I.8).

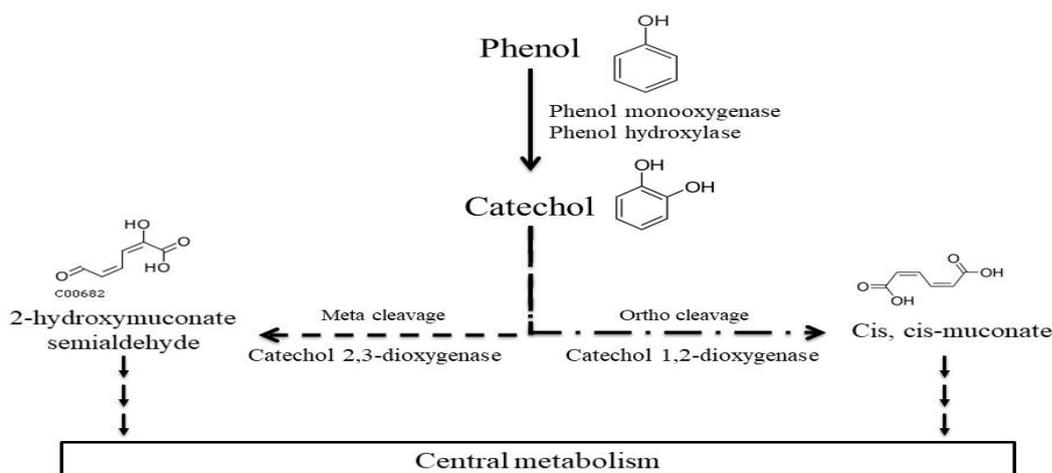


Figure I. 8 : Métabolites et enzymes des deux chemins oxydatifs « meta » et « ortho » pour la dégradation du phénol (Lallement et al., 2018)

Premièrement, le phénol peut être oxydé en catéchol par des phénols hydroxylases ou des phénol mono-oxygénases, puis le clivage du cycle peut être catalysé par des dioxygénases : la catéchol 1,2-dioxygénase produit du cis, cis-muconate (voie « ortho »), tandis que le catéchol 2,3- la dioxygénase conduit au 2-hydroxymuconate semialdéhyde (voie « méta ») (Lallement et al., 2018).

Pseudomonas aeruginosa, autrement connue sous le nom de bacille pyocyanique, est l'espèce type du genre *Pseudomonas* de la famille Pseudomonaceae : est une bactérie versatile et ubiquitaire dans l'environnement. Est un bacille à Gram négatif, aérobic strict, oxydase positif, lactose négatif (**Figure I.9**). Morphologiquement cette bactérie est un germe non sporulé, en forme de bâtonnet de 0,5 à 0,8 μm de diamètre et d'une longueur de 1,5 à 3 μm . Pratiquement toutes les souches sont mobiles grâce à un flagelle polaire unique. (**Yétéraïn, 2010**).

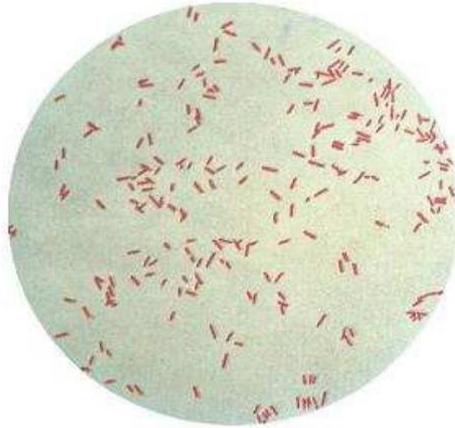


Figure I. 9 : Aspects microscopique de *Pseudomonas aeruginosa* (354×300)
(Philippon et al, 2005)

I.3.3 Facteurs influençant la biodégradation :

La biodégradation est un processus impliquant de nombreux facteurs. Ces facteurs comprennent la température, le pH, la teneur en oxygène et la concentration du substrat ainsi que celle des nutriments nécessaires à la croissance des microorganismes, de la source de carbone supplémentaire (glucose, extrait de levure, peptone,...) (**Basha et al., 2010**). Chacun de ces facteurs doit être optimisé pour obtenir la dégradation maximale du composé organique souhaité.

L'optimisation de la concentration du substrat pour la biodégradation des phénols est significative car la biodégradation du phénol par les microbes est inhibée par le substrat lui-même, en particulier à des concentrations plus élevées. Le phénol peut être dégradé à la fois de manière aérobic et anaérobic, mais il peut inhiber la croissance des micro-organismes à des concentrations élevées (**Shashi et Athar, 2014**).

Les valeurs de pH extrêmes des eaux usées (inférieures à 3 ou supérieures à 9) inhibent la croissance des micro-organismes. Généralement, les études en laboratoire sur la biodégradation du phénol sont réalisées à un pH proche de la neutralité (pH = 7,0).

Chaque micro-organisme a une plage de température spécifique pour la croissance. . Il a été rapporté que *Pseudomonas aeruginosa* dégrade le phénol à une température autour de 37°C (Ali, et al., 2016) d'autant plus que 37°C est la température optimale de croissance de cette bactérie (Bared et al., 2010).

La capacité des communautés microbiennes à dégrader les polluants est affectée par la présence de sources de carbone naturelles. En général, l'adaptation aux variations de concentration de nutriments tels que le glucose, l'extrait de levure et le $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ améliore la capacité à dégrader les phénols. La biodégradation des phénols augmente à des concentrations plus élevées de nutriments inorganiques (Shashi et Athar, 2014).

I.3.4 Cinétique de croissance bactérienne

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.

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, 1993).

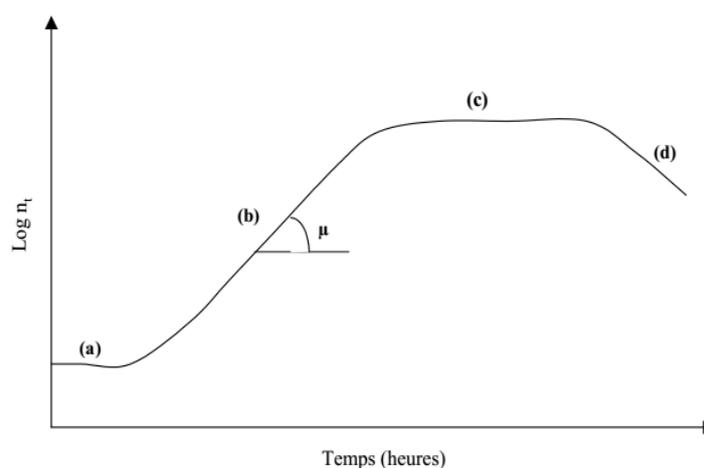


Figure I. 10 : Phases de la croissance bactérienne en milieu liquide
(Cunin, 1993)

I.3.5 Modélisation de la cinétique microbienne en batch

Dans le cas d'un processus de dégradation bactérienne d'un substrat, plusieurs modèles ont été proposés pour décrire ce comportement. Les plus classiques et les plus fréquemment utilisés dans la littérature sont les modèles de Monod et de Haldane.

a. Modèle de Monod

C'est un modèle à deux paramètres, il est représenté par l'équation (Eq.21) qui relie le taux de croissance (μ) à la concentration du substrat C (Ali et al., 2013).

$$\mu = \frac{\mu_{th}C}{K_s + C} \text{ (Équation 21)}$$

Avec :

μ_{th} est le taux de croissance théorique maximale (h^{-1}) et K_s , la constante de saturation ($mg \cdot L^{-1}$).

Plus la valeur de K_s est faible plus l'affinité entre le substrat et le micro-organisme est élevée.

b. Modèle de Haldane (Haldane., 1930)

C'est un modèle à trois paramètres, utilisé dans le cas où une inhibition par excès de substrat est observée dans un certain domaine de concentration; (Ali et al., 2013).

L'équation de la cinétique inhibitrice de Haldane (Eq.22) s'écrit :

$$\mu = \frac{\mu_{th}C}{K_s + C + \frac{C^2}{K_I}} \text{ (Équation 22)}$$

Avec :

μ_{th} et K_s représentent les paramètres définis dans le modèle de Monod ; K_I est la constante d'inhibition ($mg \cdot L^{-1}$).

I.3.6 Procédé de bio- adsorption

La bioadsorption est une méthode alternative pour traiter l'eau contaminée par des polluants organiques. C'est une technique de traitement basée sur la combinaison d'une adsorption et d'une biodégradation. La bioadsorption est efficace dans la purification et la séparation, à faible coût et facile à contrôler. De plus, c'est un procédé respectueux de l'environnement.

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**).

Le procédé de traitement combinant l'adsorption et la biodégradation est économique puisqu'il permet la régénération des «filtres» par les micro-organismes.

L'efficacité de cette technique a été prouvée pour l'élimination de phénol (jusqu'à 5 $\mu\text{g. L}^{-1}$) et de dichlorophénol (jusqu'à 10 $\mu\text{g. L}^{-1}$) en colonne de charbon actif en grains (CAG) inoculée par des bactéries connues pour dégrader ces deux polluants organiques (**Speitel et al., 1989**).

(**Hank, 2005**) a expérimenté un traitement combiné sur une colonne de charbon actif en grain pour le traitement d'eaux polluées par du phénol en utilisant *Pseudomonas aeruginosa* en vue de voir l'effet de la hauteur du biofiltre et de la concentration du phénol.

a. 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 simultané : adsorption sur le support et minéralisation par la biomasse active. (**Walker et Weatherley, 1999 ; Tian et al., 2009**).

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

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

La **Figure I.11** illustre les différents mécanismes qui ont lieu au sein du système.

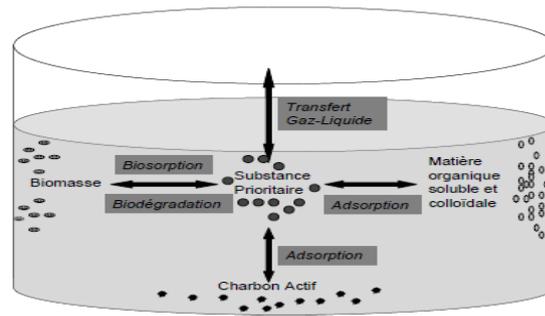


Figure I. 11 : Mécanismes mis en jeu dans un bioréacteur hybride à support adsorbant

***Volet 4 : La méthodologie des plans
d'expériences***

Volet 4 : La méthodologie des plans d'expériences

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 (**Goupy et Creighton, 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 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.12).

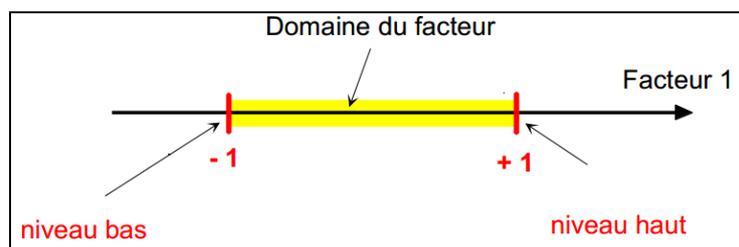


Figure I. 12 : Le domaine des facteurs

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 (Goupy et Creighton, 2001).

I.4.5 Etapes de constituant d'un plan factoriel complet

a. 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.

b. 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.

$$y = a_0X_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n + \sum_{i,j=1}^n \sum_{i \neq j} a_{ij}X_iX_j + \sum_{i,j,k=1}^n \sum_{i \neq j \neq k} a_{ijk}X_iX_jX_k + \dots \quad (\text{Équation 23})$$

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

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

c. 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**.

d. 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 :

$$a_i = \frac{\sum_{j=1}^N \pm y_j}{N} \quad (\text{Équation 24})$$

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

a. 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 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{Équation 25})$$

Avec : y_i les valeurs de mesure, \hat{y} les valeurs prédites et \bar{y} la valeur moyenne 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 :

$$R_{\text{ajusté}}^2 = 1 - \frac{(n-1)(1-R^2)}{(n-p)} \quad (\text{Équation 26})$$

Avec : n : le nombre d'expériences réalisées.

p : le nombre des coefficients du modèle.

b. 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 :

$$S^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n e_i^2 \quad (\text{Équation 27})$$

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 :

$$S_i^2 = \frac{S^2}{n} \quad (\text{Équation 28})$$

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 :

$$t_i = \frac{|a_i|}{S_i} \quad , \quad i = \overline{1, n} \quad (\text{Équation 29})$$

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 :

$$a_i \pm t_{\text{crit}} * S \sqrt{N} \quad (\text{Équation 30})$$

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 .

c. 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 (Goupy et Creighton., 2001; Pillet, 2001).

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

- **La variance due à la liaison moyenne :**

$$SCEL = \sum (Y_i^{est} - Y_{moy})^2 \quad (\text{Équation 31})$$

- **La variance résiduelle :**

$$SCER = \sum (Y_i - Y_i^{est})^2 \quad (\text{Équation 32})$$

- **La variance totale :**

$$STCE = SCEL + SCER \quad (\text{Équation 33})$$

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 : Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

Afin d'évaluer dans quelle mesure le couplage bio – adsorption peut effectivement apporter une solution vis à vis de la problématique de la pollution des eaux par les phénols, notre travail s'est articulé de la façon suivante

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'élimination du phénol par adsorption sur marc de café en mode batch par l'optimisation des paramètres influençant et ce en utilisant la méthode classique et la méthode des plans d'expérience.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes concentrés sur l'adsorption du phénol en mode continu.

Nous finalisons notre travail par l'étude de la biodégradation et la bio-adsorption du phénol par les cellules de *Pseudomonas aeruginosa* en mode batch

Ce chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés au cours de cette étude, les différents protocoles opératoires mis en œuvre, les dispositifs ayant servi à l'élimination du phénol et enfin les méthodes analytiques utilisées.

II. Matériels et méthodes

Les études d'adsorption, de biodégradation, et de la bio-adsorption ont été faites sur le phénol. Le choix de ce dernier résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses (pétrochimique, pharmaceutique, papetière, plastique, agroalimentaire, etc.).

II.1 Préparation des adsorbants

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des adsorbants 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, lavage et l'activation.

- **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 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.
- **Lavage** : Le marc de café brut est lavé, bouilli et purifié dans de l'eau distillée (subi des lavages successifs) pour éliminer la poussière, les impuretés et les substances solubles dans l'eau qui peuvent perturber le phénomène d'adsorption. Ensuite, les résidus obtenus notés MCN (marc de café non activé) sont séchés à 105 ° C pendant 24 h dans une étuve avant de subir une activation.
- **L'activation** : Une partie du marc de café en grain a été traité par activation dans un four à micro-ondes à différentes puissances (180, 300 et 450 Watt) et temps d'activation (1, 2 et 3 minutes). L'adsorbant obtenu est noté MCA (marc du café Activé).

II.2 Préparation des solutions de phénol

Une solution mère du phénol de concentration molaire de 1000 mg.L⁻¹ a été préparée en faisant dissoudre une masse de 1g de phénol dans 1L d'eau distillée. Les solutions aqueuses diluées, préparées par dilution à partir de la solution mère ont des concentrations de, 100, 150, 200, 250, 300 et 500 mg.L⁻¹. La teneur de phénol dissous dans un échantillon d'eau a été évaluée par la méthode colorimétrique avec l' amino-4-antipyrine. L'absorbance est déterminée par un spectrophotomètre (**Shimadzu 1601**) à une longueur d'onde de 510 nm et la concentration en phénol est déduite par le biais de la courbe d'étalonnage. (**Voir annexe 1**).

II.3 Techniques d'analyses et de caractérisation

- **Caractérisation physico-chimique des adsorbants obtenus**

La caractérisation physico-chimique des charbons préparés a nécessité l'emploi de plusieurs méthodes analytiques. Quelques paramètres classiques mesurés, sont développées en (**annexe 1**).

- **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Afin de déceler éventuellement des différences de morphologie dans la fabrication des adsorbants, des photos ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage (**Hitachi(S-4700)**).

- **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

Les groupes fonctionnels susceptibles d'affecter le processus d'adsorption ont été détectés par des études au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (**ATR-FTIR. Nicolet 6700 FT-IR**).

- **Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire en carbone, hydrogène et azote a été réalisée à l'aide de l'appareil elemental analyzer, (**Leco TruSpec Micro**).

Mesure de surface spécifique par la méthode de BET

La surface spécifique est déterminée par la méthode de BET à l'aide de l'appareil (**Micrometrics type ASAP 2020**).

II.4 Essais de la cinétique et d'isothermes d'adsorption du phénol en batch

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.1**). Ce système permet de réaliser plusieurs essais en même temps. Il

comprend un Agitateur (**fisher bioblock scientific**), on fixe des erlenmeyers identiques (250 mL) avec des rapports variables phénol/adsorbant à température ambiante. L'ensemble est mis sous agitation à une vitesse de 150 tr.min^{-1} 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 100 à 500 mg.L^{-1} à un volume de 50 mL et une masse d'adsorbant donnée (1 g).

Les expériences ont porté sur les effets du temps de contact (série d'essais à 25°C , 1 g d'adsorbant et concentration initial en phénol 300 mg.L^{-1} à un volume de 50 mL), de la température (25, 35 et 45°C ; 1 g d'adsorbant et concentration variée entre 100 et 500 mg.L^{-1} du phénol à un volume de 50 mL, 2 h de temps de contact), influence du mode d'activation par micro-ondes (1g d'adsorbants, Concentration initial en phénol varie entre 100 et 500 mg.L^{-1} à un volume de 50 mL, temps d'activation varie entre 1 à 3 minutes et puissance d'activation varie entre 180 et 300 Watt).

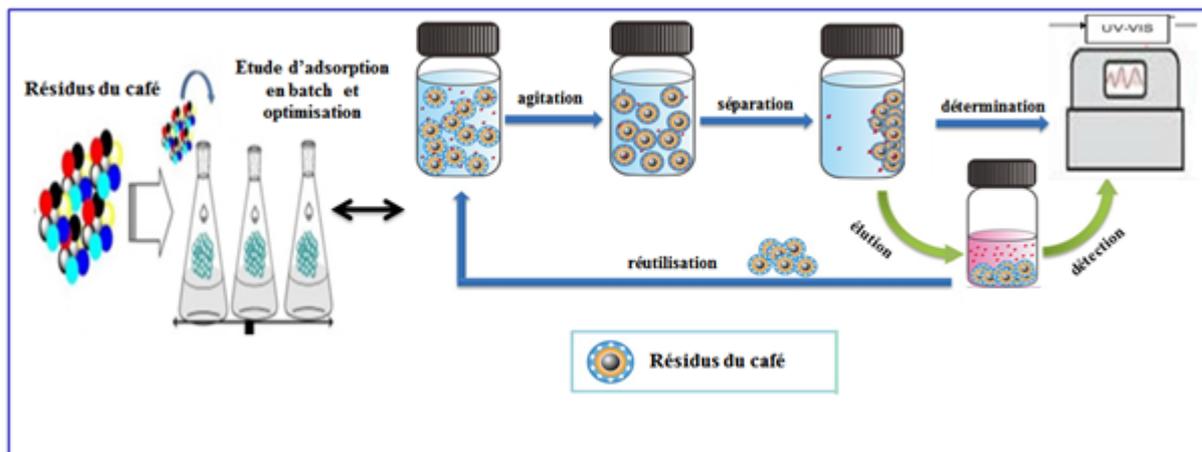


Figure II. 1 : Dispositif expérimental de l'adsorption en batch

II.5 Etude de thermodynamique

Une étude thermodynamique du processus d'adsorption des phénols sur **MCN** fournit de nombreuses informations concernant le type et le mécanisme du processus d'adsorption. Les paramètres qui peuvent décrire la thermodynamique d'adsorption sont l'enthalpie standard (ΔH°) fournit des informations sur la nature du processus et différencie les processus d'adsorption physiques et chimiques, l'entropie standard (ΔS°) prédit l'ampleur des changements dans la surface de l'adsorbant, ceci en raison des changements observés dans la réversibilité et l'énergie standard libre (ΔG°) permet de discerner si un processus est spontané

ou non en raison du transfert du soluté à l'interface solide-liquide (**Rincón-Silva et al., 2015 ; Sahmoune., 2018**).

Sur la base des données d'équilibre des isothermes, les paramètres thermodynamiques ont été calculés. Le changement d'énergie libre de Gibbs, ΔG° (KJ. Mol⁻¹), du processus d'adsorption est lié à la constante d'équilibre, K_c , est donnée par l'équation de Van't Hoff (Eq.34) (**Kyzas et al., 2012**).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_c) \quad (\text{Équation 34})$$

La constante d'équilibre K_c peut être calculée à partir de (Eq.35):

$$K_c = C_0 \cdot C_e / C_e \quad (\text{Équation 35})$$

Où :

C_0 est concentration initiale de l'adsorbat (mg.L⁻¹), C_e est concentration à l'équilibre de l'adsorbat en mg.L⁻¹.

De plus, le changement d'entropie ΔS° (KJ. mol⁻¹. K⁻¹) et la chaleur d'adsorption ΔH° (Kj.mol⁻¹) à température constante T (K) peuvent être calculés comme suit (Eq.36):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{Équation 36})$$

Où : R (8,314 J. mol⁻¹. K⁻¹) est la constante de gaz universelle.

La combinaison des équations ci-dessus (Eq. (34) - (36)), donne

$$\ln (K_c) = (\Delta S^\circ)/R - (\Delta H^\circ)/RT \quad (\text{Équation 37})$$

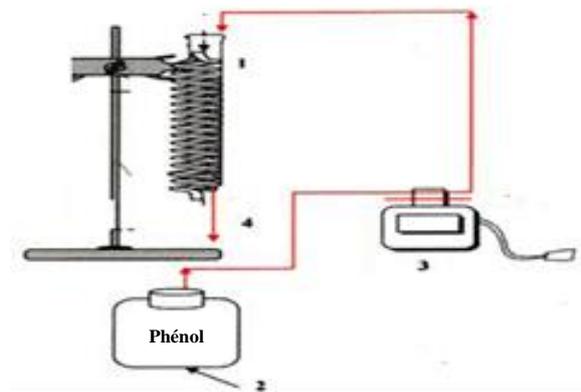
Le tracé de $\ln (K_c)$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer les valeurs de ΔH° et ΔS° à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

II.6 Etude d'adsorption du phénol sur marc de café en continu

Une fois que tous les paramètres de l'étude d'adsorption du phénol en mode batch ont été optimisés, nous avons ouvert le système et ce en réalisant le dispositif expérimental représenté sur la **figure II.2**.

Les expériences ont été réalisées dans une colonne en verre de 2,5 cm de diamètre intérieur et 40 cm de hauteur. La colonne est alimentée en continue par un flux descendant, à l'aide d'une pompe péristaltique branchée sur un bac rempli d'une solution aqueuse du phénol. Les échantillons sont recueillis à la sortie de la colonne, à des intervalles de temps réguliers. Les concentrations de phénol résiduel sont déterminées par spectrophotométrie UV/Visible à la longueur d'onde 510nm.

Il s'agit dans cette partie d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur les paramètres qui caractérisent la zone de transfert de matière : F, H_z , U_z .



- 1- Colonne en verre remplie d'adsorbant
- 2- Bacs d'alimentation
- 3- Pompe péristaltique
- 4- Point de prélèvement

Figure II. 2 : Dispositif utilisé pour l'adsorption en écoulement descendant

Pour étudier l'influence de chaque paramètre, on le fait varier en maintenant les autres paramètres fixes.

Les conditions opératoires sont les suivantes (**Tableau II.1**) :

Tableau II. 1 : Conditions opératoire pour l'étude d'adsorption dynamique

Paramètres opératoires	Valeurs		
Effet de la Hauteur de lit (cm) → (masse en (g))	5 → (10)	7,5 → (15)	10 → (20)
Effet de la concentration initiale du phénol (mg.L ⁻¹)	100	300	500
Effet du Débit d'alimentation (mL.min ⁻¹)	5	7,5	10

II.7 Etude du couplage adsorption-biodégradation du phénol en batch

Les procédés de traitement des eaux polluées par voie biologiques sont efficaces et de plus en plus utilisés, puisqu'un grand nombre de micro-organismes peuvent assimiler les substances organiques (le phénol et ses dérivés ...) comme seules sources de carbone et d'énergie.

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

- **Mode opératoire**
 - a. **Préparation de la pré-culture**

La souche utilisée dans notre étude, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, est fournie par l'institut Pasteur d'Alger (IPA).

A partir d'un tube incliné contenant des colonies pures de *Pseudomonas aeruginosa*, on prélève aseptiquement une colonie 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, 2,5g, 5g) pendant certain temps d'agitation pour assurer la fixation des bactéries sur le support du marc de café.

- **Composition du milieu minéral**

KH_2PO_4 (1.5 g), K_2HPO_4 (0.5g), NaCl (0.5g), MgSO_4 (0.5g), NH_4NO_3 (0.5g), FeSO_4 (0.02g), 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 (100, 300, 500 mg.L^{-1}) dans le milieu précédent.

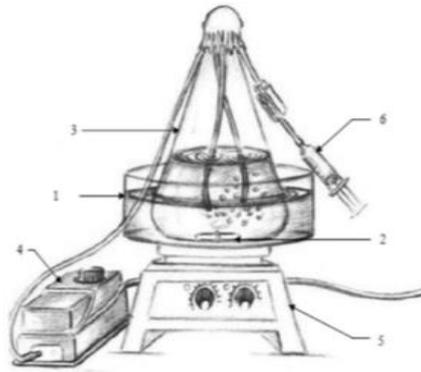
La quantité des bactéries présente dans le milieu a été estimée par une lecture de la DO sur le spectrophotomètre (**Shimadzu 1601**) à 600 nm.

- **Dispositif expérimental**

Les essais de la biodégradation et de la bio-adsorption sont réalisés dans des erlenmeyers identiques de 2L contenant 1 litre de solution, 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.3**).

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.

Afin de maintenir l'asepsie et éviter toute contamination, tout le matériel utilisé ainsi que les milieux de culture ont été stérilisés. Les prélèvements sont effectués régulièrement, de même, s'effectuent dans la zone stérile pour l'analyse du phénol et la quantité de la biomasse produite.



- 1- Bain-marie
- 2- Barreau magnétique
- 3- Bioréacteur
- 4- Diffuseur d'air
- 5- Plaque chauffante et d'agitation
- 6- Point de prélèvement

Figure II. 3 : Dispositif expérimental de la bio-adsorption en batch

II.7.1 Analyse statistique

Le logiciel JMP[®] a été utilisé pour réaliser l'analyse statistique des résultats expérimentaux obtenus. JMP est un logiciel d'analyse statistique doté de puissantes fonctions graphiques permettant d'explorer et d'interpréter les données en toute simplicité. JMP8 offre des fonctionnalités de pointe pour la création de plans d'expériences optimaux. Il inclut en outre des fonctions d'analyse faciles à utiliser, ainsi que de nombreuses méthodes de modélisation (Kim et al., 2008).

Chapitre III : Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats obtenus à l'issue de cette étude. Cette présentation est synthétisée en trois (03) parties :

La première partie sera consacrée à l'adsorption du phénol par *marc de café* en mode batch. Une fois les adsorbants sont préparés et caractérisés, ces derniers seront utilisés dans des cinétiques d'adsorption où certains paramètres (température, concentration initiale de phénol, temps d'activation et puissance d'activation) seront optimisés.

La seconde partie sera consacrée à l'étude de l'adsorption du phénol sur marc du café en mode continu.

Dans la troisième partie de notre étude, nous nous intéresserons à la biodégradation et la bio-adsorption du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* en mode batch.

Une modélisation d'adsorption sera établie par l'utilisation d'un plan d'expérience.

Caractérisation des adsorbants

III. Résultats et Discussions

III.1 Caractérisation des adsorbants

La caractérisation du matériau végétal étudié comporte les caractéristiques physico-chimiques la composition chimique et l'analyse structurale.

III.1.1 Caractérisation physico-chimique des adsorbants

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques des adsorbants, est nécessaire à la compréhension de beaucoup de phénomènes tels que l'adsorption, la désorption, l'échange d'ions et autres (Cases et al., 2000). Le tableau III.1, représente les principales caractéristiques physico-chimiques des deux adsorbants (MCN et MCA). Les résultats obtenus montrent que les deux adsorbants sont constitués principalement de carbone et d'hydrogène; d'autres hétéroéléments comme l'azote, le soufre etc. peuvent coexister selon la matière première utilisée.

Le pH des deux adsorbants est pratiquement neutre.

Tableau III. 1 : Principales caractéristiques physico-chimiques des deux adsorbants préparés

Paramètres	MCN	MCA
C (%)	52,26	52,49
H (%)	7,27	7,23
N (%)	2,04	2,14
Diamètre (mm)	1	1
pH	6,6	6,9
Humidité (%)	8,3	8,3
Densité apparente (g.cm ⁻³)	0,48	0,40
Densité réelle (g.cm ⁻³)	1,07	1,05
Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	1,12	1,54
Porosité (cm ³ /g)	0,55	0,62
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	< 1	< 1

III.1.2 Analyse structurale par spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge est également souvent utilisée pour caractériser les substrats. C'est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques et les aromatiques.

Toutes les biomasses végétales sont composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Le marc de café contient principalement des protéines, des polysaccharides et des lipides, qui contiennent de nombreux groupes fonctionnels tels que l'hydroxyle, le carbonyle, le carboxyle et l'amino avec des structures chimiques caractéristiques. Afin d'explorer les caractéristiques

d'adsorption qualitative des groupes fonctionnels de surface du marc de café, le spectre FTIR de la plage de 4000 à 500 cm^{-1} a été présenté. Les spectres des différents échantillons obtenus sont montrés dans les figures suivantes (**III.1 et III.2**).

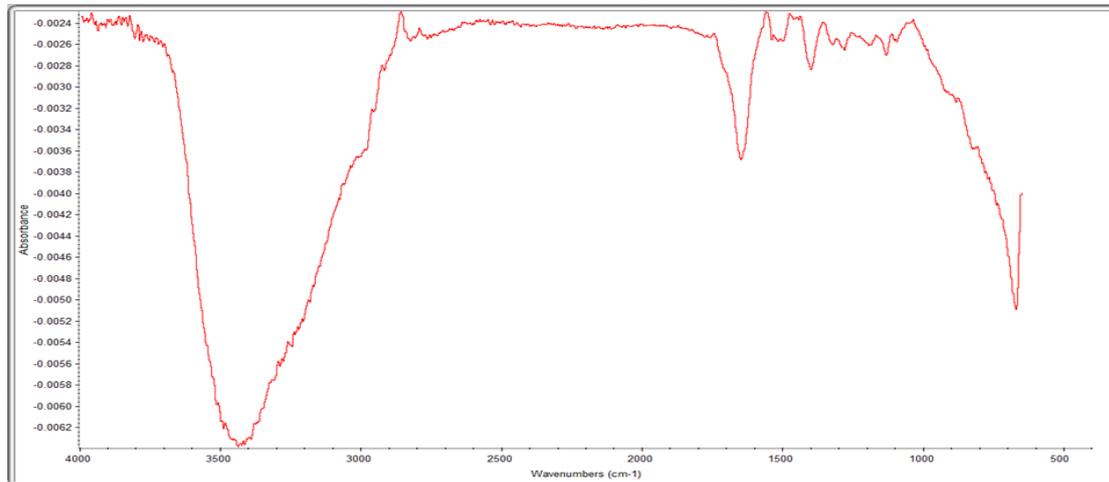


Figure III. 1 : Spectre infrarouge du marc de café non activé

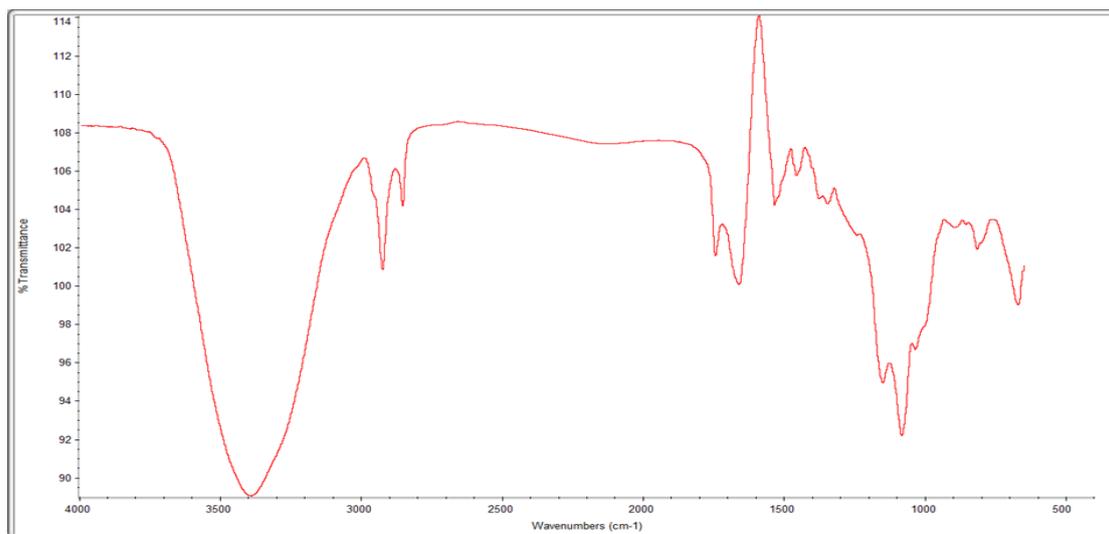


Figure III. 2 : Spectre infrarouge du marc de café activé

Nous constatons que les spectres IR des adsorbant activé et non activé ont la même allure avec une variation de l'intensité de l'absorbance.

L'analyse de ces spectres montre la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface des adsorbants préparés. Les pics observés les plus importants sont :

La présence des larges bandes autour de **3420 cm^{-1}** et **3395 cm^{-1}** pour le MCN et MCA respectivement correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des structures

aromatiques et aliphatique de phénol, groupe de lignine et la cellulose.

Les bandes qui apparaissent entre 2930 cm^{-1} et 2700 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H. Les pics vers 1710 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration de valence du (C=O) des acides carboxyliques. Les pics qui apparaissent autour de 1650 cm^{-1} correspondent à la vibration de déformation dans le plan du (N-H) des amines. Les vibrations autour de 1530 cm^{-1} sont attribuées à la déformation (C=C) des cycles aromatiques. Les pics observés vers 1450 cm^{-1} correspondent à la vibration de déformation asymétrique dans le plan de la liaison C-H.

Les pics autour 1150 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation du (C-O) des alcools. Les pics vers 1080 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence des liaisons C-O.

La région 610 cm^{-1} - 800 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques.

III.1.3 Analyse microscopique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est l'une des techniques de caractérisation les plus utilisées pour étudier la morphologie de surface, les propriétés, la porosité et la morphologie de la texture de l'adsorbant. Les résultats de l'étude de la morphologie par MEB obtenus pour les deux adsorbants MCN et MCA sont représentés dans les **figure III.3** et **III.4** respectivement ; Nous avons choisi de ne représenter que les images obtenus au même grossissement pour faciliter la comparaison.

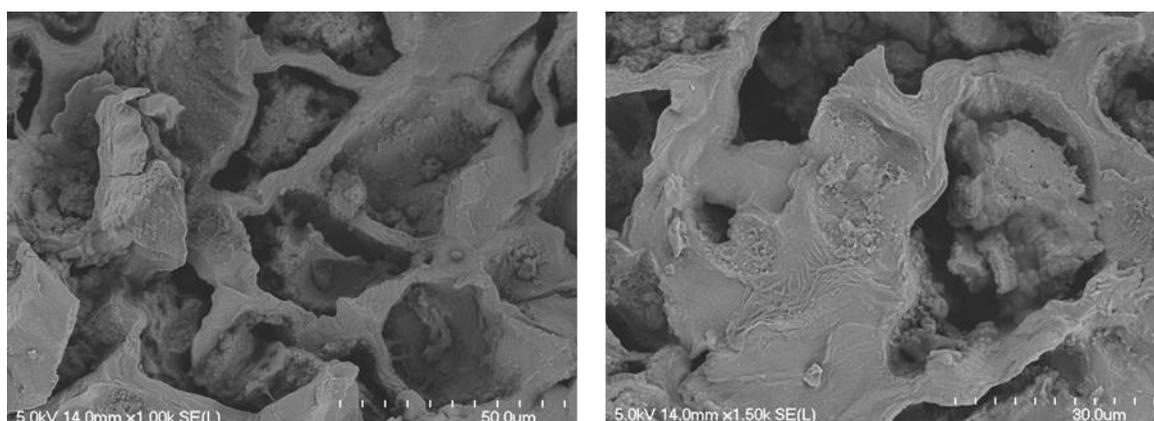


Figure III. 3 : Images au MEB de MCN

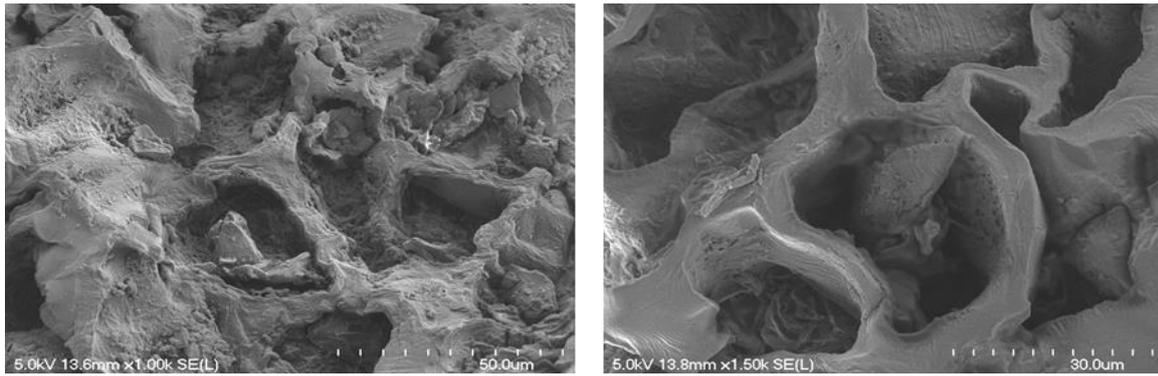


Figure III. 4 : Images au MEB pour MCA

L'image MEB avec différents niveaux de grossissement montre les caractéristiques physiques de la structure du marc de café.

Les images montrent clairement que la morphologie externe des surfaces des adsorbants à une surface rugueuse avec formation de nombreux pores qui peuvent fournir une grande surface pour l'adsorption du phénol.

Le marc du café activé par micro-ondes (MCA) présente une structure avec de nombreux pores en surface, sa porosité est plus développée par rapport aux MCN.

Adsorption du phenol en batch

III.2 Adsorption du phénol en batch

Les tests d'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les performances d'éliminer le phénol en utilisant le marc du café en système discontinu. Dans cette vision nous avons examiné l'influence de quelques paramètres : temps du contact, Concentration initiale du phénol, Température, temps et puissance d'activation par micro-onde.

III.2.1 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide - solide étudié (**Baudu et al., 2001**). Rappelons que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané, mais qu'en réalité dans un adsorbant poreux c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption, en fait due à la diffusion dans les pores (et/ou de surface). Des études similaires ont été rapportées par (**El Nmer et al., 2009**).

La (**Figure III.5**) présente l'évolution de la capacité d'adsorption du phénol en fonction du temps sur le MCN et le MCA, la figure montre une cinétique d'adsorption du phénol relativement faible et que le temps d'équilibre est pratiquement le même pour les deux adsorbants. En revanche, la quantité adsorbée a été améliorée. De plus, cette expérience montre que l'activation par micro-ondes n'a aucun effet sur le temps d'équilibre. Suite aux résultats, le pseudo équilibre est atteint au bout de 90 minutes de temps de contact à 25°C.

Le pourcentage d'élimination du phénol augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre l'adsorbant et le phénol présent dans la solution aqueuse. Les allures montrent une adsorption maximale à environ 90 minutes, puis un palier en indiquant une saturation d'adsorption du phénol par les adsorbants. La première phase d'adsorption a lieu dans quelques dizaines de minutes (20 minutes), Dans la deuxième phase l'adsorption commence à ralentir et dans la troisième phase, l'équilibre est atteint après environ 90 minute pour MCN et MCA qui correspond à une capacité d'adsorption de 2,90 mg.g⁻¹ et 8,30 mg.g⁻¹ respectivement.

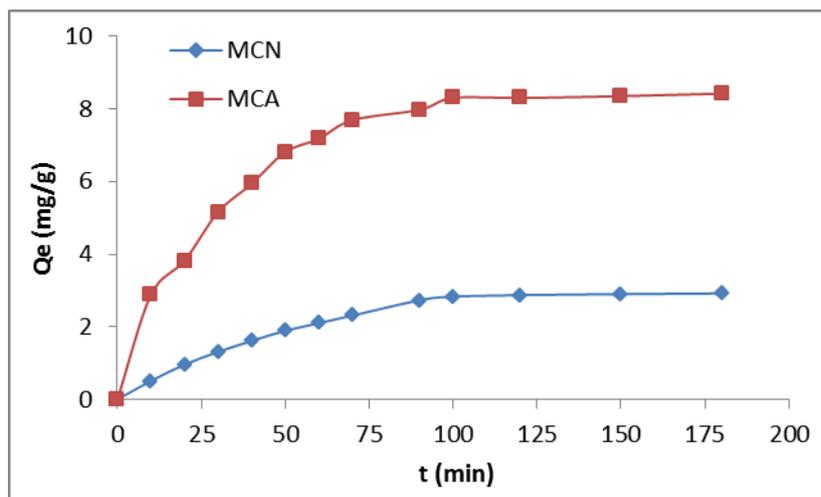


Figure III. 5 : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol à une concentration de 300mg.L^{-1} , pour les deux adsorbants marc du café non activé et marc du café activé (2min/180W)

III.2.2 L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique (Douara, 2015). De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique.

De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés phénoliques ont été réalisées (Atef et Waleed, 2009 ; Moudjoudi et al., 2019). Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

L'effet de la température sur la capacité d'élimination de phénol par les résidus de café non activé a été étudié en utilisant 1 g de MCN pour un processus d'adsorption de 2 h avec une vitesse d'agitation de 150tr.min^{-1} , en faisant varier la température de 25 à 45°C .

La mesure des concentrations résiduelles du phénol à différentes températures (25, 35 et 45°C) a permis d'établir les courbes d'isothermes d'adsorption (Figure III.6). On constate que La capacité d'adsorption de phénol diminue légèrement de 4,32 à 3,85 lorsque la température augmente de 25 à 45°C dans le cas d'une concentration initiale en phénol est de 500mg.L^{-1} . Cette caractéristique indique que l'adsorption de phénol est un processus exothermique.

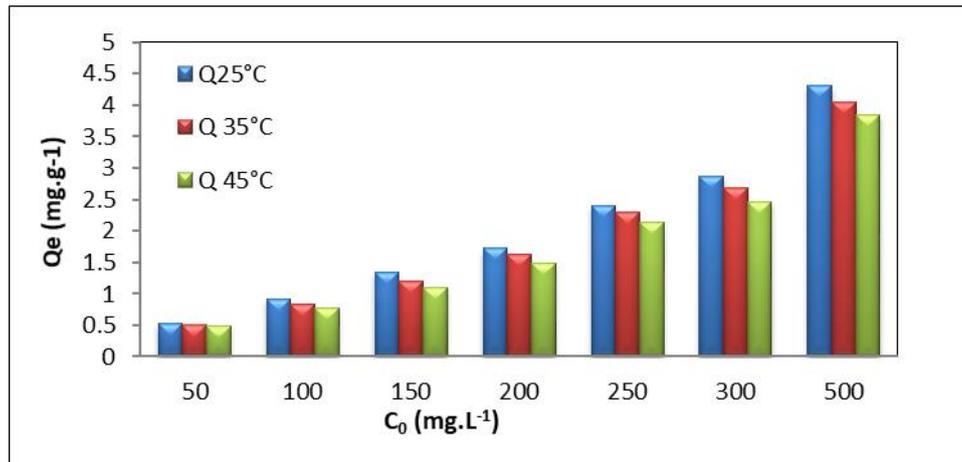


Figure III. 6 : Isothermes d'adsorption du phénol sur MCN à différentes températures

Les capacités d'adsorption du phénol sur le marc de café non activé sont en accord avec les résultats trouvés par (Namane et al., 2005) qui ont obtenu une capacité de rétention de l'ordre de 3,22 mg/g sur charbon actif à base de marc de café par activation chimique avec $ZnCl_2$ et H_3PO_4 .

Cet effet d'élévation de la température sur la diminution de la capacité d'adsorption a été cité par plusieurs auteurs, par exemple : (Rincón-Silva et al., 2015) dans l'étude de l'adsorption du phénol sur de la bentonite.

a. Modélisation de la cinétique

Le processus d'adsorption a été étudié en ajustant à la fois les modèles de cinétique, le pseudo-premier et le pseudo-second ordre; diffusion intra-particule et le modèle d'Elovitch aux données expérimentales. Cette étude fournira des informations précieuses sur le mécanisme d'adsorption. Les paramètres des quatre modèles cinétiques ont été calculés et sont regroupés dans le **tableau III.2**. Les courbes linéaires des modèles utilisés sont représentées dans la (**figure III.7**).

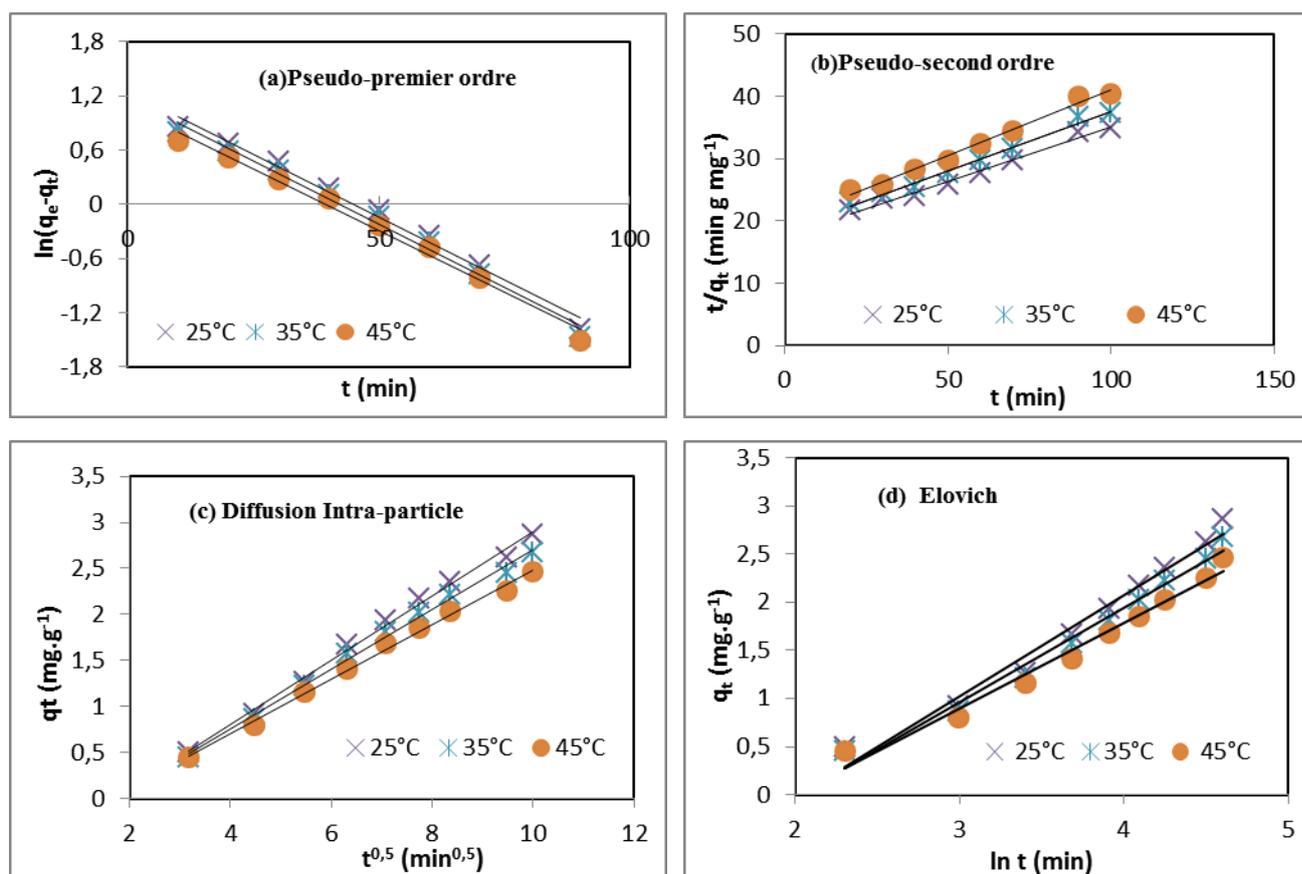


Figure III. 7 : Modèles cinétiques d'adsorption du phénol sur MCN à différentes températures

D'après le **tableau III.2**, le modèle de type pseudo d'ordre deux se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux. Le modèle de cinétique pseudo second ordre implique que le processus prédominant est la chimisorption (**Vimala et Grace, 2013**).

Les valeurs théoriques de la capacité d'adsorption (Q_{cal}) à différentes températures (**Tableau III.2**) sont très proches aux valeurs expérimentales ce qui confirme l'adéquation du modèle aux résultats expérimentaux.

Les valeurs présentées dans le **tableau III.2** révèlent que l'équation du modèle cinétique d'Elovich a fourni un très bon ajustement aux données cinétiques d'adsorption basées sur les valeurs élevées du R^2 ; qui sont supérieures à 0,97.

Tableau III. 2 : Constantes de cinétiques d'adsorption du phénol sur le marc de café non activé à différentes températures

T (°C)	pseudo-premier order			pseudo-second order			diffusion intra-particule			Elovich			
	Q_{cal} ($mg.g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2	Q_{exp} ($mg.g^{-1}$)	Q_{cal} ($mg.g^{-1}$)	K_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	R^2	K_{int} ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)	Ln_i	R^2	α ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	β ($g.mg^{-1}$)	R^2
25°C	3.50	0.027	0.988	2.87	3.36	0.002	0.985	0.35	-0.59	0.994	0.14	0.96	0.976
35°C	1.96	0,024	0,996	2,44	2,92	0,037	0,996	0,20	0,35	0,986	0,37	1,58	0,997
45°C	1.95	0,026	0,985	2,07	2,69	0,025	0,996	0,19	0,10	0,989	0,26	1,67	0,975

b. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont aussi les données les plus utilisées pour comprendre les mécanismes d'adsorption. Afin d'étudier l'effet de la température sur la capacité d'adsorption de phénol sur MCN dans une solution, les modèles linéarisés de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux. Les différentes constantes caractéristiques des trois isothermes sont regroupées dans le **tableau III.3**. Les représentations graphiques de la forme linéaire du modèle de Langmuir, Freundlich, et Temkin sont données dans la **figure III.8**.

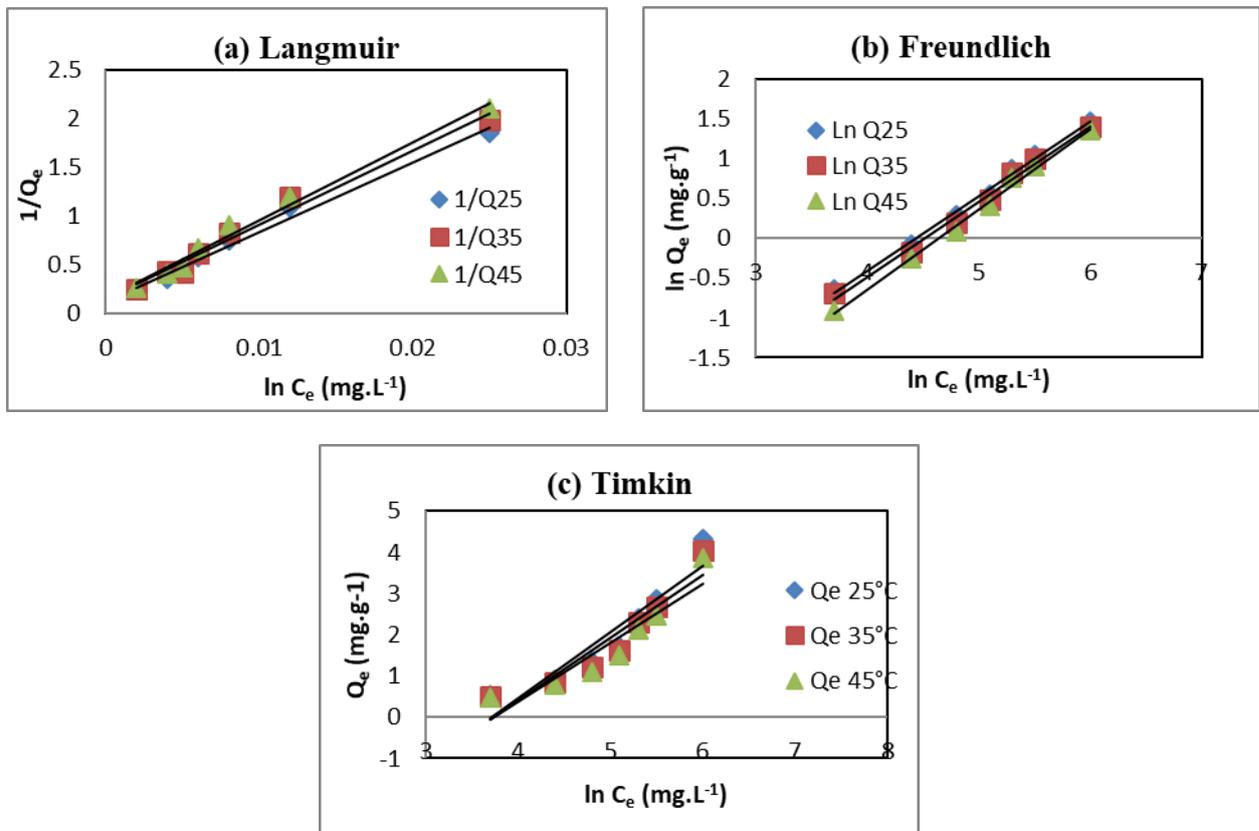


Figure III. 8 : Modèles d'isothermes d'adsorption du phénol-MCN à différente températures

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir Q_{\max} et K_L ; et déterminer le facteur de séparation R_L défini par (Ali, R et al., 2016). Ce dernier, une constante adimensionnelle, est une des caractéristiques essentielles de l'équation de l'isotherme de Langmuir, déterminant la nature de l'isotherme.

Nous avons calculé le facteur de séparation à différentes températures. Selon les valeurs de R_L obtenues le procédé est jugé comme :

- Non favorable : si $R_L > 1$
- Linéaire : si $R_L = 1$
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$
- Favorable : si $0 < R_L < 1$
- Irréversible : si $R_L = 0$

Le modèle de Freundlich est celui qui décrit le mieux l'adsorption multi-sites pour des surfaces hétérogènes. Il est caractérisé par le facteur d'hétérogénéité ($1/n$). Ce modèle décrit une adsorption réversible et non restreinte à une formation de monocouche. Le paramètre d'intensité $1/n$ indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité (Dada et al., 2012).

- Lorsque $1/n = 0$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

D'après le **tableau III.3**, des valeurs élevées de R^2 ($> 98\%$) pour les isothermes de Langmuir et Freundlich et à différentes températures indiquent que l'adsorption du phénol pourrait être bien décrite par ces deux isothermes linéaires.

Cela se produit généralement lorsque la couverture maximale n'a pas été atteinte. Une conclusion certaine est que l'isotherme de sorption n'est pas linéaire, et qu'il y a une saturation progressive du ou des sites de sorption. Pour tenter d'obtenir des résultats distincts, on doit mener une expérience en utilisant une gamme étendue de concentrations d'adsorbat vers des niveaux plus élevés (Al-Ghouti et, Da'ana, 2020).

La valeur inférieure de K_L (0,003) pour le MCN implique une faible énergie de surface, indiquant ainsi une liaison probablement plus forte entre le phénol et le MCN.

Les facteurs de séparation de Langmuir (R_L) calculés sont inférieurs à l'unité, ce qui indique que le MCN est un bon adsorbant pour le phénol.

Tableau III. 3 : Constantes d'isothermes d'adsorption du phénol sur le marc de café non activé à différentes températures

Température (°C)	25	35	45
Langmuir			
$Q_{max} (mg.g^{-1})$	3,54	3,11	2,75
$K_L (L.mg^{-1})$	0,002	0,003	0,003
R_L	0,625	0,526	0,526
R^2	0,988	0,986	0,987
Freundlich			
$K_F (mg/g(l/mg)^{1/n})$	0,025	0,022	0,020
n_F	1,20	1,21	1,21
R^2	0,975	0,987	0,991
Temkin			
$K_T (mol^{-1})$	0,003	0,028	0,027
$B_T (J.mol^{-1})$	1,234	1,152	1,053
R^2	0,828	0,893	0,882

c. Grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption

La détermination des paramètres thermodynamiques a une grande importance pour évaluer la spontanéité et le changement de chaleur des processus d'adsorption.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\ln (K_c/T)$ en fonction de $(1/T)$ (**Figure III.9**). Les valeurs négatives de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) (**Tableau III.4**), montrent que la réaction d'adsorption est exothermique, ce qui signifie que la réaction dégage de l'énergie, donc l'augmentation de la température diminue l'adsorption de phénol et que le degré de liberté de l'espèce adsorbée diminue à l'interface solide-liquide durant l'adsorption. Quant aux valeurs positives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) ; elles révèlent que le processus d'adsorption du phénol sur le MCN est de nature non spontanée ; les valeurs se situent dans les plages de 3,460 - 4,448Kj.mol⁻¹ pour favoriser l'adsorption physique (**Hossain et al., 2012**).

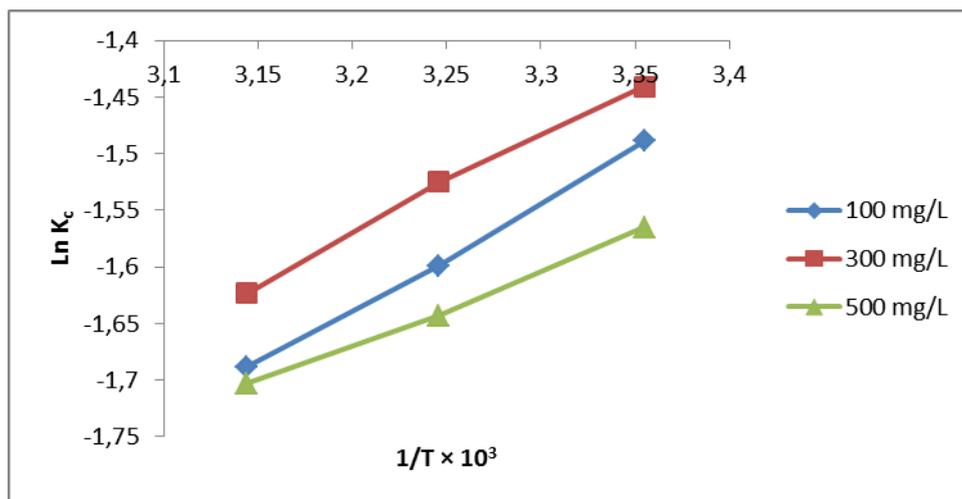


Figure III. 9 : Tracé de Ln kc en fonction de 1/T

Tableau III. 4 : Valeurs des grandeurs thermodynamique

C ₀ (mg.L ⁻¹)	T(K)	ΔG° (Kj.mol ⁻¹)	ΔH°(Kj.mol ⁻¹)	ΔS°(Kj.mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
100	298	3,648	-8,272	-0,040	0,996
	308	4,048			
	318	4,448			
300	298	3,460	-7,566	-0,037	0,998
	308	3,830			
	318	4,200			
500	298	3,799	-5,737	-0,032	0,994
	308	4,119			
	318	4,439			

III.2.3 Influence de mode d'activation (Temps et puissance d'activation)

Suite aux résultats peu concluants obtenus dans l'étude préliminaire de l'adsorption du phénol par le marc de café non activé, nous avons pensé à une amélioration de notre support adsorbant à base de déchets de café dans la perspective d'obtenir des adsorbants ayant une structure plus performante et donc une plus grande surface avec une porosité plus étendue, une activation par micro-ondes a été testée afin d'améliorer la capacité d'adsorption du phénol. Des tests cinétiques pour différents paramètres de fonctionnement ont été étudiés pour cela.

Les essais d'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'étudier l'effet du traitement physique du marc du café sur l'élimination du phénol en système discontinu (en batch). Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en phénol, l'influence du temps d'activation, et l'influence de la puissance d'activation par micro-ondes.

III.2.4 Effet de la concentration initial en phénol sur la capacité d'adsorption

Pour cela nous avons fait varier la concentration de la cinétique d'adsorption en maintenant les autres paramètres constants. La **figure III.10** montre l'effet de la concentration initiale en phénol sur la capacité d'adsorption sur MCA (2in, 180W).

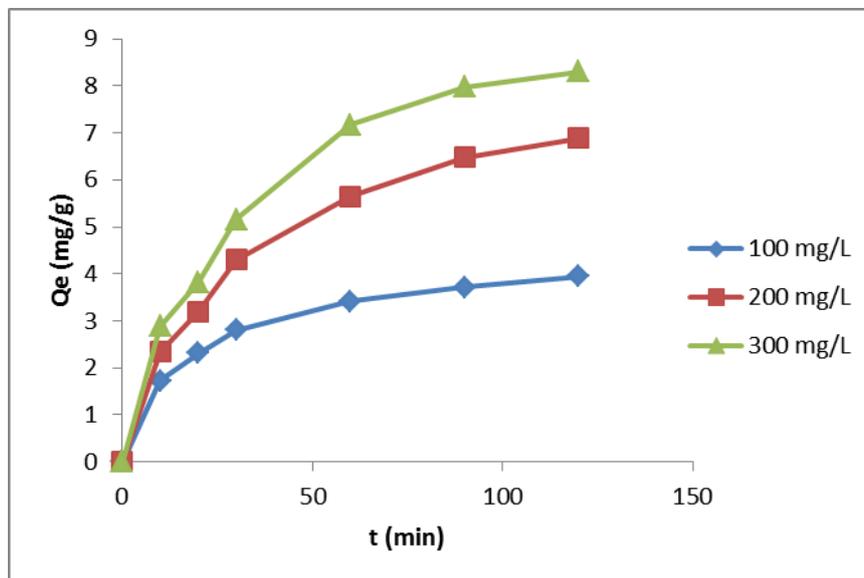


Figure III. 10 : Evolution de la capacité d'adsorption sur MCA (2min, 180W) en fonction de temps à différentes concentrations

Le suivi de l'effet de la concentration initiale montre que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol, cette augmentation s'achève quand l'adsorbant atteint sa capacité maximale d'adsorption et devient saturé par le phénol adsorbé. En fait, à des faibles concentrations initiales, les sites d'adsorption au niveau de l'adsorbant sont vacants et ont tendance à fixer d'avantage le phénol.

a. Modélisation de la cinétique

La cinétique d'adsorption de phénol sur le MCA (2min, 180W) est analysée à l'aide de la simulation de quatre modèles cinétiques, qui sont des modèles de diffusion pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et intra-particule, Les courbes linéaires des modèles utilisés sont représentées dans la (**figure III.11**).

L'identification entre les données expérimentales et les valeurs calculées du modèle est exprimée par les coefficients de corrélation R^2 . La valeur R^2 relativement élevée indique que le modèle suit avec succès la cinétique d'adsorption de phénol (**tableau III.5**).

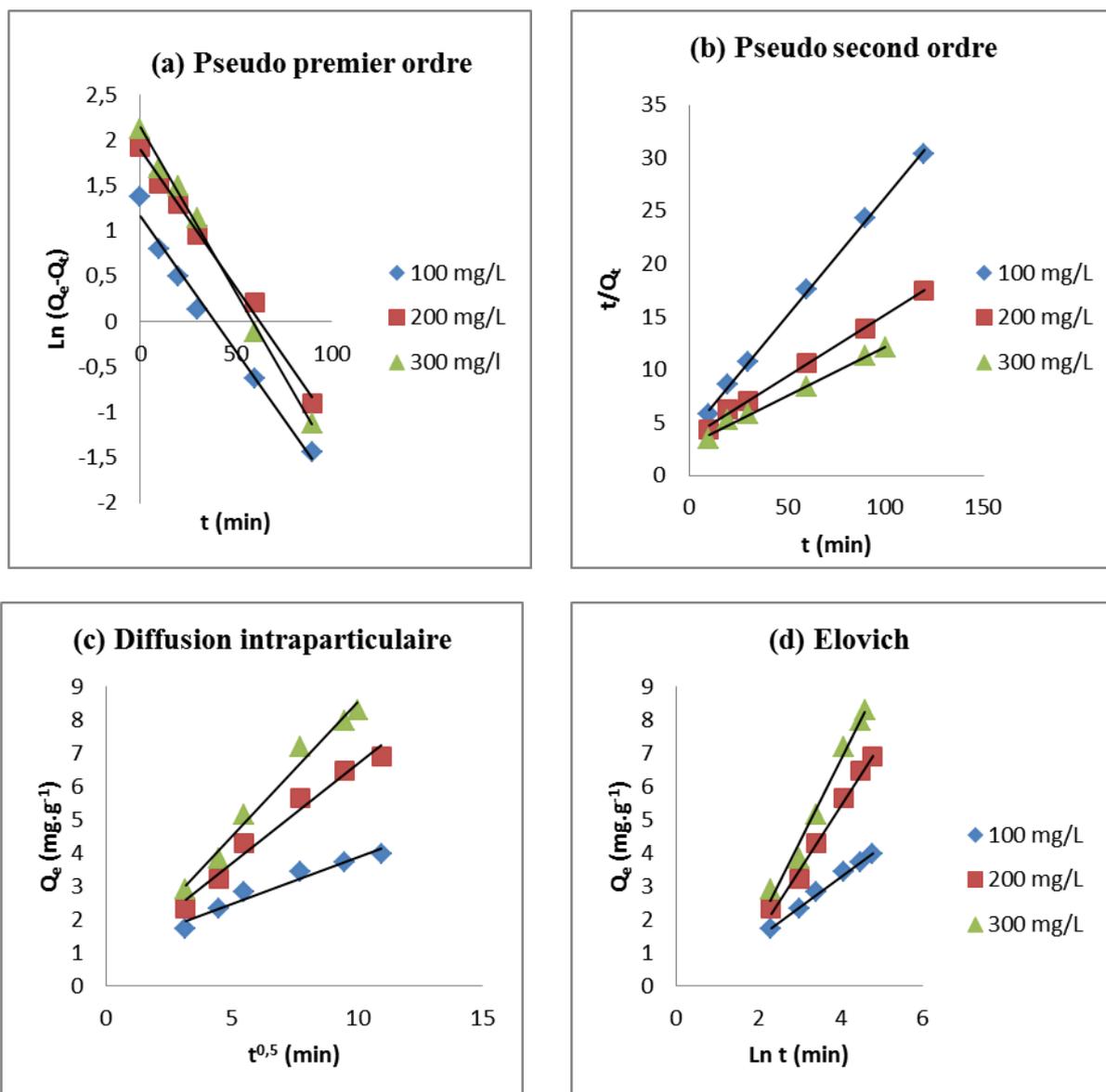


Figure III. 11 : Modèles cinétiques d'adsorption du phénol-MCA(2min, 180W) à différentes concentrations initiales.

Le modèle pseudo-premier ordre suppose que l'adsorption est proportionnelle au nombre de sites inoccupés sur la surface de l'adsorbant. Les résultats montrent que le coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle pseudo-premier ordre est proche de l'unité (0,99). Les valeurs de Q_{exp} augmentent en même temps que la concentration alors que celles de Q_{cal} reculent. L'évolution négative de Q_{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 de café activé.

La bonne corrélation des points expérimentaux ; coefficients de détermination R^2 de l'ordre de 0,99, ainsi que les valeurs calculées Q_{cal} sont très proches aux valeurs expérimentales a

justifié que la cinétique d’adsorption du phénol sur MCA (2min, 180W) est de type pseudo-second ordre.

En générale, ce modèle suppose que l’étape limitant, l’adsorption est la chimisorption qui implique des échanges d’électrons à l’interface solide-liquide (Laabd et al., 2015 ; Vimala et Grace, 2013).

La possibilité de résistance de diffusion intraparticulaire affectant l'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire déjà décrit précédemment (Eq.12 dans le chapitre I). Selon le modèle de diffusion intraparticulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ doit être linéaire et passe par l'origine si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. 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 intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape (Vieira et al., 2009). Pour le modèle de diffusion intraparticulaire, les coefficients de corrélation sont inférieurs ou égal à 0,97, ce qui indique une mauvaise corrélation.

L'équation d'Elovich est utilisée avec succès pour décrire la cinétique du second ordre en supposant que la surface solide réelle est énergétiquement hétérogène (Yakub et al., 2019). Les coefficients de corrélation (R^2) pour le modèle cinétique d'Elovich obtenus à toutes les concentrations sont proches de l'unité, comme le montre le tableau III.5, ce qui peut indiquer que la limitation de la vitesse de diffusion est plus importante dans l'adsorption du phénol sur le marc du café activé.

Tableau III. 5 : Constantes et coefficients de corrélation des modèles de cinétique d’adsorption de phénol sur MCA (2min, 180W) à différentes concentrations

	<i>pseudo-premier order</i>			<i>pseudo-second order</i>				<i>diffusion intra-particule</i>			<i>Elovich</i>		
C_0 ($mg.L^{-1}$)	Q_{cal} ($mg.g^{-1}$)	K_1 (mn^{-1})	R^2	Q_{exp} ($mg.g^{-1}$)	Q_{cal} ($mg.g^{-1}$)	K_2 ($gmg^{-1}.mn^{-1}$)	R^2	K_{int} ($mg.g^{-1}.mn^{-1/2}$)	Ln_i	R^2	α ($mg.g^{-1}.mn^{-1}$)	β (gmg^{-1})	R^2
100	3,20	0,030	0,985	3,95	4,49	0,012	0,999	0,28	1,07	0,956	0,62	1,11	0,997
200	6,64	0,030	0,994	6,88	8,60	0,004	0,997	0,60	0,69	0,974	0,60	0,52	0,992
300	5,99	0,037	0,990	8,30	11,01	0,003	0,992	0,82	0,53	0,966	0,69	0,40	0,983

III.2.5 Effet du temps et de la puissance d’activation

En fixant la puissance d’activation, Nous avons fait varier le temps d’activation de 1 à 3

minutes. La figure III.12 montre l'effet du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).

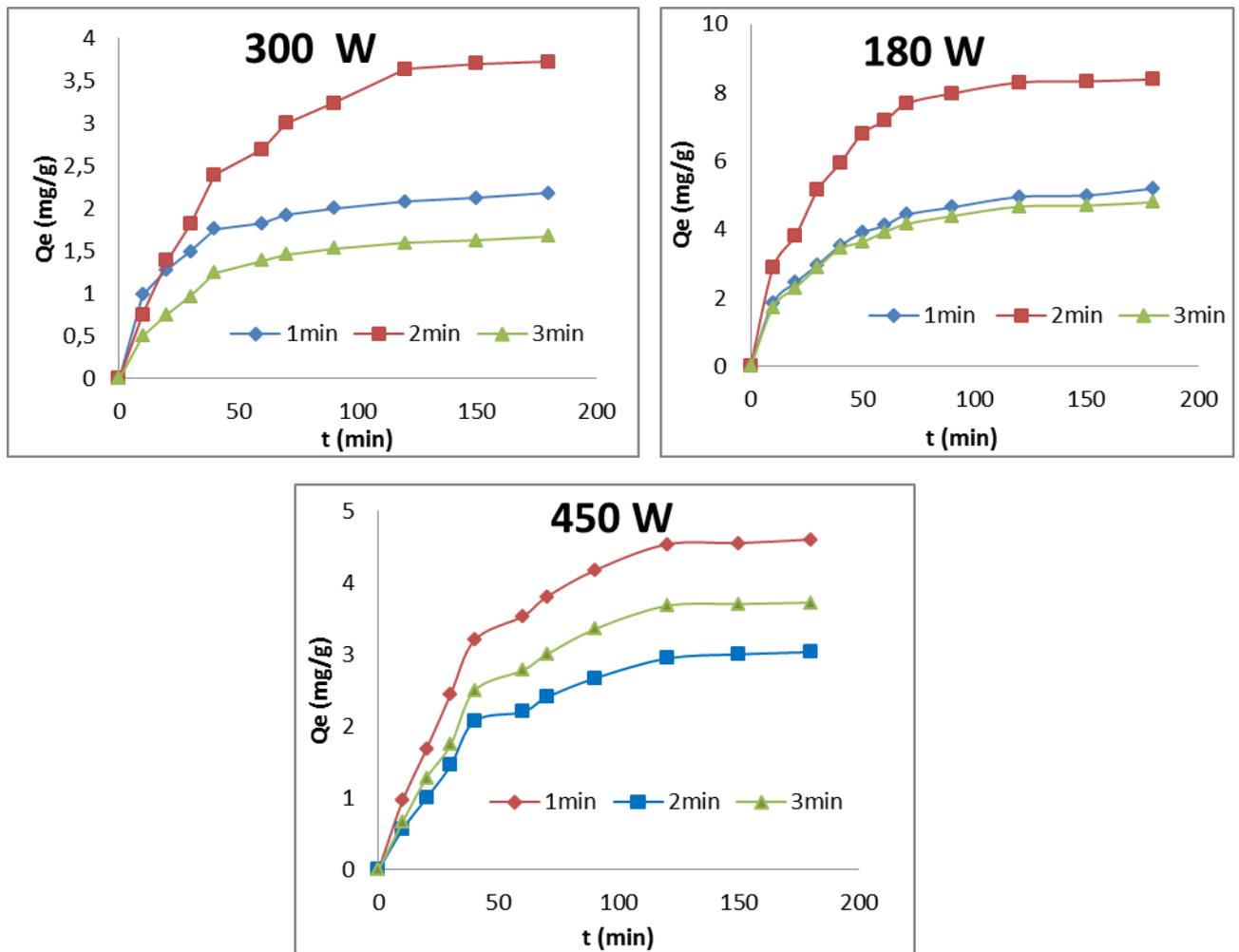


Figure III. 12 : Effet du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W), $C_0= 300\text{mg.L}^{-1}$

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 une puissance faible de 180 W quel que soit le temps d'activation.

Pour un temps minimal (1min), la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour une puissance de 180W (faible puissance), $Q_e=5,0 \text{ mg.g}^{-1}$.

Pour un temps moyen (2min), la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour une puissance de 180w (faible puissance), $Q_e= 8,3 \text{ mg.g}^{-1}$.

Pour un temps maximal (3min), la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour une puissance faible de 180W, $Q_e= 4,67 \text{ mg.g}^{-1}$.

a. Modélisation de la cinétique

Les courbes linaires des quatre modèles cinétiques sont présentées sur la **figure III.13**.

Les paramètres obtenus à partir des différents modèles de cinétique sont rassemblés dans le **tableau III.6**.

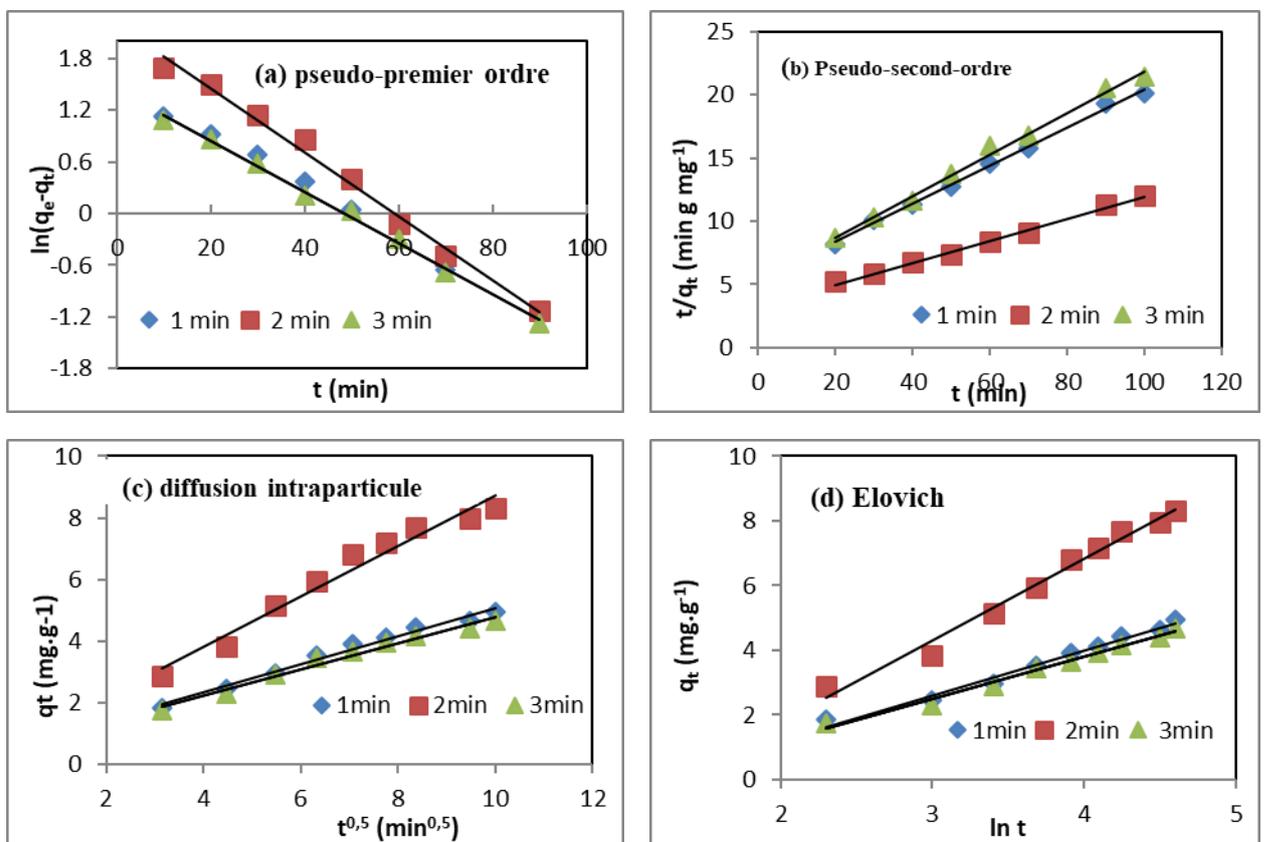


Figure III. 13 : Modèles cinétiques d'adsorption du phénol-MCA à différents temps d'activation ; $P_a= 180W$

Le **tableau III.6** présente les constantes de vitesses des pseudo premier-ordre K_1 , la constantes des vitesses de pseudo second-ordre K_2 , les coefficients d'Elovich α et β , le paramètre de vitesse K_{int} du modèle de diffusion intraparticulaire, la constante L_{int} (qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite), la capacité d'adsorption d'équilibre calculée Q_{cal} (théorique) et la capacité d'adsorption d'équilibre expérimentale Q_{exp} (expérimentale) pour les différentes condition opératoires.

Les valeurs estimées de Q_{cal} , par le modèle cinétique de premier ordre, **tableau III.6** a donné des valeurs significativement différentes (valeurs faibles) par rapport aux valeurs expérimentales, cependant, pour le modèle cinétique de pseudo second-ordre les valeurs calculées de Q_{cal} sont très proches des valeurs de Q_{exp} pour les différentes conditions d'activation.

L'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre de (**Ho et McKay, 1998**) sous sa forme linéarisée (Eq 11), et qui a été employé par différents auteurs (**Tseng et al., 2003; El Gaidoumi et al., 2015**), a permis d'obtenir une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/(k_2.Q_e^2)$ pour les deux formes d'adsorbants **MCN** et **MCA** (**Figure III-7b** et (**Figure III-13 b**) respectivement.

La bonne corrélation des points expérimentaux ; coefficients de détermination R^2 de l'ordre de 0,99, a justifié que la cinétique d'adsorption du phénol sur le **MCA** est de type pseudo-second ordre. Ainsi, la valeur de la constante de vitesse d'adsorption k_2 , déduite de la pente de la droite, est égale à $3,9.10^{-2} \text{ g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ pour le (**MCN à 25°C**) et elle est de $6,2.10^{-2} \text{ g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ pour le (**MCA**) (marc du café activé par micro-ondes à 180 Watt pendant 2 minutes). On peut estimer alors que la réaction entre le phénol et l'adsorbant est contrôlée par la diffusion.

Bien que l'équation de pseudo-second ordre ait le meilleur ordre d'ajustement pour les données expérimentales actuelles, les résultats obtenus à partir de ce modèle ne sont pas efficaces pour prédire le mécanisme de diffusion.

La diffusion intraparticulaire explique les différentes étapes du mécanisme d'adsorption. Le tracé de (Eq.12) nous donne des indications sur l'étape prédominante et si la valeur de l'interception, obtenue à partir du tracé de données, représente la résistance du transfert de masse dans la couche limite. Plus la valeur est élevée, plus l'effet de couche limite est important (**Soto et al., 2017**).

Lorsque le tracé est linéaire et passe par l'origine, seule la diffusion intraparticulaire est le mécanisme de contrôle de la vitesse, sinon d'autres mécanismes ainsi que la diffusion intraparticulaire sont impliqués (**Ali et al., 2016**).

Dans ce cas, l'écart de la ligne par rapport à l'origine montre que le transport intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante. Probablement le transport de l'adsorbat à travers l'interphase liquide-solide, ainsi que l'adsorption à la surface de l'adsorbant, sont responsables de l'adsorption. Cela élimine déjà le pseudo modèle du premier ordre.

Des valeurs assez élevées de coefficient de détermination R^2 obtenues pour le modèle cinétique d'Elovich impliquent que la cinétique d'adsorption du phénol sur les deux adsorbants (MCN et MCA) peut être correctement représentée par le modèle cinétique d'Elovich.

Aussi les quantités à l'équilibre calculées à partir de l'équation d'Elovich concordaient assez bien avec les valeurs expérimentales. Cela suggère que le processus de sorption peut être expliqué par l'équation d'Elovich.

Le modèle qui reproduit le mieux les données expérimentale est le modèle de pseudo second ordre.

Tableau III. 6 : Constantes et coefficients de corrélation des modèles de cinétique d'adsorption du phénol sur MCA en fonction de la puissance et le temps d'activation

Models		pseudo-premier order			pseudo-second order			diffusion intraparticule			Elovich			
Paramètres		Q_{cal}	K_1	R^2	Q_{exp}	Q_{cal}	K_2	R^2	K_{int}	L_i	R^2	α	β	R^2
P	$t(min)$	(mg/g)	(1/mn)		(mg/g)	(mg/g)	(g/mg.mn)		(mg/g.mn ^{1/2})	(mg /g)		(g/mg.mn)	(mg/g)	
0	0	3,50	0,027	0,988	2,87	3,36	0,002	0,985	0,35	-0,59	0,994	0,14	0,96	0,976
180	1	4,55	0,029	0,993	4,96	6,27	0,005	0,991	0,46	0,50	0,984	0,45	0,72	0,984
	2	5,99	0,037	0,990	8,30	11,01	0,003	0,992	0,82	0,53	0,966	0,69	0,40	0,983
	3	4,21	0,029	0,995	4,67	5,85	0,006	0,991	0,43	0,51	0,979	0,46	0,76	0,988
300	1	1,56	0,032	0,995	2,08	2,35	0,062	0,999	0,15	0,58	0,974	0,37	2,10	0,998
	2	3,82	0,025	0,991	3,64	5,52	0,016	0,997	0,41	-0,46	0,994	0,20	0,82	0,980
	3	1,75	0,036	0,991	1,59	2,06	0,031	0,996	0,16	0,04	0,977	0,12	2,01	0,992
450	1	4,97	0,028	0,993	4,53	6,84	0,017	0,994	0,51	-0,53	0,991	0,26	0,60	0,991
	2	3,27	0,027	0,993	2,94	4,79	0,014	0,991	0,34	-0,47	0,991	0,15	0,97	0,984
	3	4,24	0,026	0,990	3,68	6,18	0,013	0,991	0,43	-0,65	0,996	0,19	0,77	0,984

b. Isotherme d'adsorption

L'adsorption à l'équilibre du phénol par les adsorbants à base du marc du café activé a été étudiée en construisant des isothermes d'adsorption. Elles représentent la variation de la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (Q_{eq} en $mg.g^{-1}$) en fonction de la concentration en composés phénoliques dans la solution (C_{eq} en $mg.L^{-1}$) (**Figure III.4**). La réalisation expérimentale de ces isothermes est faite selon le protocole expérimental employé mentionné dans le chapitre II. Les isothermes sont construites à température ambiante.

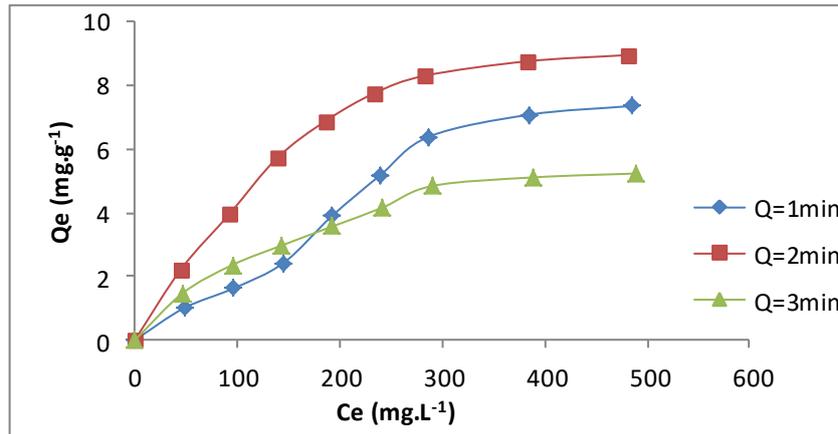


Figure III. 14 : Isotherme d'adsorption du phénol par MCA à 180w

D'après la (**figure III.14**), nous observons qu'à partir des isothermes d'adsorption du Phénol, sur les différents adsorbants préparés, la quantité des polluants augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau formé correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en mono- couche. L'isotherme obtenu est de type L d'après la classification de Giles (**Giles et al., 1974**).

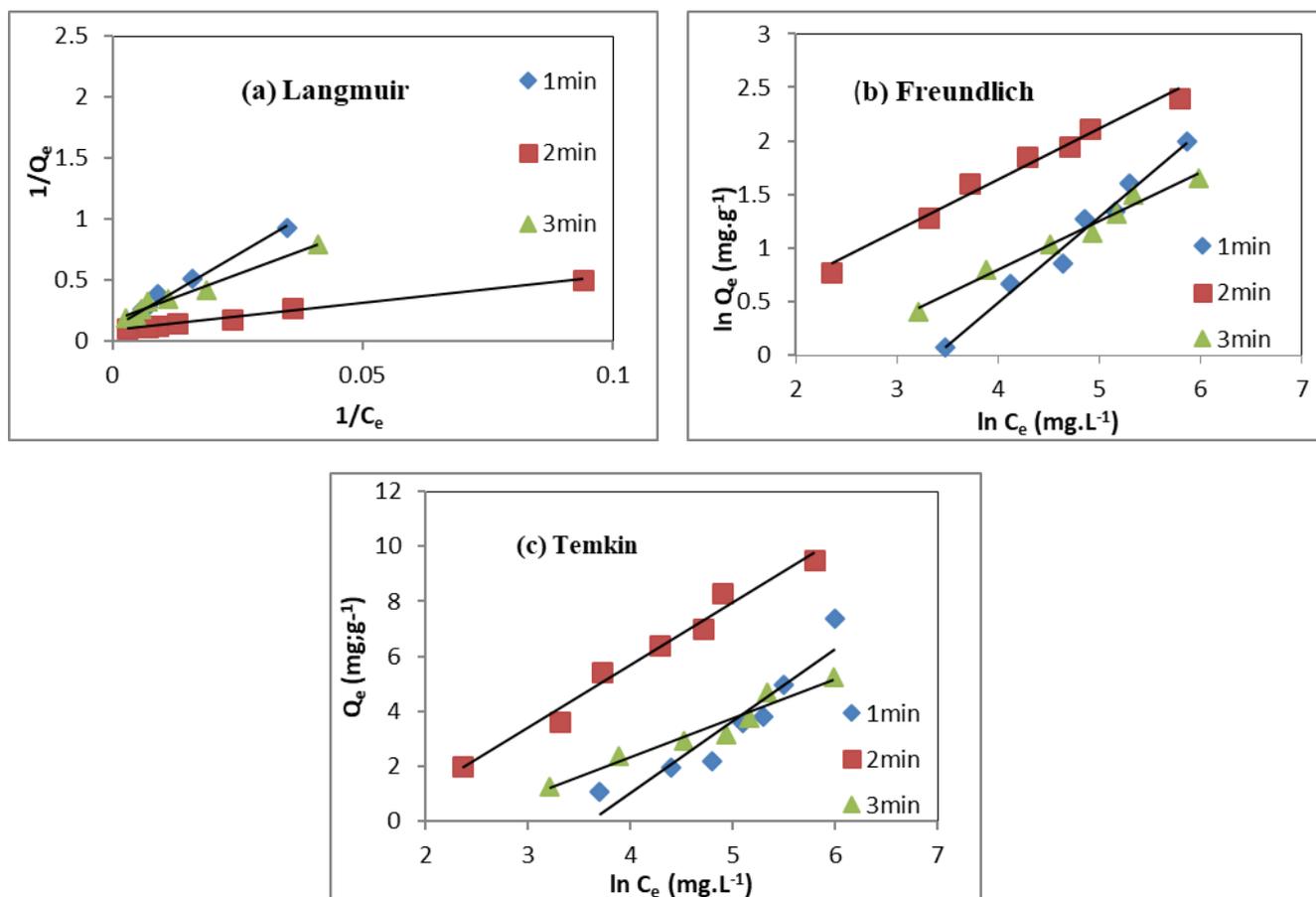


Figure III. 15 : Modèles d'isotherme d'adsorption du phénol-MCA à différents temps d'activation ;
 $P_a= 180W$

Les isothermes ainsi obtenues sont correctement décrites par trois modèles linéarisés de Langmuir, Freundlich et Temkin (**Figure III.15**). Pour chaque isotherme, les conditions expérimentales utilisées sont précisées dans la légende de la figure. Les différentes constantes caractéristiques des trois isothermes sont regroupées dans le **tableau III.7**.

Le modèle de Langmuir décrit quantitativement la formation d'un adsorbant monocouche sur la surface externe de l'adsorbant, et après cela, aucune autre adsorption n'a lieu. Alors que le modèle de Freundlich, est couramment utilisé, pour décrire l'adsorption pour la surface hétérogène. L'isotherme Temkin prend en compte les interactions adsorbant-adsorbant.

D'après le **tableau III.7**, des valeurs élevées de R^2 (> 98%) pour les isothermes de Langmuir et Freundlich et dans toutes les conditions opératoires indiquent que l'adsorption du phénol pourrait être bien décrite par ces deux isothermes linéaires.

La capacité d'adsorption monocouche maximale, Q_{max} d'après le modèle de Langmuir, s'est avérée être de 3,54 et 11,12 mg.g⁻¹ pour le MCN et le MCA($t_a=2min$; $P_a=180W$), respectivement.

Il est à noter que pour une durée d'activation de 2 minutes à une puissance de 180W, une amélioration de la capacité d'adsorption de près de trois (03) fois.

La valeur inférieure de K_L (0,003) pour le MCN implique une faible énergie de surface, indiquant ainsi une liaison probablement plus forte entre le phénol et le MCN.

K_F et n sont les constantes de Freundlich caractéristiques du système, comme indicateurs de la capacité d'adsorption et de l'intensité d'adsorption, respectivement. En général, lorsque la valeur K_F augmente, la capacité d'adsorption de l'adsorbant augmente.

L'amplitude de l'exposant $1/n$ donne une indication de la favorabilité de l'adsorption. Dans ce cas, la valeur $n > 1$ représente des conditions d'adsorption favorables (Dada et al., 2012).

Comme on peut le voir dans le **tableau III.7**, la valeur de n est respectivement de 1,20 et 2,10 pour le MCNA et le MCA ($t_a=2\text{min}$; $P_a=180\text{W}$). Ce résultat indique l'adsorption favorable du phénol sur les deux adsorbants. De plus, la valeur la plus élevée de K_F a été déterminée à 0,760 pour le MCA.

L'isotherme Temkin a été étudié pour explorer le changement d'énergie libre de Gibbs comme:

$$B_T = RT / \Delta G^0 \text{ (Équation 38)}$$

La valeur de ΔG^0 était de 1,535 Kj.mol^{-1} et 1,085 Kj.mol^{-1} pour MCN ($T = 25^\circ \text{C}$) et MCA ($t_a = 2\text{min}$ et $P_a = 180\text{w}$), respectivement. Ces valeurs étaient inférieures à 10 Kj.mol^{-1} indiquant un processus d'adsorption physique (Kumar et Kirthika, 2009).

Tableau III. 7 : Constantes d'isotherme à différentes conditions d'activation

<i>P (W)</i>	0	180			300			450		
<i>Temps(min)</i>	0	1	2	3	1	2	3	1	2	3
<i>Langmuir</i>										
<i>Q_{max} (mg/g)</i>	3,54	8,53	11,12	5,99	3,90	4,21	2,40	5,32	3,14	5,69
<i>K_L (L/mg)</i>	0,002	0,005	0,020	0,011	0,004	0,015	0,007	0,008	0,016	0,003
<i>R²</i>	0,987	0,982	0,993	0,983	0,990	0,985	0,992	0,990	0,983	0,981
<i>Freundlich</i>										
<i>K_F (mg/g(l/mg)^{1/n})</i>	0,025	0,068	0,760	0,365	0,039	0,310	0,083	0,142	0,370	0,037
<i>n_F</i>	1,20	1,25	2,10	2,21	1,42	2,3	1,90	1,71	2,88	1,30
<i>R²</i>	0,975	0,981	0,980	0,980	0,989	0,984	0,980	0,988	0,969	0,987
<i>Temkin</i>										
<i>K_T (l/mol)</i>	0,003	0,027	0,221	0,094	0,788	1,246	0,131	0,035	0,112	0,057
<i>B_T (J/mol)</i>	1,234	2,632	2,284	1,416	0,891	1,030	0,588	1,351	0,699	1,302
<i>R²</i>	0,928	0,879	0,978	0,946	0,961	0,993	0,978	0,969	0,974	0,934

III.2.6 Optimisation du processus d'adsorption du phénol

La conception expérimentale factorielle a été utilisée pour déterminer les principaux effets de la concentration de phénol, le temps et la puissance d'activation, ainsi que les effets d'interaction entre eux pour optimiser et prédire le processus d'adsorption. Les expériences ont été organisées selon un plan factoriel comportant trois facteurs à deux niveaux distincts (2^3). Le **tableau III.8** présente les limites de variation des variables indépendantes. Les niveaux bas, centre et haut de chaque facteur indépendant ont été conçus sous les niveaux -1, 0, +1 respectivement.

Tableau III. 8 : Facteurs et niveaux codés pour la conception de l'expérience

Variables indépendantes		Facteurs	Niveaux codés		
			-1	0	+1
Concentration de phénol	C_0 (mg.L ⁻¹)	X_1	100	300	500
Temps d'activation	t_a (min)	X_2	1	2	3
Puissance d'activation	P_a (W)	X_3	180	300	450

Les tests expérimentaux ont été organisés et réalisés selon une matrice d'expériences, écrite en variables codées, comme indiqué dans le **tableau III.9**, afin de modéliser la capacité d'adsorption du phénol (réponse Y). Pour une évaluation de la signification statistique des effets et des interactions, deux (02) points centraux ont été réalisés. Les capacités d'élimination du phénol par adsorption sur marc du café activé en batch ont été ajustés avec un modèle polynomial du 1^{er} ordre reliant la réponse Y aux variables $X_i = 1,2,3$ données par l'équation (Eq. 39). Les coefficients du modèle ont été déterminés à l'aide du logiciel d'analyse statistique JMP 8.0.2

$$Y = 3,472 + 1,766X_1 - 0,357X_2 - 0,714X_3 - 0,386X_1X_2 - 0,379X_1X_3 - 0,010X_2X_3 + 0,325X_1X_2X_3 \quad (\text{Équation 39})$$

Où les variables $X_i = 1, 2, 3$ sont les valeurs codées de la concentration en phénol (C_0) ($300 + 200X_1$ (mg.L⁻¹)), temps d'activation (t_a) ($2 + 1X_2$ (minute)) et la puissance d'activation (P_a) ($300 + 150 X_3$ (Watt)).

Tableau III. 9 : Résultats expérimentaux de plan factoriel complet 2^3

Numéro d'expérience	Type de point	X ₁	X ₂	X ₃	Réponse Y (mg.g ⁻¹)
01	Factoriel	-1	-1	-1	1,63
02	Factoriel	-1	-1	+1	1,64
03	Factoriel	-1	+1	-1	2,36
04	Factoriel	-1	+1	+1	1,02
05	Factoriel	+1	-1	-1	7,35
06	Factoriel	+1	-1	+1	4,53
07	Factoriel	+1	+1	-1	5,23
08	Factoriel	+1	+1	+1	3,68
09	Centre	0	0	0	3,64
10	Centre	0	0	0	3,64

a. Régression du modèle et tests statistiques

Le graphique des réponses expérimentales par rapport aux prévisions (**Figure III.15**) a montré que les coefficients de corrélation carrés R^2 et R^2 ajusté étaient respectivement égaux à 0,999 et 0,991. Seul 0,9% de la variance totale n'a pas pu être expliquée par le modèle utilisé. Les valeurs élevées de ces deux coefficients et leur concordance significative assurent une très bonne qualité descriptive du modèle.

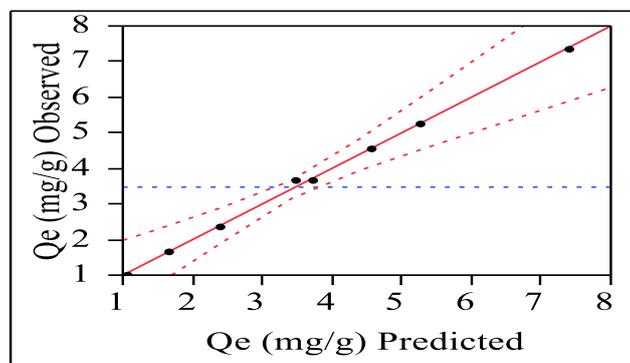


Figure III. 16 : Comparaison entre les réponses estimées et expérimentales

La signification des coefficients de régression dans (Eq.39) a été vérifiée par l'application du test t de Student (**Goupy et Creighton, 2006**). Un effet sera pris en compte si la valeur t absolue associée est supérieure à t_{crit} , égale à 4,303 (table d'étudiant) pour un niveau de confiance de 95%.

Une autre méthode consiste à examiner la valeur de probabilité (valeur p) de chaque terme de modèle plus proche de zéro et qui doit être inférieur ou égal au seuil p de 0,05. Ces tests, issus

de l'examen des valeurs t et p (**tableau III.10**), ont mis en évidence un (01) coefficient non significatif (a_{23}) pour la réponse à Y.

Tableau III. 10 : Estimations des coefficients

Coefficients	Valeurs	Écart-type	Valeur "t"	Valeur "p"
a_0	+3,472	0,059	58,80	0,0003*
a_1	+1,766	0,066	26,75	0,0015*
a_2	-0,357	0,066	-5,41	0,0325*
a_3	-0,714	0,066	-10,81	0,0084*
a_{12}	-0,386	0,066	-5,85	0,0280*
a_{13}	-0,379	0,066	-5,75	0,0290*
a_{23}	+0,010	0,066	- 0,16	0,8909
a_{123}	+0,325	0,066	4,93	0,0387*

(*) Valeurs répondant à des tests significatifs

Il ressort des différents tests de signification que seule la variable X_1 , X_2 , X_3 et les interactions X_1X_2 , X_1X_3 et $X_1X_2X_3$ affectent de manière significative l'efficacité d'adsorption du phénol sur le marc du café activé (réponse Y).

En conséquence, le modèle a été ajusté en prenant en compte uniquement les effets linéaires et d'interaction influents (Eq.40).

$$Y = 3,472 + 1,766X_1 - 0,357X_2 - 0,714X_3 - 0,386X_1X_2 - 0,379X_1X_3 + 0,325X_1X_2X_3$$

(Équations 40)

Ces résultats ont également été confirmés par le test de Pareto Chart (**Figure III.17**), qui montre chacun des effets et des interactions estimés par ordre décroissant d'importance, la ligne verticale définissant 95% de l'intervalle de confiance.

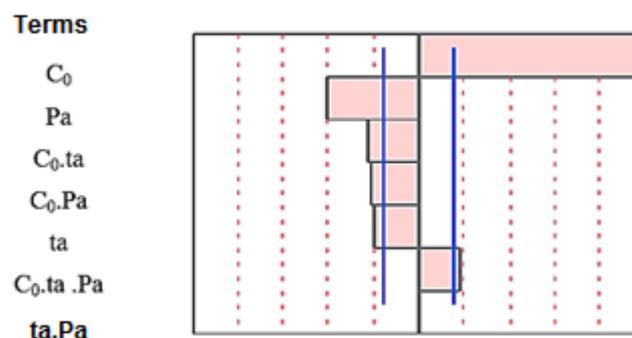


Figure III. 17 : Test de Pareto Chart

Pour vérifier la signification des variables de modèle retenues, un test de Fisher a été établi. L'analyse de variance (ANOVA) a révélé un carré moyen de régression assez élevé par rapport au carré principal de résidus (**tableau III.11**) et par conséquent, une valeur de Fisher

($F = 136,226$) très supérieure à la valeur critique ($F_{0,05; 7; 2} = 19,532$). Cela signifie une bonne adéquation de la régression du modèle aux données expérimentales avec un niveau de confiance de 95%.

Tableau III. 11 : Analyses de la variance (ANOVA)

Source de variation	Degrés de liberté	Somme des carrées	Carrée moyen	FISHER
Modèle	7	33,254896	4,75070	136,2266 Prob>F <0,0073*
Résidus	2	0,069747	0,03487	
Totale	9	33,3332463		

b. Effet moyen des facteurs et des interactions

L'analyse du modèle ajusté donné dans (Eq. 40) a indiqué que la concentration en phénol (X_1) est le facteur clé affectant la capacité d'adsorption (réponse Y) puisque son coefficient est le module le plus élevé. De plus, son signe positif signifie que la capacité d'adsorption augmente significativement avec la concentration en phénol. Ces résultats corroborent les résultats expérimentaux obtenus dans la première étape en faisant varier uniquement la concentration en phénol. Cependant, les effets des facteurs **ta** et **Pa** sont négatifs, ce qui indique la diminution de la réponse avec l'augmentation des deux facteurs.

Les tracés des effets d'interaction ont mis en évidence l'existence d'une interaction entre deux facteurs, lorsque les deux lignes de niveaux -1 et 1 ne sont pas parallèles. Les lignes parallèles indiquent l'absence d'interaction entre les facteurs.

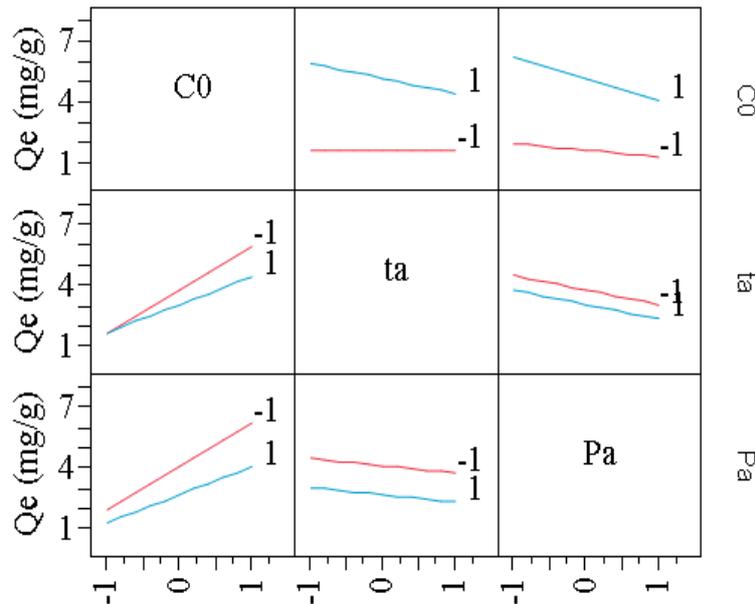


Figure III. 18 : Les effets d'interaction pour Q_e

Le diagramme d'interaction pour la capacité d'adsorption du phénol est illustré à la **Figure III.18**. On peut voir qu'il existe des effets d'interaction importants entre la concentration et le temps d'activation (X_1X_2), la concentration et la puissance d'activation (X_2X_3) et la concentration, la puissance d'activation et le temps d'activation ($X_1X_2X_3$). Le signe négatif du coefficient d'effet d'interaction (-0,325) entre la concentration de phénol et le temps d'activation signifie que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale pour un niveau de temps élevé. Le coefficient d'effet d'interaction entre la concentration et la puissance d'activation est également négatif. Ainsi, la capacité d'adsorption augmente avec la puissance d'activation lorsque la concentration est faible. Le signe positif du coefficient d'effet d'interaction entre les trois paramètres révèle que la réponse Y diminue avec de faibles valeurs de ceux-ci.

La **figure III.19-(a)** représente le tracé de surface de la réponse Y (Q_e) en fonction des niveaux de (C_0) et (t_a) pour une valeur (P_a) fixée au niveau zéro. Cette figure illustre et met en évidence l'effet d'interaction important de C_0 - t_a ($X_1 X_2$) et montre qu'avec une augmentation de la quantité de (C_0), la capacité d'adsorption augmente avec une diminution de celle de (t_a). Les variations de (C_0) et (P_a) pour une valeur (t_a) fixée au niveau zéro (**Figure III.19-(b)**) ont favorisé l'élimination du phénol.

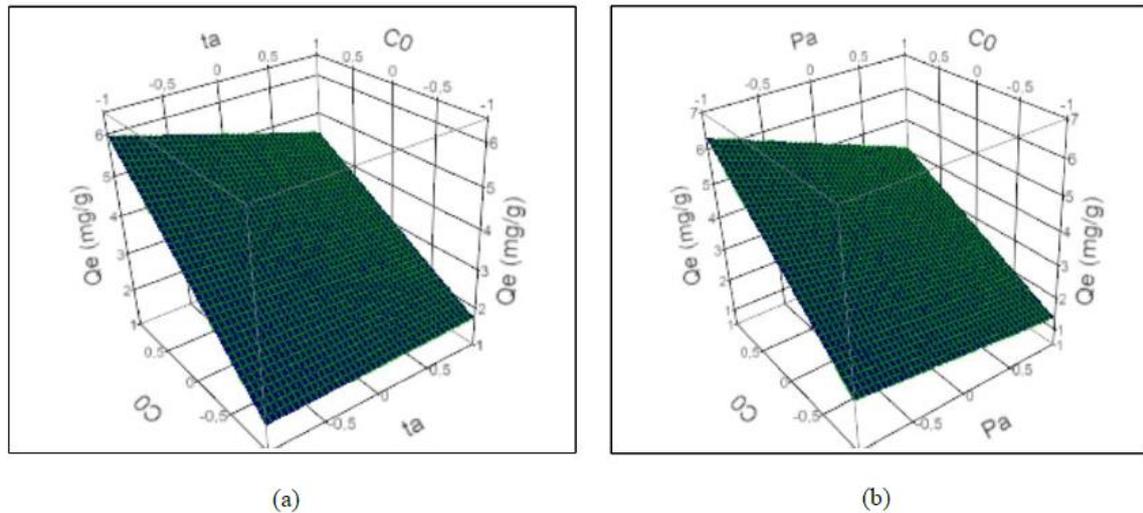


Figure III. 19 : (a) Tracé de surface des effets du C0 phénol et ta sur l'adsorption du phénol, (b) Tracé de surface des effets du C0 phénol et Pa sur l'adsorption du phénol

c. Optimisation du modèle et désirabilité

La fonction de désirabilité est généralement utilisée pour optimiser les indicateurs de performances multiples d'un processus donné. Les valeurs de la fonction de désirabilité individuelle (d) sont comprises entre 0 et 1 et reflètent le degré de satisfaction pris par un indicateur de performance (réponse Y).

La valeur de désirabilité individuelle (d) est déterminée comme indiqué dans (Eq.41) (Jayaraman, et Kumar, 2015).

$$d = \begin{cases} \frac{Y - Y_{\max}}{Y_{\min} - Y_{\max}} & Y < Y_{\min} \\ \frac{Y - Y_{\min}}{Y_{\max} - Y_{\min}} & Y_{\min} \leq Y \leq Y_{\max} \\ 0 & Y > Y_{\max} \end{cases} \quad (\text{Équation 41})$$

où : Y_{\min} et Y_{\max} sont respectivement les valeurs minimale et maximale de la réponse.

La recherche des conditions de fonctionnement optimales conduisant à l'optimisation de la capacité d'adsorption du phénol, à partir du modèle précédemment établi, a été réalisée à l'aide du profileur de réponse (Figure III.20) dont la valeur de désirabilité proche de 1 correspond aux valeurs maximales de capacité d'adsorption.

Plus la fonction de désirabilité tend vers 1; la réponse représente une performance maximale pour les facteurs considérés. La fonction de désirabilité augmente de manière significative avec l'augmentation de la concentration de phénol. La capacité optimale d'adsorption du

phénol était de 7,35 ce qui correspond à une désirabilité maximale de 0,89; elle a été obtenue pour les conditions suivantes :

concentration initiale de phénol 500 mg.L⁻¹, temps d'activation 1 min et une puissance d'activation de 180 W.

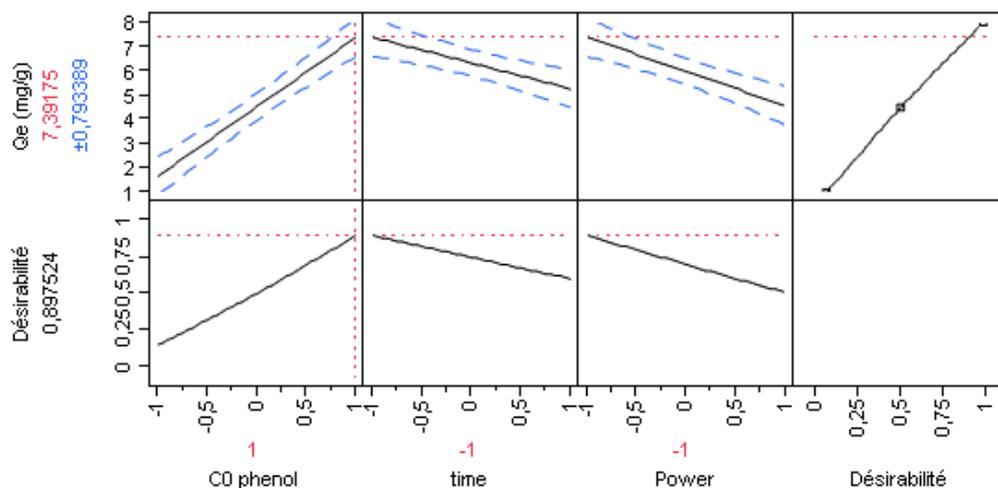


Figure III. 20 : Fonctions de désirabilité pour l'optimisation de la réponse

Etude de l'adsorption en dynamique

III.3 Etude de l'adsorption en dynamique

Afin de procéder à l'application effective des résidus de café pour l'élimination du phénol en solutions aqueuse, nous avons entrepris l'analyse dynamique du processus d'adsorption en examinant l'effet de paramètres tels que la hauteur du lit, la concentration initiale en phénol et le débit d'alimentation sur la courbe de percée. Une caractérisation du système est réalisée, en utilisant la méthode de la zone de transfert.

Cette méthode nous permet de calculer deux sortes de paramètres opératoires : les paramètres propres à la ZTM : le temps de percé (t_p), et de saturation (t_s), la capacité fractionnaire du lit (F), la hauteur de la zone de transfert de matière (H_z) et la vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière (U_z) et tous les autres paramètres déductibles des courbes de percée tel que : la quantité totale adsorbée (Q_z).

La performance des colonnes d'adsorption en lit fixe est généralement décrite à travers des courbes de percée qui traduisent le profil de concentration du soluté à la sortie du filtre en fonction du temps.

L'apparition du temps de percée (temps où la concentration du phénol à la sortie est égale à 1mg.L^{-1}) ainsi que la forme de la courbe de percée sont des caractéristiques très importantes pour prédire la durée de vie d'un filtre et donc prévoir son remplacement ou sa régénération afin qu'il présente toujours la même efficacité à retenir le polluant.

III.3.1 Influence de la hauteur du lit :

L'effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée est étudié en laissant passer la solution phénolique de concentration initiale constante (500 mg.L^{-1}) s'écouler avec un débit faible constant de 5mL.min^{-1} en variant la hauteur du lit de 5 à 10 cm. On mesure la concentration C_t avec le temps à la sortie de la colonne, lorsque $C_t = C_0$, on arrête le système. La courbe de percée est obtenue en traçant $(C_t/C_0) = f(t)$.

Les résultats obtenus sont présentés sur La (**figure III.21**) pour les hauteurs de lit choisies ;

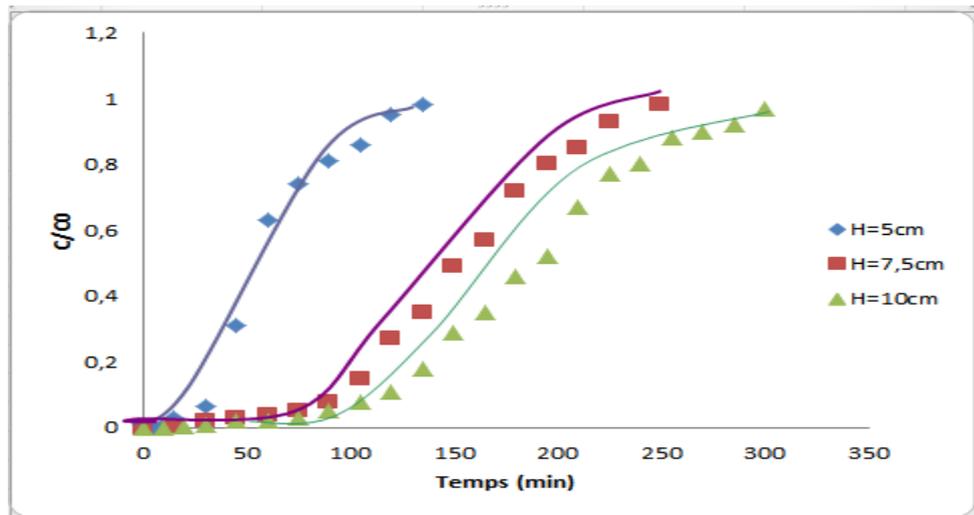


Figure III. 21 : courbe de percée pour différentes hauteurs du lit

$$Q = 5 \text{ mL.min}^{-1}, C = 500 \text{ mg.L}^{-1}$$

En analysant la **figure III-21**, on retrouve les courbes en S, caractéristiques de l'adsorption sur colonne, elle met en évidence l'importance de la hauteur du lit sur l'efficacité de fixation. Nous constatons qu'aux grandes hauteurs, la percée est plus tardive, dû principalement au chemin à parcourir par le soluté, la quantité de phénol adsorbée est plus importante. Nous notons aussi que l'augmentation de la hauteur du lit de 5 à 10 cm ne semble pas avoir une grande influence sur les temps de percé et de saturation.

A partir de ces courbes de percée, les différents paramètres qui sont relatifs à la dynamique de l'adsorption sont déduits et calculés en se basant sur la méthode de la Z.T.M. L'ensemble de ces résultats sont regroupés dans le **tableau III.12**.

Tableau III. 12 : Récapitulatif des différents calculs

	H=5cm	H=7,5cm	H=10cm
Q_{max} (mg)	280	535	675
Q_z (mg)	133	254	320
Q_z/m (mg.g⁻¹)	13,3	14,12	16,031
F	0,48	0,48	0,48
H_z (cm)	9,15	13,641	18,212
N_z	0,55	0,55	0,55
U_z (cm.min⁻¹)	0,082	0,064	0,067

III.3.2 Influence de la concentration initiale :

Pour déterminer l'influence de la concentration initiale en phénol sur la courbe de percée, nous avons fait varier la concentration du phénol de 100 à 500 mg.L⁻¹, les autres paramètres sont fixés aux valeurs suivantes ; un débit de 10mL.min⁻¹, une hauteur de lit de 5cm correspondant à une masse de MCA de 10g.

Les différents résultats sont représentés graphiquement sur la (**figure III.22**).

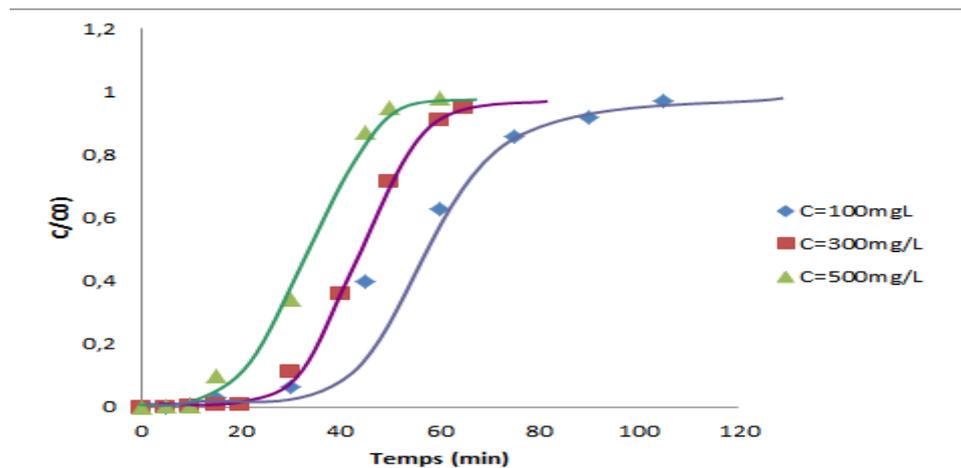


Figure III. 22 : Courbes de percée pour différentes concentrations initiales
 $Q = 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $H = 5 \text{ cm}$

Une augmentation de la concentration initiale du phénol de 100 à 500 mg.L⁻¹, affecte de manière significative les courbes de percée comme illustré par la (**figure III.22**). Il est clair que la concentration initiale du phénol est inversement proportionnelle à la concentration de sortie du phénol. Les fortes concentrations accélèrent la percée et demandent un temps de saturation plus faible, ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration, entre la solution et la surface de l'adsorbant, et par conséquent une forte force motrice qui permet un déplacement très rapide du phénol vers le marc du café (**Guendouz et al., 2016**).

Pour une description quantitative et plus d'informations sur le comportement de notre système, nous avons calculé les paramètres propres (F , H_z et U_z), ainsi que les autres paramètres déductibles de la courbe de percée (**tableau III.13**), en appliquons les différentes relations citées dans le chapitre (I). Ces paramètres contrôlent le design et la performance du lit pour une application in situ.

Tableau III. 13 : Récapitulatif des différents calculs

	$C_0= 100 \text{ mg.L}^{-1}$	$C_0= 300 \text{ mg.L}^{-1}$	$C_0= 500 \text{ mg.L}^{-1}$
Q_{\max} (mg)	90	173	271
Q_z (mg)	43	82	129
Q_z/m (mg.g ⁻¹)	4,28	8,24	12,88
F	0,48	0,48	0,48
H_z (cm)	8,53	8,34	8,62
N_z	0,59	0,60	0,58
U_z (cm.min ⁻¹)	0,095	0,144	0,159

III.3.3 Influence du débit d'alimentation :

Le débit est l'une des caractéristiques importantes pour le traitement en continu des effluents. L'influence du débit d'alimentation sur la fixation du phénol par le marc du café est étudiée pour une concentration initiale en colorant de 100 mg.L⁻¹, une hauteur du lit de 10 cm, et en considérant des débits d'alimentation de 5, 7,5 et 10 mL.min⁻¹.

Les tracés des concentrations réduites en fonction du temps sont représentés sur la (Figure III.23).

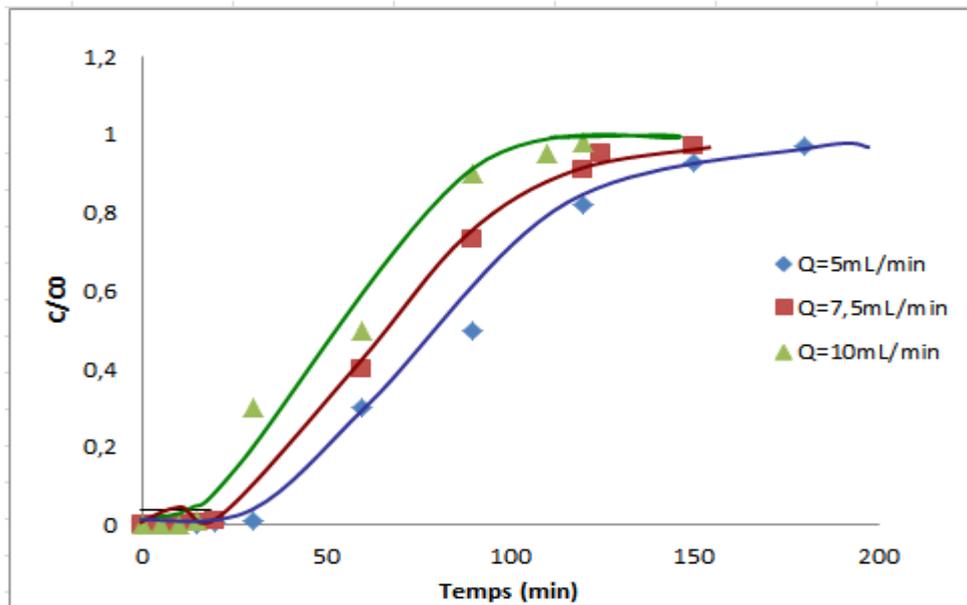


Figure III. 23 : Courbes de percée pour différents débits d'alimentation
 $H= 10 \text{ cm}$; $C_0= 100 \text{ mg.L}^{-1}$

Nous constatons d'après la (figure III.23) que la courbe de percée est plus raide au plus fort débit, l'augmentation de ce paramètre limite la diffusion du soluté, l'adsorbat n'a pas

suffisamment de temps pour diffuser dans l'ensemble de la particule du marc de café. Les faibles débits se caractérisent par des temps de séjour importants ceci augmente le temps de contact entre le phénol et le marc du café, provoquant une augmentation du volume de la solution épurée, tarde la percée de la colonne et par conséquent diminue la vitesse de déplacement du front de l'adsorption.

A partir de ces courbes de percée, les différents paramètres qui sont relatifs à la dynamique de l'adsorption sont déduits et calculés en se basant sur la méthode de la Z.T.M. L'ensemble de ces résultats sont regroupés dans le **tableau III.14**.

Tableau III. 14 : Récapitulatif des différents calculs

	Q=5 mL.min⁻¹	Q=7,5 mL.min⁻¹	Q=10 mL.min⁻¹
Q_{max} (mg)	73	79,5	94
Q_z (mg)	35	38	45
Q_z/m (mg.g⁻¹)	1,73	1,89	2,23
F	0,48	0,48	0,48
H_z (cm)	15,64	15,30	15,50
N_z	0,64	0,65	0,65
U_z (cm.min⁻¹)	0,107	0,144	0,165

Pour mieux comprendre le déroulement du processus d'adsorption dynamique par la méthode de la ZTM, nous avons suivi l'évolution de chaque paramètre de la ZTM en fonctions des paramètres opératoires

a. Les volumes d'eau traités aux temps de percée et de saturation :

Les temps de percée et de saturation restent les facteurs les plus déterminants pour le calcul et l'établissement des principaux paramètres de la zone de transfert de matière. Ils sont lus directement sur les courbes de percée.

L'analyse des résultats est basée sur la détermination de quelques grandeurs déterminées au point de percée ($C_p = 1\text{mg.L}^{-1}$) et au point de saturation correspond au temps mis par l'effluent pour voir que sa concentration atteigne 0,95 de la concentration initiale.

-Le calcul du volume de percée et de saturation correspondant, se fait à partir de la formule suivante : $V_p = Q.t_p$ $V_s = Q.t_s$

Q : Le débit volumique (ml/mn)

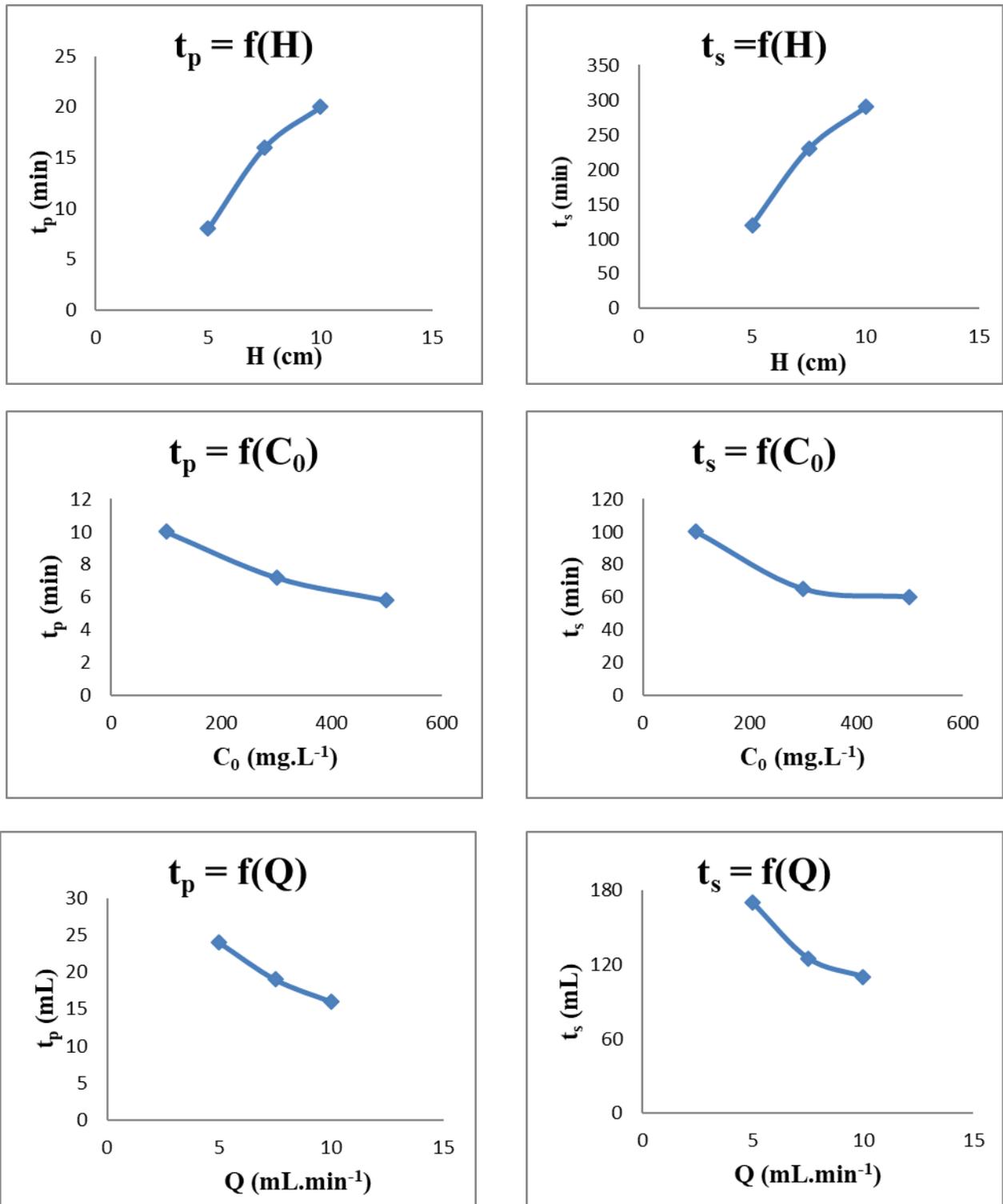


Figure III. 24 : Variation du temps de percée et de saturation en fonction des différents paramètres opératoires

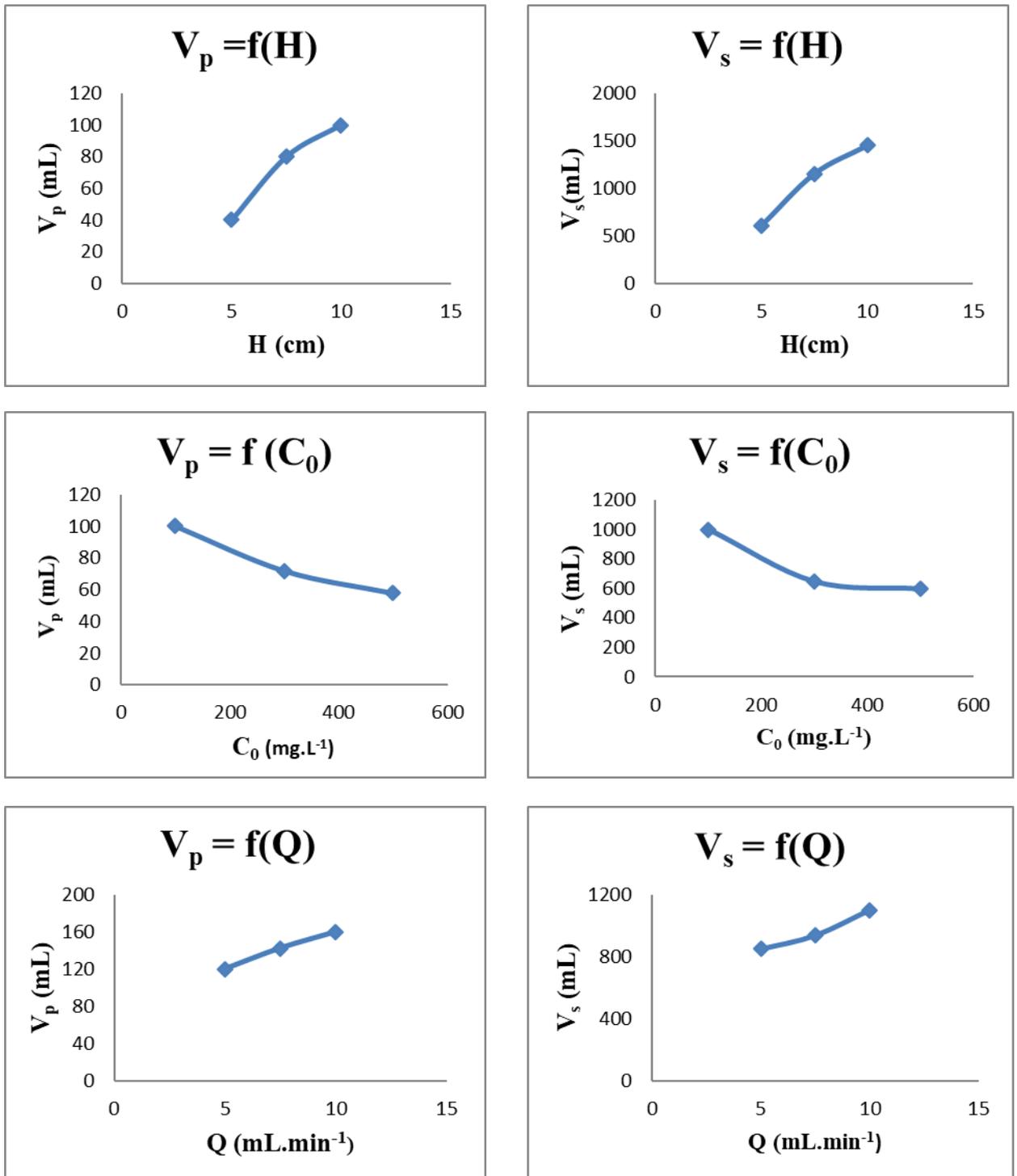


Figure III. 25 : Variation de volume de percée et de saturation en fonction des différents paramètres opératoires

D'après les figures III.23 et III.25 nous constatons que les temps de percée et de saturation augmentent en fonction de la hauteur du lit, et diminuent en fonction du débit et de la

concentration initiale. De plus, les volumes de percée et de saturation augmentent en fonction de la hauteur et du débit et diminuent en fonction de la concentration.

b. La quantité éliminée par la ZTM (Q_z) :

Elle a été déterminée graphiquement à partir de la relation suivante :

$$\int_{V_S}^{V_P} (C_0 - C)dv \quad (\text{Équation 42})$$

C₀ : concentration initiale du phénol (mg/l)

C : concentration instantanée du phénol (mg/l)

V_p : le volume de percée (ml)

V_s : le volume de saturation (ml)

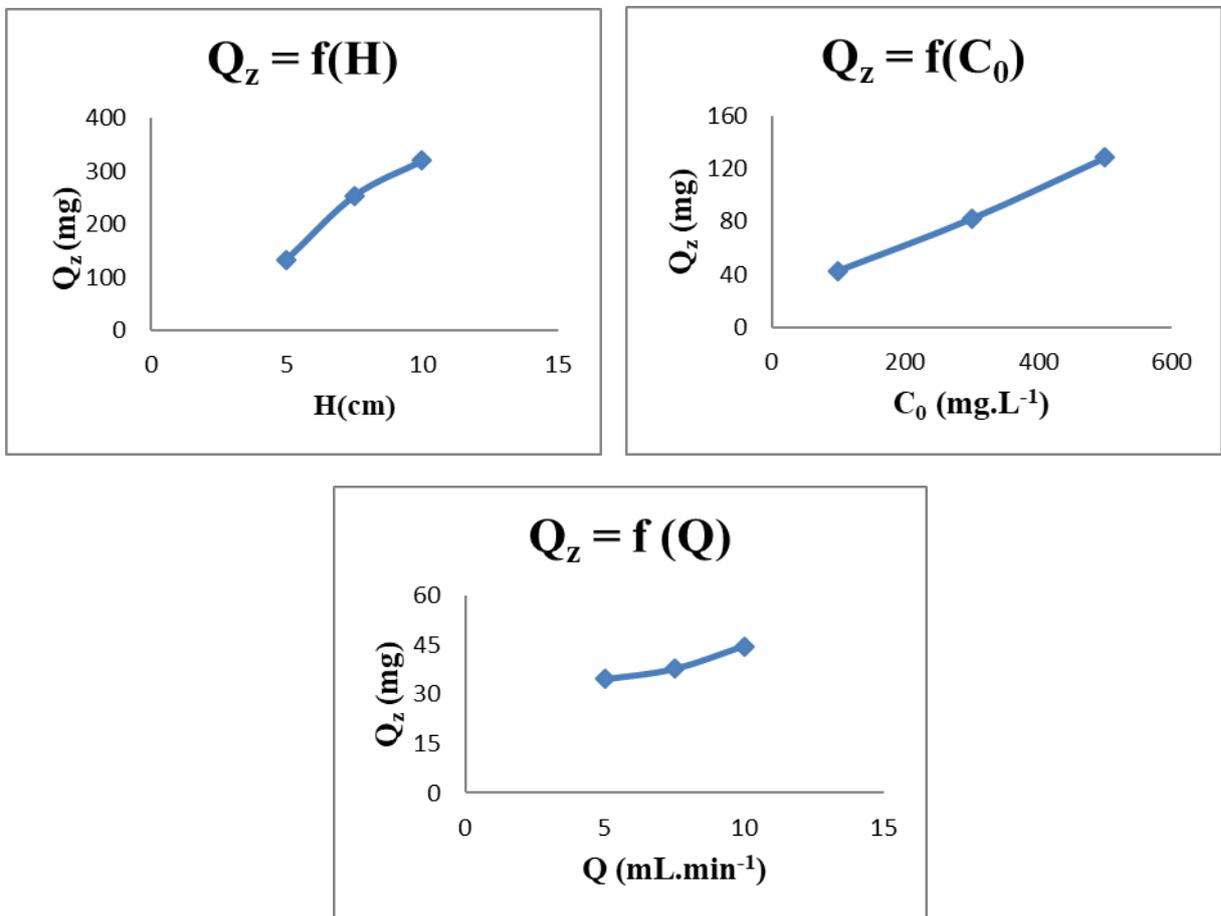


Figure III. 26 : Variation de la quantité éliminée par la ZTM en fonction des différents paramètres opératoires

c. Quantité éliminée par le marc du café (Q_z/m) :

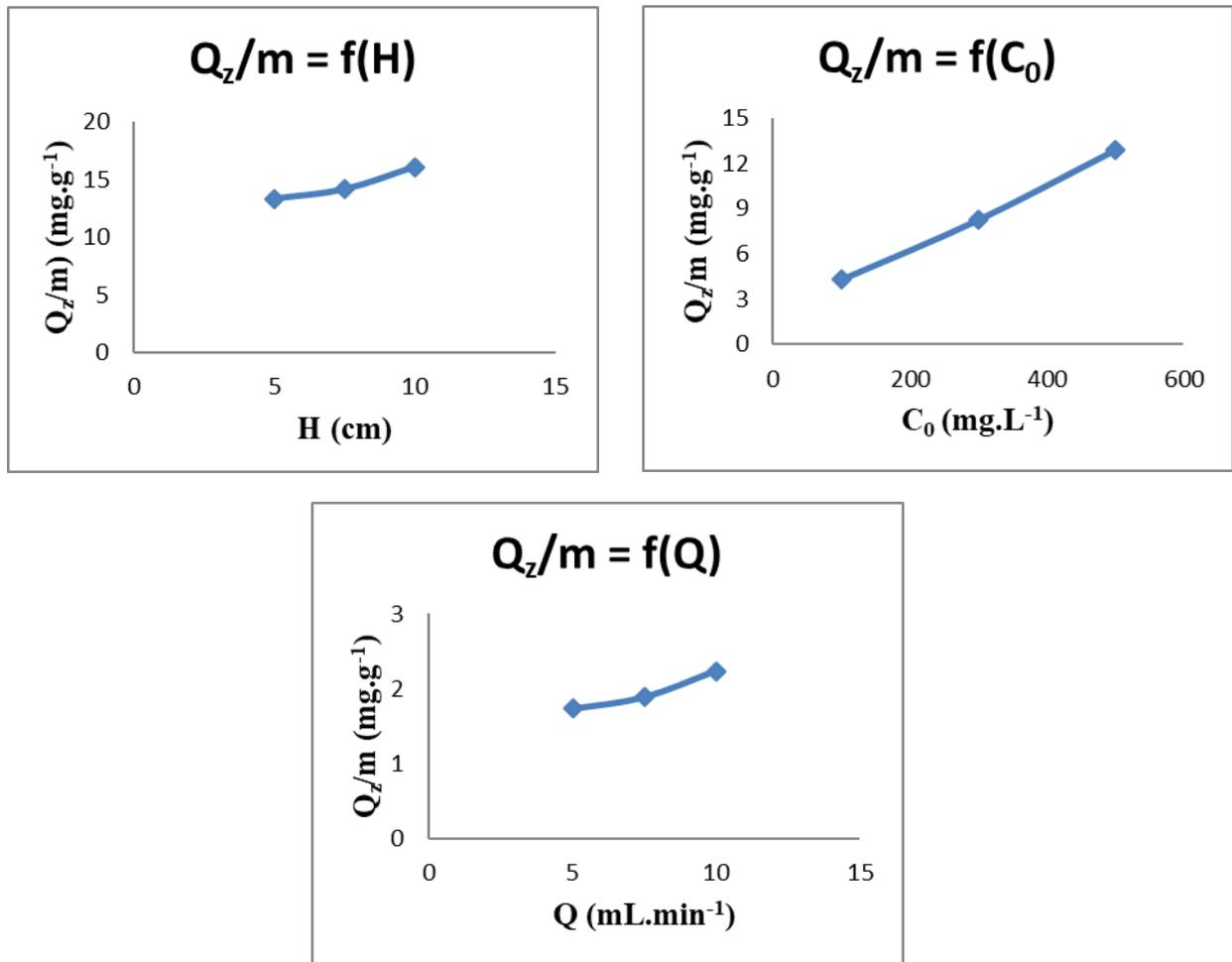


Figure III. 27 : variation de la quantité éliminée par le marc du café en fonction des différents paramètres opératoires

D'après la (Figure III.27), nous pouvons dire que Q_z et Q_z/m évoluent de la même manière.

Ces grandeurs augmentent fortement avec la hauteur du lit, la concentration initiale du phénol et le débit d'alimentation.

d. Evolution de la capacité fractionnaire (F) :

Elle a été déterminée à partir de la relation (Eq 15) (Chapitre I).

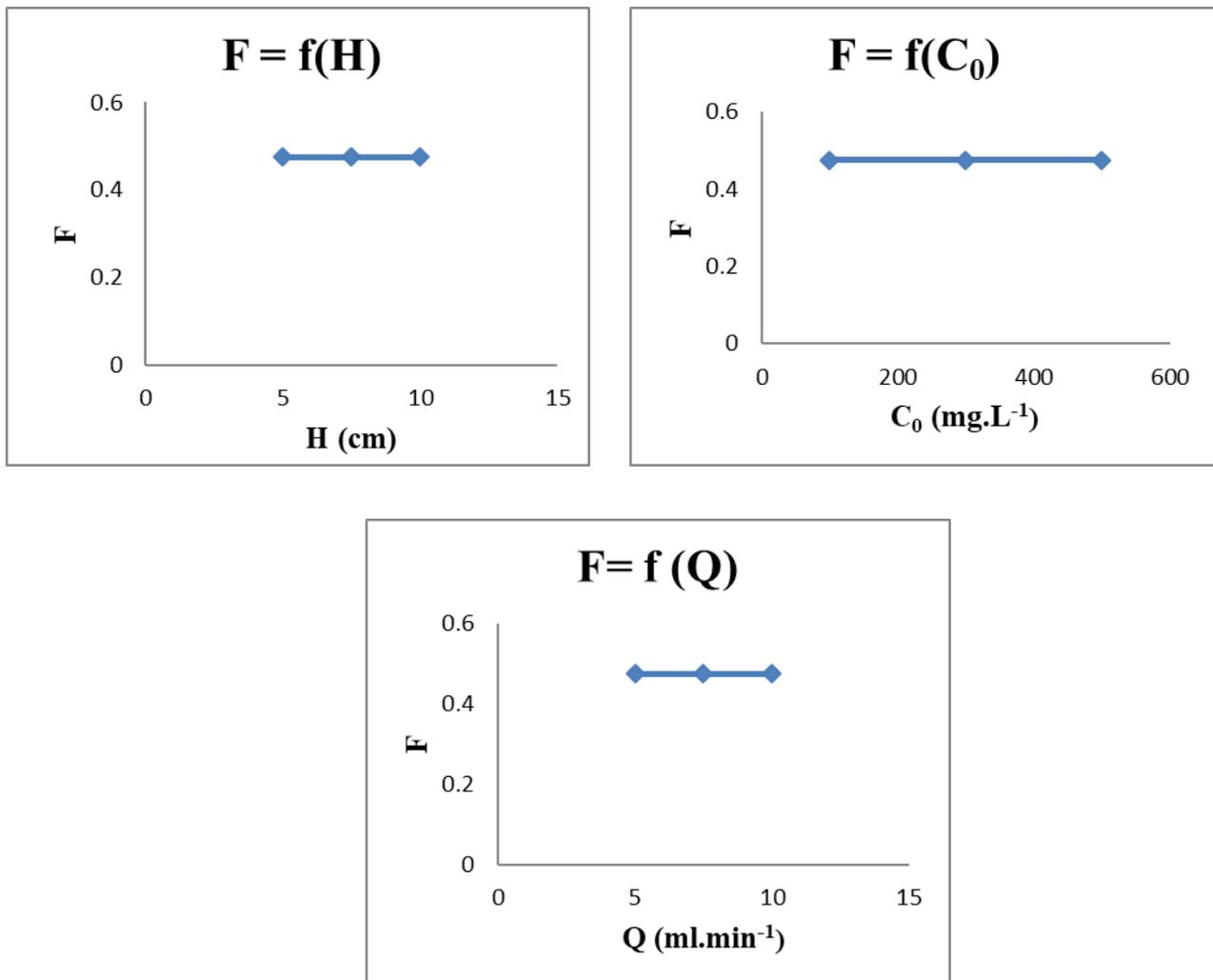


Figure III. 28 : variation de la capacité fractionnaire en fonction des différents paramètres opératoires

La capacité fractionnaire mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Elle est définie comme étant la quantité de sites actifs de l'adsorbant qui participe effectivement au transfert par rapport aux sites potentiellement disponibles par rapport à la ZTM.

Nous constatons que la capacité fractionnaire F est constante lorsque la hauteur du lit, la concentration initiale en phénol et le débit d'alimentation augmentent.

e. La hauteur de la zone de transfert de matière (H_z) :

Elle est considérée comme le principal paramètre de la dynamique d'échange, plus faible est cette hauteur, meilleure est la vitesse d'échange.

Elle a été calculée par la relation (Eq.16) (Chapitre I).

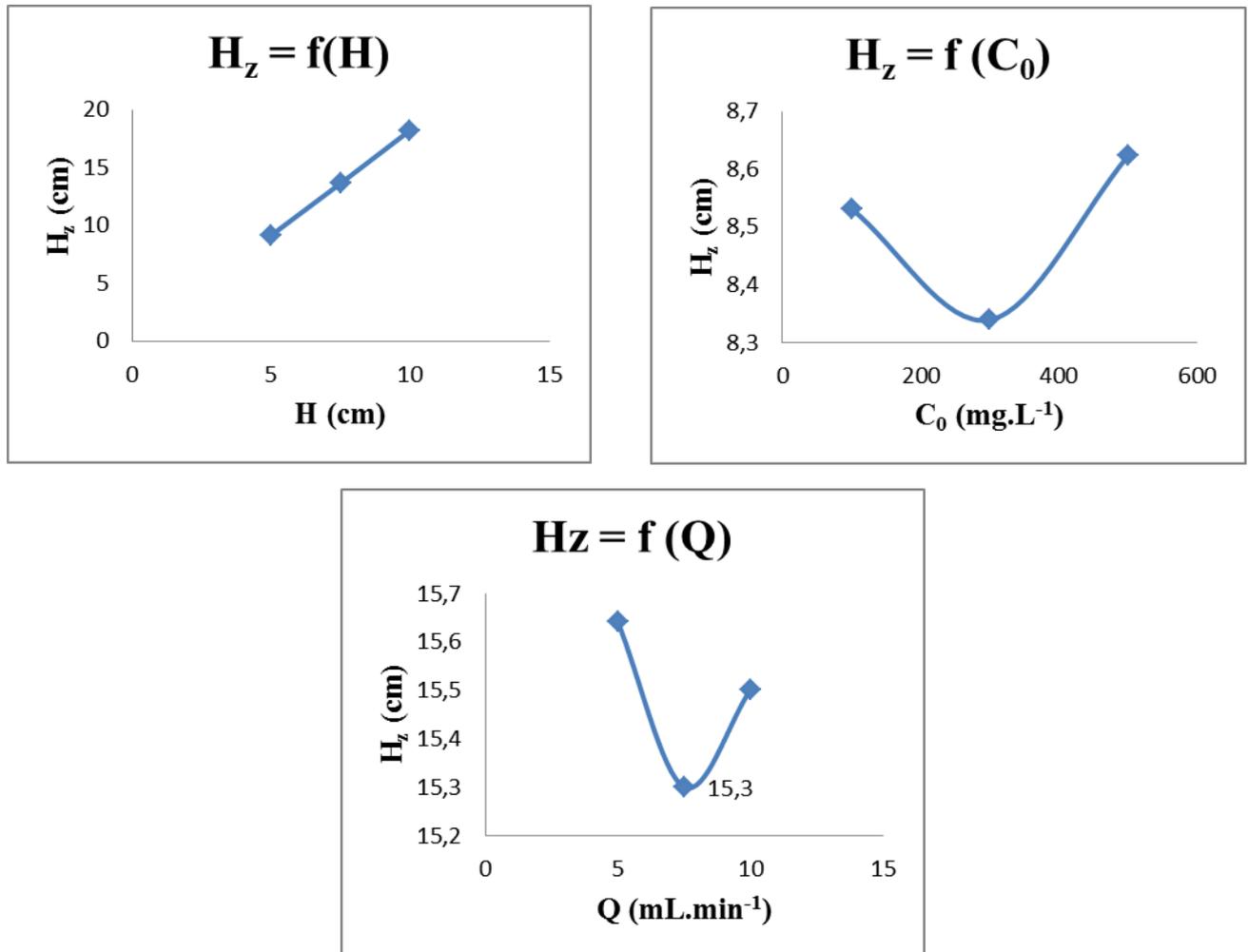


Figure III. 29 : Variation de la hauteur de ZTM en fonction des différents paramètres opératoires

On constate que la hauteur de ZTM augmente fortement avec la hauteur du lit.

En augmentant la concentration initiale en phénol de 100 à 300 mg.L⁻¹, nous remarquons que la hauteur de ZTM décroît légèrement. Cependant quand la concentration en phénol passe de 300 à 500 mg.L⁻¹ la hauteur de ZTM augmente.

La hauteur de ZTM décroît légèrement, en passant d'un débit d'alimentation de 5 à 7,5 mL.min⁻¹, cependant elle augment pour les débits supérieurs à 7,5 mL.min⁻¹.

f. Nombre d'unité de transfert (N_z) :

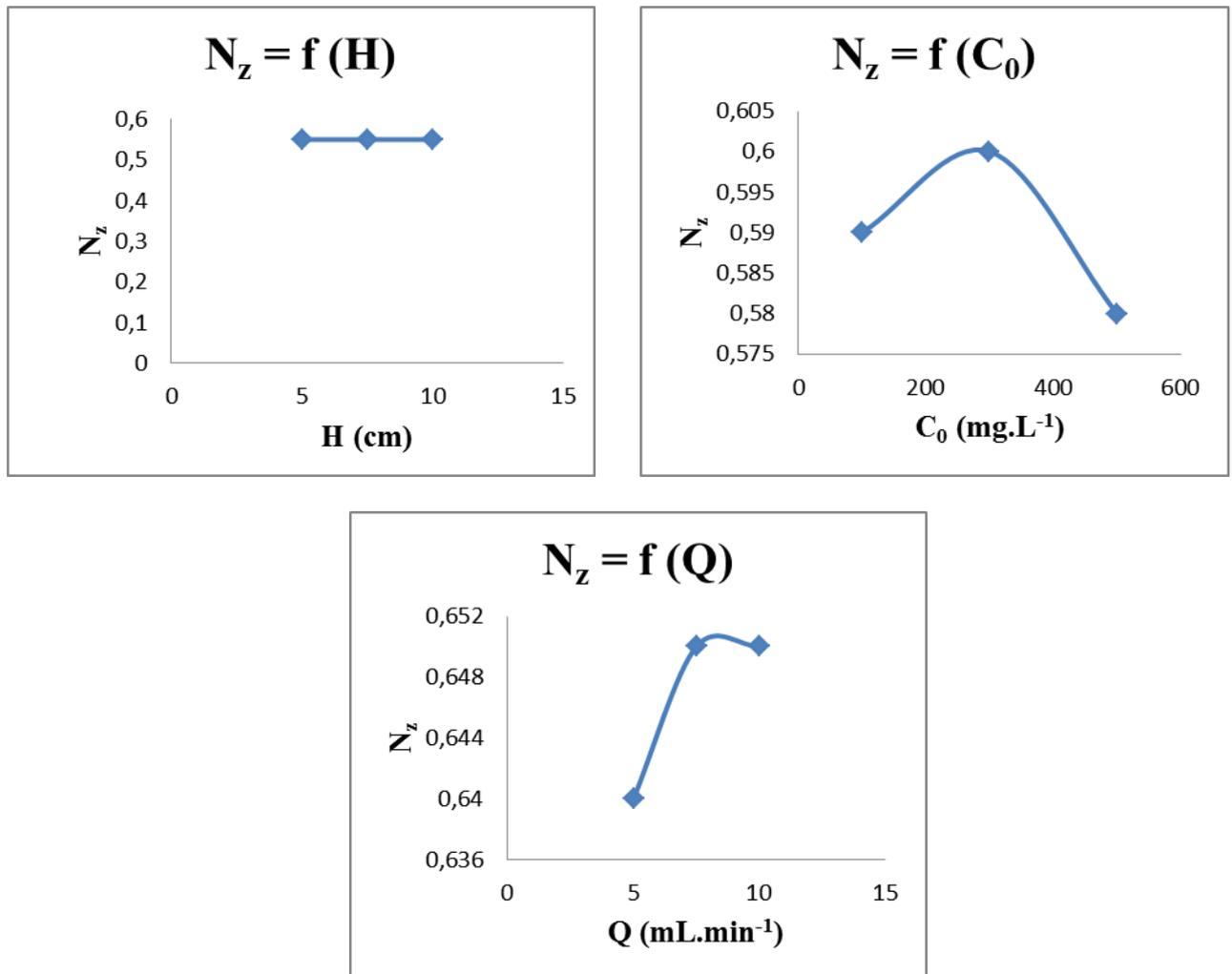


Figure III. 30 : Variation du nombre d'unité de transfert en fonction des différents paramètres opératoires

D'après la **figure III.30**, nous constatons que le nombre d'unité de transfert n'évolue pas avec la hauteur de lit, et diminue légèrement avec la concentration, alors qu'il augmente légèrement avec le débit.

g. la vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière (U_z) :

Elle est définie par la formule donnée en (Eq. 17) dans le **chapitre I** :

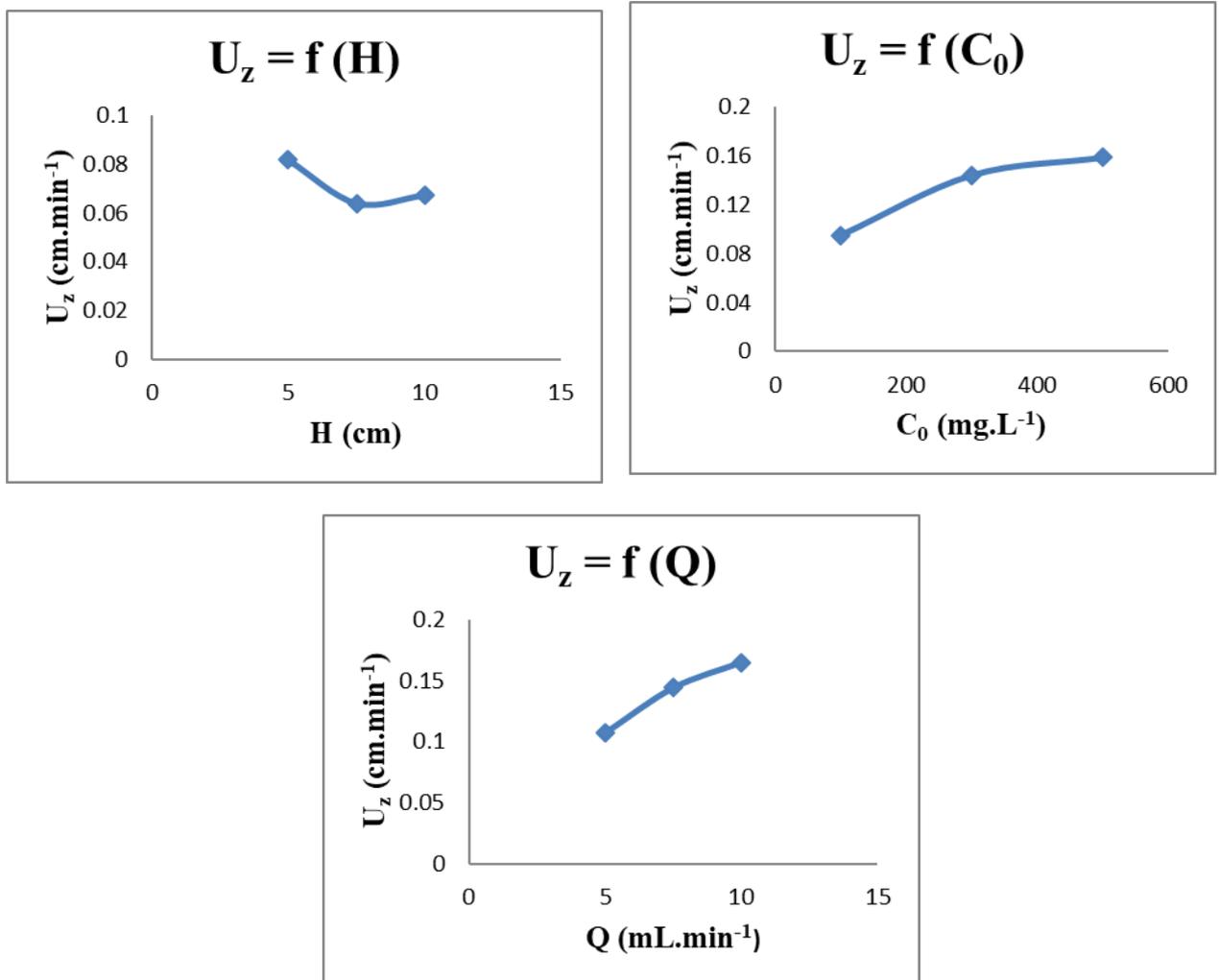


Figure III. 31 : variation de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction des différents paramètres

On constate d’après la figure ci-dessus que la vitesse de déplacement diminue en passant d’une hauteur de 5 à 7,5 cm, puis elle reste constante pour des hauteurs supérieures à 7,5 cm. De plus la vitesse de déplacement augmente avec la concentration en phénol et le débit.

Afin d’expliquer les comportements de divers paramètres intervenant dans le processus d’adsorption en colonne, un tableau récapitulatif nous aidera grandement dans la compréhension des phénomènes qui en découlent.

Résumons l’influence des paramètres en fonction des conditions opératoires qui sont la hauteur, le débit et la concentration de l’alimentation.

Tableau III. 15 : Evolution des différents paramètres d'évaluation en fonction des conditions opératoires

	H (cm)	C (mg.L ⁻¹)	Q (mL.min ⁻¹)
Q _{max}	+	+	+
Q _z	+	+	+
Q _z /m	+	+	+
F	=	=	=
H _z	+	±	±
N _z	=	≡	=
U _z	≡	±	±

(±) augmente légèrement; (+) augmente fortement;

(≡) diminue légèrement; (-) diminue fortement; (=) pas d'influence

Interprétations et discussion :

- **La quantité éliminée par La ZTM (Q_z) :**

En augmentant la hauteur du lit de 5 à 10cm, nous remarquons que la quantité éliminée par la ZTM augmente, ce qui est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs.

D'autre part, la quantité éliminée par la ZTM (Q_z), augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de phénol ceci peut être expliqué par l'augmentation du gradient de concentration et par conséquent l'augmentation de la mobilité des ions dans la solution ce qui facilite leur diffusion et leur rétention par les résidus de café.

- **La capacité fractionnaire (F) :**

Nous constatons que la capacité fractionnaire F est pratiquement constante lorsque la hauteur du lit, la concentration initiale en phénol et le débit d'alimentation augmentent, ceci peut être expliqué par le fait que la quantité réellement éliminée de l'adsorbât par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant, à l'intérieur de la zone de transfert de matière est indépendante de la hauteur de lit, du débit d'alimentation et la concentration.

- **La hauteur de la ZTM (H_z) :**

La hauteur de la ZTM est un des plus importants paramètres dans la dynamique d'adsorption, nous remarquons qu'elle augmente avec la hauteur du lit et diminue avec des débits inférieurs à 7,5 mL.min⁻¹. En augmentant la hauteur du lit, on fournit plus de sites d'adsorption ce qui

améliore le transfert d'où une augmentation de la hauteur de la ZTM. Par contre le fait qu'on augmente le débit on diminue le temps de séjours des molécules du soluté dans la colonne et par suite le transfert devient plus faible d'où une diminution de la hauteur de la ZTM

- **Le nombre d'unité de transfert (N_z) :**

A partir des résultats, nous pouvons dire que le nombre d'unité de transfert est inversement proportionnel à la hauteur de la ZTM.

- **La vitesse de déplacement de la ZTM (U_z) :**

Elle mesure la vitesse de saturation du lit. D'après les résultats, elle augmente avec le débit et la concentration et diminue avec la hauteur. En augmentant la hauteur du lit, la hauteur de la ZTM augmente, et par suite la vitesse d'échange soluté-solide diminue d'où une diminution de la vitesse de déplacement de la ZTM. Par contre en augmentant le débit et la concentration la hauteur de la ZTM diminue ce qui implique une augmentation de la vitesse d'échange soluté-solide et par conséquent une augmentation de la vitesse de déplacement de la ZTM.

Couplage adsorption-biodégradation du phénol

III.4 Couplage adsorption-biodégradation du phénol

Avant de commencer l'étude de traitement par couplage adsorption/biodégradation, nous avons jugé important de réaliser une étude préliminaire sur la biodégradation et l'adsorption en batch séparément pour bien maîtriser les phénomènes étudiés, et d'autre part de sélectionner les paramètres qui peuvent être influents sur le traitement du phénol.

L'objectif de cette étude est de comparer l'évolution de la dégradation du phénol et la croissance bactérienne X (mg.L^{-1}) à différentes conditions.

III.4.1 La biodégradation du phénol en batch sur cellules libres

Une fois les cellules libres sont préparées, elle sont utilisées, pour tester leur efficacité, dans une série d'expériences en mode batch dans un réacteur d'un volume total d'un litre avec un milieu nutritif composé de phénol comme source unique de carbone et d'énergie et d'autres éléments indispensables à la croissance bactérienne.

Pour chaque facteur étudié, des prélèvements horaires d'échantillons liquides sont effectués à partir du réacteur, afin de réaliser le suivi de la concentration du phénol et la croissance bactérienne.

1. Effet de la concentration sur la biodégradation du phénol

Le genre *Pseudomonas* est un organisme très polyvalent, il est capable d'utiliser le phénol comme source de carbone et d'énergie. Mais, au-delà d'une certaine concentration, le phénol peut avoir un effet toxique (Ali, 2016).

Des essais de biodégradation du phénol par des cellules libres à différentes concentrations ont été réalisés pour déterminer la concentration maximale à partir de laquelle il y a une inhibition du processus de dégradation. Donc, les bactéries ont été soumises à des concentrations variant de 100 à 500 mg.L^{-1} .

Nous avons reporté sur la **figure III.32** le taux de croissance ainsi que le taux de biodégradation en fonction de la concentration initiale en phénol. Il ressort de cette figure que dans un intervalle de 100 à 500 mg.L^{-1} , le taux de biodégradation augmente en fonction de la concentration initiale en phénol.

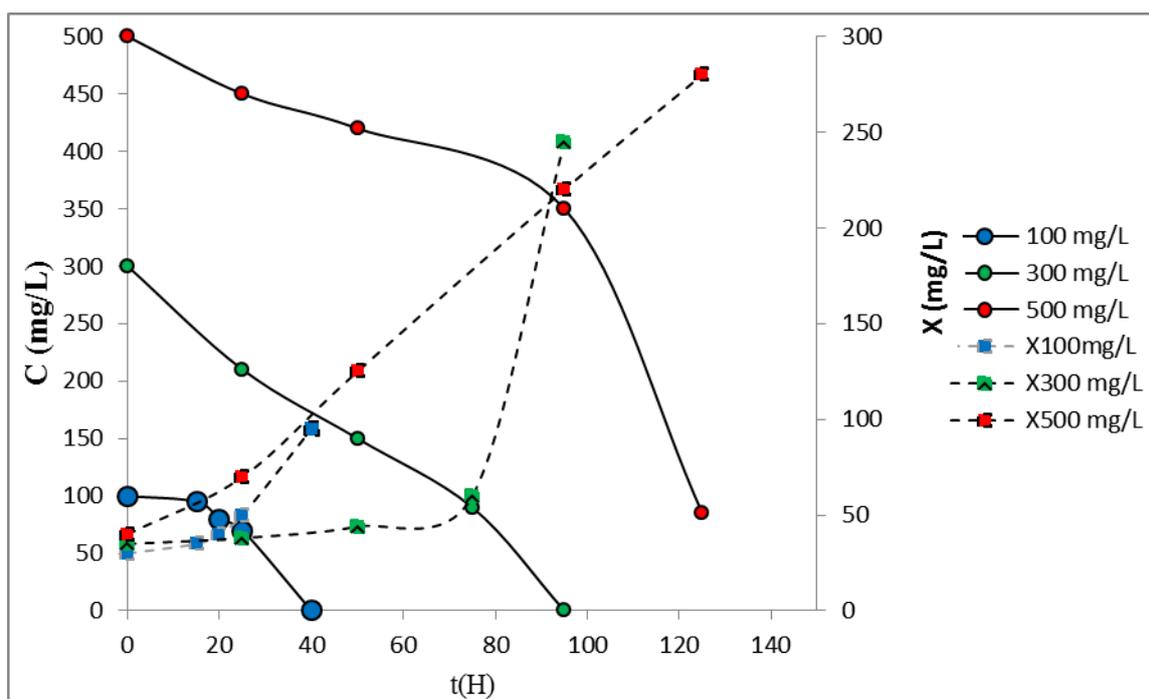


Figure III. 32 : Évolution de la concentration du phénol et la croissance bactérienne à différents concentration de phénol 100, 300, 500 mg.L⁻¹

Comme illustre la **Figure III.32**, 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 de latence » 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.32**) montre une meilleure croissance bactérienne à une concentration de 500 mg.L⁻¹, estimée à 180 mg.L⁻¹ après 80 heures, alors que pour la même période à une concentration de 300mg.L⁻¹ la biomasse est de l'ordre de 80 mg.L⁻¹.

A l'inverse de la croissance bactérienne, la biodégradation du phénol semble meilleure pour une concentration de 300 mg.L⁻¹ puisque le substrat est totalement dégradé en 95h de culture alors pour une concentration de 500 mg.L⁻¹, il a fallu 125h pour obtenir ce résultat.

Les résultats obtenus nous ont permis de constater que dans un intervalle de [100 –500] mg.L⁻¹, les micro-organismes ont pu dégrader totalement le phénol et n'ont montré aucune inhibition pour ce substrat ce qui est en accord avec les travaux de **Ali et al., 2013**.

Pseudomonas aeruginosanon ATCC27853 non adaptés a pu dégrader totalement une concentration initiale en phénol égale à 100 mg.L⁻¹ en un temps relativement court (40 h) ce qui est en accord avec les travaux de (**Zeboudj et al., 2014**).

III.4.2 Adsorption du phénol sur marc de café activé ensemencé par *Pseudomonas aeruginosa* en batch

L'étude du comportement d'un filtre de marc de café ensemencé par les bactéries (*Pseudomonas aeruginosa*) fait l'objectif de cette partie.

Le fonctionnement de ce filtre, consiste principalement en l'application d'une technique de couplage adsorption-biodégradation appelée communément « Biosorption » qui a pour but l'élimination de la pollution organique dans l'eau (le polluant utilisé dans notre étude est le phénol).

1. Effet de la masse du support adsorbant :

Pour cela nous avons fait varier la masse du support adsorbant qui est le marc de café, en fixant les autres paramètres opératoires.

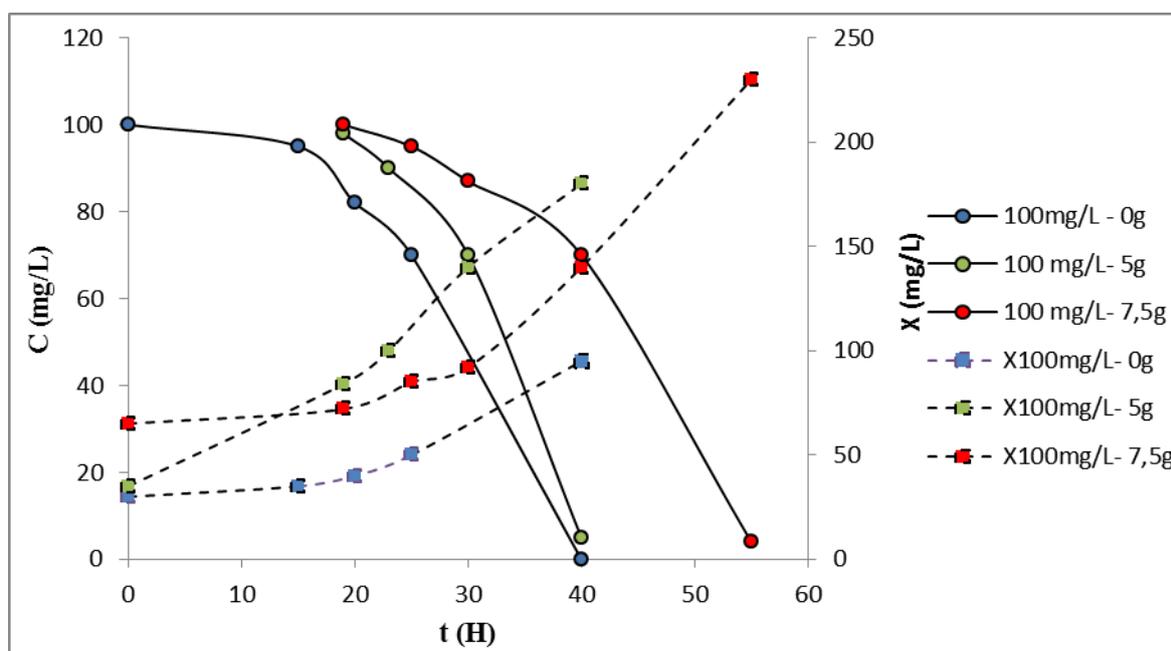


Figure III. 33 : Évolution de la concentration du phénol et la croissance bactérienne à différentes masses de M.C (0, 5, 7,5 g) et à concentration constante du phénol 100 mg.L⁻¹

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

On constate qu'une augmentation de la masse du support a un effet inhibiteur sur la dégradation du phénol.

2. Effet de la concentration sur la bio-adsorption du phénol

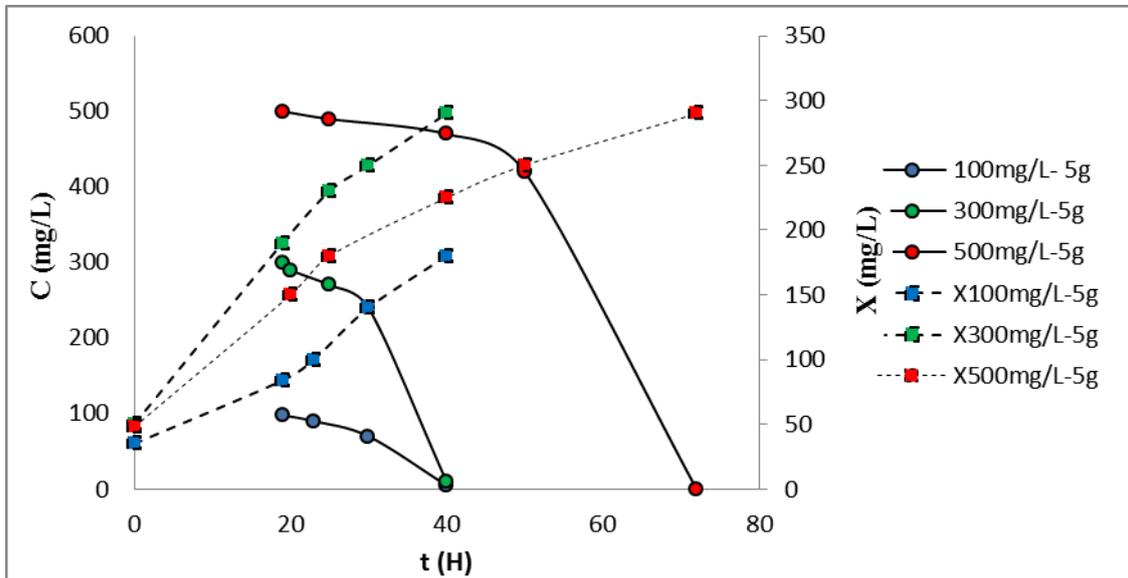


Figure III. 34 : Évolution de la concentration du phénol et la croissance bactérienne à différentes concentration du phénol 100, 300, 500 mg.L⁻¹ et une masse de M.C (5g)

Nous remarquons que la bio-adsorption du phénol est totale après 21 h pour les faibles concentrations (100 et 300 mg.L⁻¹). Alors pour une concentration du 500 mg.L⁻¹le 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

L'intérêt économique croissant porte aux charbons actifs pour leurs applications dans les filières de traitement des eaux et autres, a suscité l'attention des fabricants pour la réalisation de charbons de la manière la moins coûteuse.

Dans le but de valoriser les matériaux locaux, nous avons utilisé comme matière première de base, les résidus du café. La matière première subit une activation par micro-ondes. Une fois traité, l'adsorbant fabriqué subit des tests d'adsorption pour l'élimination du phénol en solution aqueuse en vue d'une application aux traitements des eaux.

Une simple activation par micro-ondes a permis d'améliorer sa capacité d'adsorption à environ $7,4 \text{ mg.g}^{-1}$ correspond aux conditions suivantes: Concentration initiale en phénol 500 mg.L^{-1} , temps d'activation 1min et activation de puissance 180 W.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption est physique, qu'elle suit une cinétique de pseudo-second ordre et 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 l'unité.

La capacité d'adsorption maximale calculée selon le modèle de Langmuir est de l'ordre de $11,1 \text{ mg.g}^{-1}$.

L'application d'une méthodologie de conception factorielle a montré que l'activation dépend des différentes manières des trois paramètres de l'étude. Et l'analyse statistique a montré un bon ajustement avec la valeur R^2 de 0,997 et la valeur F de 136,226.

Une caractérisation de colonne d'adsorption a été faite en utilisant la technique de la Zone de Transfert de Matière.

Les résultats indiquent que la quantité éliminée par le lit (Q_z) augmente en fonction de la hauteur de ce dernier, de la concentration initiale en phénol et de même pour le débit, et que Q_z et Q_z/m évoluent de la même manière, alors que la capacité fractionnaire F n'évolue pas en fonction des paramètres opératoires.

Il a été trouvé que la hauteur de la ZTM augmente avec la hauteur du lit et diminue avec des débits inférieurs à $7,5 \text{ mL.min}^{-1}$ Par contre la vitesse de déplacement diminue avec la hauteur et augmente avec la concentration et le débit.

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.

A l'issus des résultats décrits tout au long de ce travail, nous pouvons émettre quelques suggestions :

- ✓ Caractérisation plus approfondie des matériaux adsorbants (potentiel Zeta).
- ✓ Il serait intéressant de travailler avec d'autres polluants aromatiques persistants, puis avec des mélanges de plusieurs composés organiques, afin de mettre en évidence le rôle de l'adsorption compétitive sur les mécanismes mis en jeu.
- ✓ Un traitement par bio-adsorption dynamique.
- ✓ Essai pilote ou semi pilote sur un effluent industriel réel.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Abd Gami, A., Shukor, M. Y., Khalil, K. A., Dahalan, F. A., Khalid, A., Ahmad, S. A. Phenol and its toxicity, *Journal of Environmental Microbiology and Toxicology*, 2014, vol. 2, no 1, pp. 11-23.

Aimer, Y. Traitement par oxydation électrochimique des rejets agricoles chargés en pesticides. Thèse de Doctorat. 2019. Université Paul Sabatier-Toulouse III.

Al-Ghouti, M. A., et Da'ana, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 2020, vol. 393, pp. 122383.

Ali, J. K., Chabib, C. M., Abi Jaoude, M., Alhseinat, E., Teotia, S., Patole, S., Qattan, I. Enhanced Removal of Aqueous Phenol with Polyimide Ultrafiltration Membranes Embedded with Deep Eutectic Solvent-Coated Nanosilica, *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 408, p. 128017.

Ali, O., Namane, A., Hellal, A. Microbial degradation of phenol by *Pseudomonas aeruginosa* : Operating conditions and kinetic study. *Revue de Microbiologie Industrielle Sanitaire et Environnementale*, 2012, vol.6, pp 35-53.

Ali, O., Namane, A., HellaL, A. Use and recycling of Ca-alginate biocatalyst for removal of phenol from wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, vol. 19, no 4, pp. 1384-1390.

ALI, O. Biodégradation du phénol par pseudomonas aeruginosa immobilisé dans des billes d'alginate en modes batch et continu. 2016. Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Polytechnique, Alger.

Ali, R. M., Hamad, H. A., Hussein, M. M., Malash, G. F. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 2016, vol. 91, pp. 317–332.

Atef, S. Alzaydien et Waleed, Manasreh. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto activated phosphate rock. *International journal of physical sciences*, 2009, vol. 4, no 4, pp. 172-181.

(ATSDR) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for phenol. Division of toxicology and environmental medicine/applied toxicology branch US Department of health and human services. Georgia, United States, 2008, pp. 191–220.

Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., Mokaddem, H. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*. 2010, vol. 184, no 1-3, pp. 126-134.

Bak, A., Trapy, P. H., Duquennoy, J., & Angers, A. D. E. M. E. Optimisation des paramètres d'ozonation en phase liquide des polluants multiples de site pollué, 2013, Rapport réalisé pour le compte de l'ADEME (convention n° 0972C0036).

Bared, R., Boucheta, A., Chaib, M., Kacimi, S. Phenol and benzoic acid degradation by *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of water resource and protection*, 2010, vol. 2, pp. 788-791.

Basha, K. M., Rajendran, A., Thangavelu, V. Recent advances in the biodegradation of phenol: a review. *Asian journal of experimental biology science*, 2010, vol. 1, no 2, pp. 219-234.

Baudu, M., Guibaud G., Raveau, D., Lafrance, P. Préviation de l'adsorption de molécules organiques en solutions aqueuses en fonction de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs, *Water Quality Research Journal of Canada*, 2001, vol. 36, no 4, pp. 631-657

Berger, A. H., et Bhowan, A. S. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*, 2011, vol. 4, pp. 562-567

Bliefert, C., et Perraud, R. Chimie de l'environnement, (air, eau, sols, déchets), De Boeck Supérieur, 2004. 1^{er} édition 3^{ème} tirage, Paris.

Bouchelta, C., Medjram, M.S., Bertrand O., Bellat J. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, vol. 82, no 1, pp. 70-77.

Boukrah, H. Étude comparative de l'absorption des ions de plomb sur des différents adsorbants. 2008. Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955 - Skikda.

Cases, J.M., Villieras, F., Michot, L. Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse. 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides. *Compte Rendu. Académie des Sciences ; Francer. Sciences de la Terre et des planètes, Earth and Planetary Sciences*, 2000, vol. 331, no 12, pp. 763-773.

Chiou, C. T. Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems. John Wiley & Sons. 2003.

Chitour, C.E., (1992), physico-chimie des eaux, OPU, V02.

Confais, J., Grelet, Y., Guen M.L. La procédure *FREQ* de SAS. Tests d'indépendance et mesures d'association dans un tableau de contingence. La revue *MODULAD*, 2005, no 33, pp. 188-242.

Crini, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 2005, vol. 30, no 1, pp. 38-70.

Cunin, R., (1993), Introduction à la génétique bactérienne. édition Vigot. - Paris.

Daabool, F. S., et Hussein, F. H. Photocatalytic Degradation of Phenol Using TiO₂/Active Carbon, *Asian Journal of Chemistry*, 2016, vol. 28, no 2, pp. 455-458.

Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, *Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 3, no 1, pp. 38-45.

Dalhatou, S. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries. 2014. Thèse Doctorat, Université de Grenoble.

De Laat, J. Influence du développement bactérien au sein des filtres de CAG sur l'élimination de composés biodégradables et non biodégradable, *Water Research*, 1985, vol. 19, pp. 1565-1578.

Demiral, H., Demiral, I., B. K. lu Fatma Tûmsek. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, vol. 89, no 2, pp. 206-213.

Desmiarti, R., Martynis, M., Trianda, Y., Li, F., Viqri, A., & Yamada, T. Phenol adsorption in water by granular activated carbon from coconut shell, *International Journal of Technology*, 2019, vol. 10, no 8, pp. 1488-1497.

Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006, définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, (*Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire* N°26, 2006).

Duan, W., Meng, F., Cui, H., Lin, Y., Wang, G., & Wu, J. Ecotoxicity of phenol and cresols to aquatic organisms: A review, *Ecotoxicology and environmental safety*, 2018, vol. 157, pp. 441-456

Edeline, F. l'épuration physico-chimie des eaux (Théorie et technologie) 4 ème édition

CEBEDOC. *SPRI liège*, 1998.

El Gaidoumi, A., Benabdallah, A. C., Lahrichi, A., Kherbeche, A. Adsorption du phénol en milieu aqueux par une pyrophyllite marocaine brute et traitée (Adsorption of phenol in aqueous medium by a raw and treated moroccan pyrophyllite). *Journal of Materials and Environmental Science*, 2015, vol. 6, pp. 2247-2259.

El Nemr, A., Ola, A., El-Sikaily, A., Khaled, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 161, no 1, pp. 102-110.

Elovich, S. Yu, Larinov, O. G., et al. Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form,(II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 1962, vol. 2, no 2, pp. 209-216.

El-Sheikh, A. H., Newman, A. P., Al-Daffaee, H. K., Phull, S., Cresswell, N. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, vol. 71, no 1, pp. 151-164.

EPA, (1984), Environmental Protection Agency EPA method 604, Phenols in Federal Register,Part VIII, 40 CFR Part 136 Washington, DC, 1984, p. 58.

ETSC et DRC, 2008. Seuils de toxicité aiguë - phénol, p. 20.

FAS, (2019), Global market analysis, Foreign Agricultural Service, On line at: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/coffee.pdf>.

Fernandez Ibanez, E. Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. 2003. Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel.

Foo, K. Y., et Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 2010, vol. 156, no 1, pp. 2-10.

Franca, A.S., Oliveira, L.S. Fixed bed adsorption studies. *Sorption Processes and Pollution: Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*, 2010, pp. 79-112.

Francky, C. Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement et développement durable en vue de l'obtention du grade de maître en environnement. 2015. (Maîtrise en environnement université de Sherbrooke).

Freundlich.H. Journal of Physical Chemistry, 1906, vol. 57, no 1, pp. 385-470.

George, E. P., Hunter, William Gordon, et Hunter, J. Stuart. Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery. Wiley, 2005.

Gerçel, O., et Gerçel, H. F. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of Euphorbia rigida, Chemical Engineering Journal , 2007, vol. 132, no 1-3, pp. 289-297

(GID., 2019), <https://and.dz/organisation-dune-journee-detude-sur-la-gestion-integree-des-dechets-27-janvier-2019/>

Giles, C.H., D'Silva, A.P., Easton, I.A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part II. Experimental interpretation, Journal of Colloid and Interface Science, 1974, vol. 47, no 3, pp. 766-778.

Girgis, B. S., Attia, A. A. Fathy, N. A. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, vol. 299, no 1-3, pp. 79-87.

Goupy, J., Creighton L., (2006), Introduction aux plans d'expériences, Paris, Dunod, 3^{ème} Edition.

Grigoraş, C.G., Simion, A.I., Favier, L., Gavrilă, L. Congo red removal from aqueous effluents by adsorption on cherry stones activated carbon, Environmental Engineering and Management Journal, , 2020, vol. 19, no 2, pp. 247-257.

Gurses, A. Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye, Journal of Hazardous Materials, 2006, vol. 131, no 1-3, pp. 254-259.

Hadi, M., Samarghandi, M. R., McKay, G. Simplified Fixed Bed Design Models for the Adsorption of Acid Dyes on Novel Pine Cone Derived Activated Carbon. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, vol. 218, no 1, pp. 197-212.

Hameed, B. H., Salman, J. M., Ahmad, A.L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. Journal of hazardous materials, 2009, vol. 163, no 1, pp. 121-126.

HANK, D. Etude de la biosorption du phénol dans un lit de charbon actifensemencé par Pseudomonas aeruginosa en système continu. 2005. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Polytechnique.

- Hoang, L.** Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France. 2009.
- Hossain, M. A., Ngo, H. H., Guo, W.S., Setiadi, T.** Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass, *Bioresource Technology Journal*, 2012, vol. 121, pp. 386-395.
- Ho, Y.S., Mckay, G.** Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 1998, vol. 70, no 2, pp. 115-124.
- ICO**, (2020), World coffee consumption, International coffee organization, On line at: <http://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf>., consulted: 12/01/2020.
- INERIS**, (2005), Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2-1:47.
- INRS**, (2011), Fiche toxicologique du phénol. Institut National de Recherche et de Sécurité.
- Jayaraman, P., et Kumar, L. M.** Multi-response Optimization in Turning of AA6061 T6 Using Desirability Function Analysis, *Applied Mechanics and Materials Trans Tech Publications Ltd*, 2015, vol. 812, pp.124-129.
- Khemmari, A., Ali, O., Namane, A., Arrar, J.** Treatment of organic polluted water by the spent coffee grounds in the context of the integrated waste management in Algeria, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2021, vol. 20, no 6 , pp. 985-994.
- Kim, T. Y., Jin, H. J., Park, S. S., Kim, S. J., Cho, S. Y.** Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate activated carbon bead. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2008, vol. 14, no 6, pp. 714-719.
- Kumar, P. S., et Kirthika, K.** Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder, *Journal of Engineering Science and Technology*, , 2009, vol. 4, no 4, pp. 351-363
- Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., Mitropoulos, A. C.** Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach, *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 189, pp. 148-159.
- Laabd, M., El jouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., Albourine, A.** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline, *Journal of Materials and Environmental Science*, 2015, vol. 6, no 4, pp. 1049-1059.
- Lagergren, S. K.** About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kunliga*

Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 1898, vol. 24, p. 1-39.

Lallement, A., Besaury, L., Tixie, E., Sancelme, M., Amato, P., et al. Potential for phenol biodegradation in cloud waters, *Biogeosciences*, 2018, vol. 15, no 18, pp. 5733-5744.

Langmuir et Am. *J. Chem. Soc.* 40. - 1916.

Le Cloirec, P. Adsorption en Traitement de l'air. Ed. Techniques Ingénieur, 2003.

Lecomete, P., Les sites pollués, traitement des sols et des eaux souterraines. Édition Lavoisier. Tec & Doc Lavoisier, 1995.

Lesage, G. Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation. 2009. Thèse de doctorat. INSA de Toulouse.

Li, H., Wan, L., Chu, G., Tan, W., Liu, B., Qin, Y., Fang, Y. (Liquid+ liquid) extraction of phenols from aqueous solutions with cineole. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, vol. 107, pp. 95-103.

Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 2007, vol. 22, no 2, p. 249-275.

Luo, X., Chen, X., Liu, L., Feng, Y., Li, B., Guo, J. performance of modified bentonites for adsorption of phenol: Mechanisms, kinetics and isotherms, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2017, vol.16, no 11, pp. 2505-2511.

Matta, R., Hanna, K., Chiron, S. Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH, *Separation and Purification Technology*, 2008, vol. 61, no 3, pp. 442-446.

Merzougui, Z., et Addoun, F. Effect of oxidant treatment of date pit carbon application to the treatment of waters, *Desalination*, 2008, vol.1, no 222, pp. 394-403.

Mojoudi, N., Mirghaffari, N., Soleimani, M., Shariatmadari, H., Belver, C., Bedia, J. Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, no 1, pp. 1-12.

Muhire, J., Li, B. Q., Zhai, H. L., Li, S. S., et Mi, J. Y. A Simple Approach to the Toxicity Prediction of Anilines and Phenols Towards Aquatic Organisms, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, vol.78, no 4, pp. 545-554.

Nacu, G., Şuteu, D., Tofan, L., Păduraru, C., Laura Bulgariu, L. Removal of Zn(II) ion from aqueous solution by sorption using cellulose functionalized with reactive dyes sorbent,

Environmental Engineering and Management Journal, 2019, vol. **18**,no 2, pp. 321-327.

Namane, A. Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système phénol-charbon actif, 1991. Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.

Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., Hellal, A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , Journal of Hazardous Materials, 2005, vol. **119**, no 1-3, pp.189–194.

Namane, A. Adsorption-Biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé sur charbon actif en grain, 2006. Thèse Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger

Namane, A., Ali, O., Cabana, H., Hellal, A. Evaluation of biological treatments for the adsorption of phenol from polluted waters. Adsorption science & technology, 2012, vol. 30, no 6, pp.521-532.

Nordine, N. Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, 2018. Thèse Doctorat, Université de Sidi Bel Abbes.

NORMAN, (<http://www.norman-network.net>).

Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Barron, J., Guerrero-Coronado, R.M. Adsorption Rate of Phenol from Aqueous Solution onto Organobentonite: Surface Diffusion and Kinetic Models. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, vol. 364, no 1, pp. 195-204

Olmstead, K.P., et Weber, W.J. Interactions between microorganisms and activated carbon in water and waste treatment operations, Chemical,Engineering Communications, 1991, vol. 108, no 1, pp. 113-125

OMS, (1984), Guidelines for Drinking Water Quality. Vol. II: Health Criteria and Supporting Information, World Health Organization, Geneva, Switzerland.

Özçimen, D., & Ersoy-Meriçboyu, A. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons, Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 168, no 2-3, pp. 1118-1125.

Philippon, Pr. A., et Lalande, D r. V., www.microbe-edu.org/.../imgburk/gram3.jpg. 2005.

Pillet, M. Les plans d'expériences par la méthode Taguchi, 2001.

Rincón-Silva, N. G., Moreno-Piraján, J. C., & Giraldo, L. G. Thermodynamic study of

adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 4-nitrophenol on activated carbon obtained from eucalyptus seed. *Journal of chemistry*, 2015, vol 2015.

Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M. B., Dubois, M., Duclaux. Carbon prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation : Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N- 2RBL *Journal of hazardous materials*, 2010, vol. 175, no 1-3, pp. 779-788.

Sahmoune, M.N., (2018), Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents, *Environmental Chemistry Letters*. , 2019, vol. 17, no 2, pp. 697-704.

Saien, J., et Asrami, M. R. Comparative studies on the performance of ionic liquid and conventional solvent drops in extraction of phenol from water. *Chemical Engineering Research and Design* , 2021, vol. 166, pp. 259-266.

Shashi, K. D., Athar, H., Phenol Biodegradation: A review, *International Journal of Environmental Engineering*, 2014, vol.1, no 2, pp 151-157.

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

Soleimani , M., et Kaghazchi, T. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones- An agricultural waste, *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, no 13, pp. 5374-5383.

Soto, M.L., Domínguez, A.M.H., Parajo, J.C. Batch and fixed bed column studies on phenolic adsorption from wine vinasses by polymeric resins, *Journal of Food Engineering*, 2017, vol. 209, pp. 52-60.

Speitel, G.E., Turakhia, M., Lu, C.J. Initiation of micropollutant biodegradation in virgin GAC columns, *Journal American Water Works Association*, 1989, pp. 168-176.

Tian, J. Y., Chen, Z. L., Yang, Y. L., Liang, H., Nan, J., Wang, Z. Z., Li, G. B. (2009), Hybrid process of BAC and SBR for treating polluted raw water ,*Bioresource Technology* , 2009, vol. 100, no 24, pp. 6243-6249.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 2015, vol. 87, no 9-10, pp. 1051-1069.

Tseng, R.L., Wu, F.C., Juang, R.S. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based active carbons, *Carbon*, 2003, vol. 41, no 3, pp. 487-495.

Vaiano, V., Matarangolo, M., Murcia, J.J., Rojas, H., Navío, J.A., Hidalgo, M.C. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag, *Applied Catalysis B: Environmental*, , 2018, vol. 225, p. 197-206.

Campos-Vega, R., Loarca-Pina, G., Vergara-Castañeda, H. A. Oomah, B. D. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects, *Food Science and Technology*, 2015, vol. 45, no 1, pp. 24-36.

Vieira, A. P., Santana, S. A., Bezerra, C. W., Silva, H. A., Chaves, J. A., de Melo, J. C., Airoidi, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 166, no 2-3, pp. 1272-1278.

Vimala, R., et Grace, N.A. Biosorption of phenol by a chemically treated wild macrofungus: equilibrium and kinetic study, *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2013, vol. 4, no 2, pp. 263-273.

Walker, G.M et Weatherley, L.R., (1999), Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors, *Chemical Engineering Journal*, 1999, vol. 75, no 3, pp. 201-206.

Weber Jr, W.J., Morris, J.C., (1963), Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *Journal Sanitary Engineering (Division American Society Civil Engineering)*, 1963, vol. 89, no 2, pp. 31-59.

Yakub, E., Agarry, S. E., Omoruwou, F., Owabor, C. N. Comparative study of the batch adsorption kinetics and mass transfer in phenol-sand and phenol-clay adsorption systems. *Particulate Science and Technology*, 2019.

Yétérain, E. Bases moléculaires de la maturation et de la sécrétion de la pyoverdine chez *Pseudomonas aeruginosa*, 2010. Thèse doctorat de l'université de Strasbourg.

Zeboudj, S., Seiad, M. L., Namane, A., Hank, D., Hellal, A. ELimination du phenol: couplage de l'adsorption sur charbon actif et la biodegradation par *pseudomonas aeruginosa*. *Review of Industrial Microbiology Sanitary and Environnemental*, 2014, vol. 8, no 1, pp. 1-15.

Annexes

Annexes

Annexe 1: phénol

1- Courbe d'étalonnage de phénol à 510 nm

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en phénol a été obtenue en employant les solutions du phénol de concentrations comprises entre 0.05 et 1mg.L⁻¹. Les données expérimentales rapportées ci-dessous indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9996$.

La concentration en phénol déterminée à partir de l'équation de la droite de régression suivante.

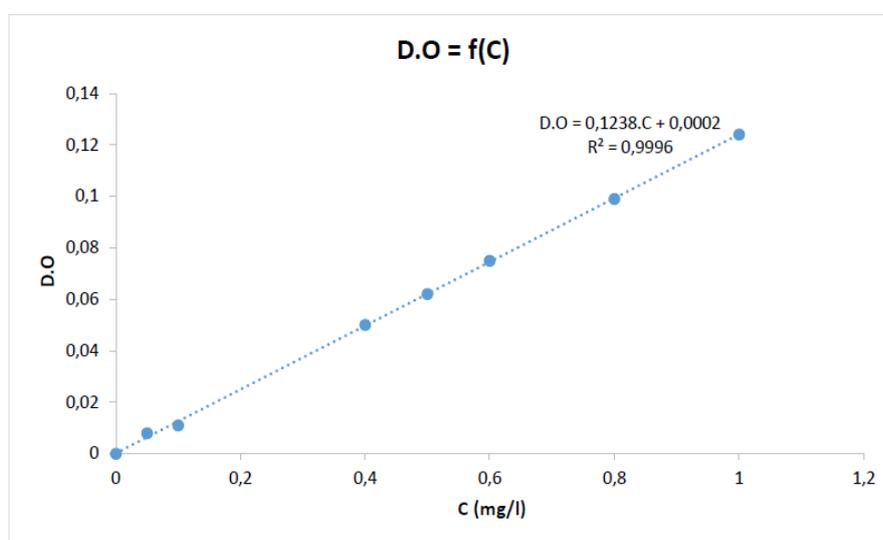


Figure A. 1 : Courbe d'étalonnage de phénol à 510 nm

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-aminoantipyrine en présence d'un oxydant, l'hexacyanoferrate (III) de potassium (ferricyanure de potassium).

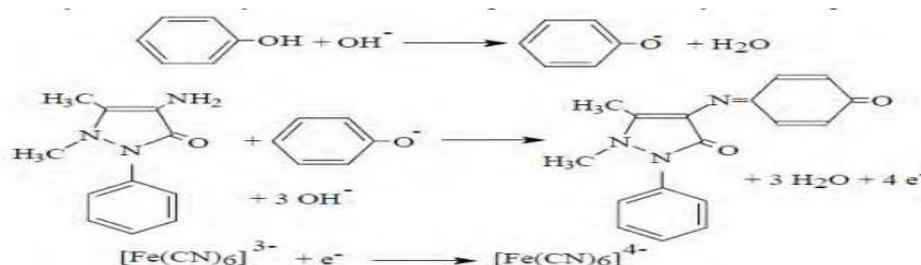


Figure A. 2 : Mécanisme de la réaction de coloration

- **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' amino-4-antipyrine :
- Ferricyanure de potassium 2% Solution tampon :
- Prendre 71.5ml de la solution d'ammoniac (20% et D=0.91)
- Ajouter 6.76g de NH_4Cl
- 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 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 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 1 mg.L^{-1}

Annexe 2 : Marc du café

1- Caractérisations physico-chimique

- **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 :

$$H \% = [(m_1 - m_2) / m_1] 100 \quad (\text{Équation 43})$$

m_1 : Le poids du creuset rempli, avant séchage, en grammes.

m_2 : Le poids du creuset rempli, après séchage, en grammes.

- **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 :

$$\rho_{app} (g.cm^{-3}) = (m_2 - m_1) / V \quad (\text{Équation 44})$$

ρ_{app} : densité apparente ($g.cm^{-3}$)

m_1 : masse de l'éprouvette seule (g)

m_2 : masse de l'éprouvette avec le charbon (g)

V : volume de l'éprouvette (cm^3)

- **La densité réelle**

On peut calculer expérimentalement la densité relative ou réelle du marc de café γ_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 :

$$\gamma_s (g.cm^{-3}) = m / (V_2 - V_1) \quad (\text{Équation 45})$$

- **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.

- **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.

$$\zeta (\%) = [(densité réelle - densité apparente) / densité réelle].100 \quad (\text{Équation 46})$$

- **Volume poreux total**

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

$$V.P.T (cm^3.g^{-1}) = \frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_{réelle}} \quad (\text{Équation 47})$$

Annexe 3 : biodégradation du phénol

1-La courbe d'étalonnage de la croissance bactérienne

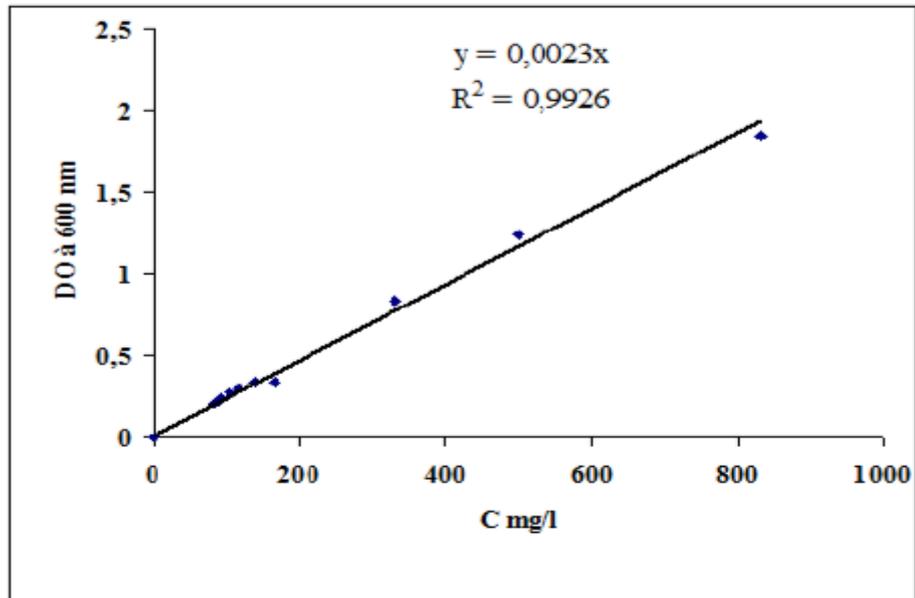


Figure A. 3 : La courbe d'étalonnage de la croissance bactérienne

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 bœuf	5g
Peptone tryptique	10g
Chlorure de sodium	5g
Eau distillée	100MI

Annexe 4 : Adsorption du phénol sur MCA

1-Modèles d'isotherme d'adsorption :

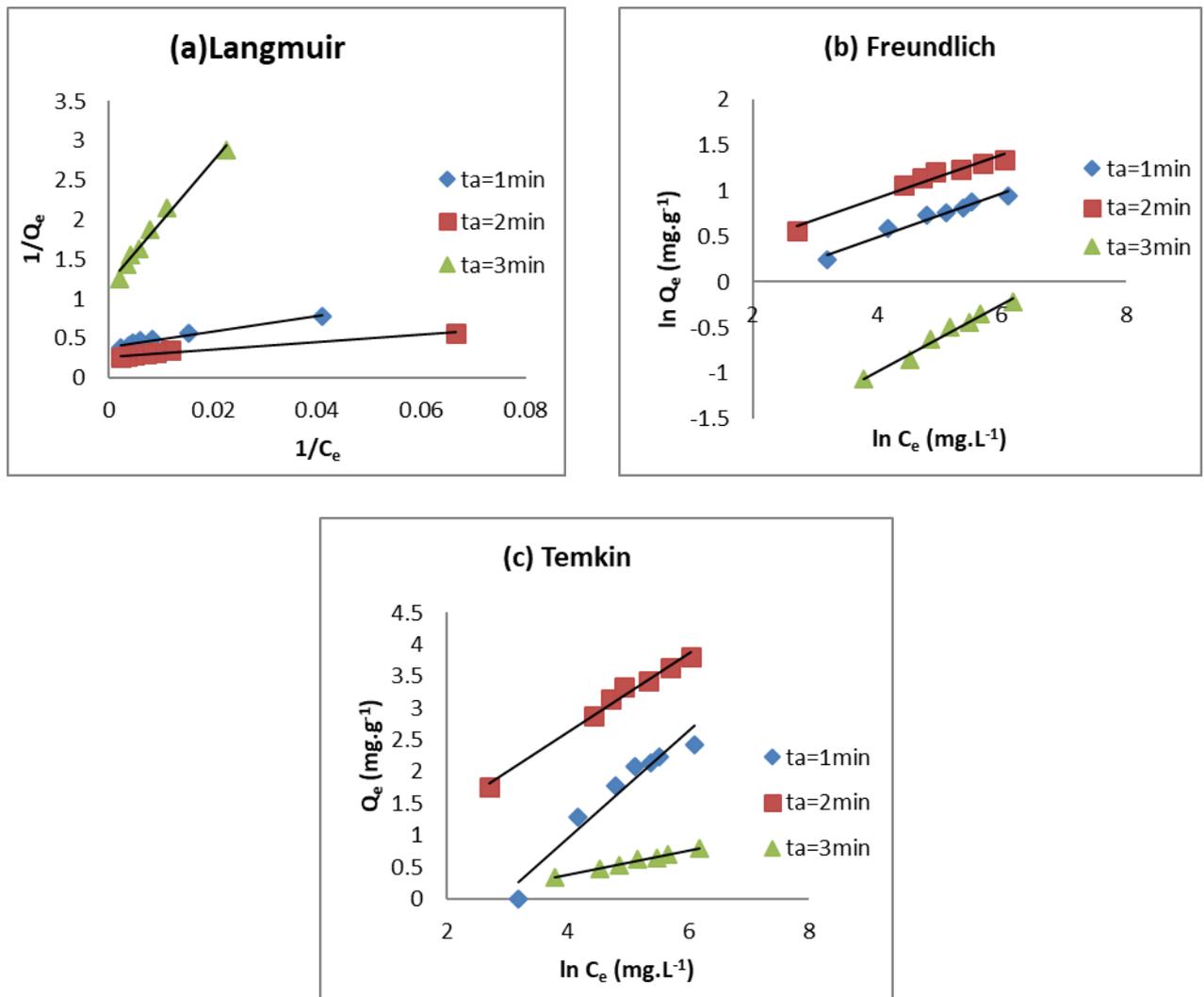


Figure A. 4 : Modèle d'isotherme d'adsorption du phénol sur MCA à différents temps d'activation ; $P_a=300W$

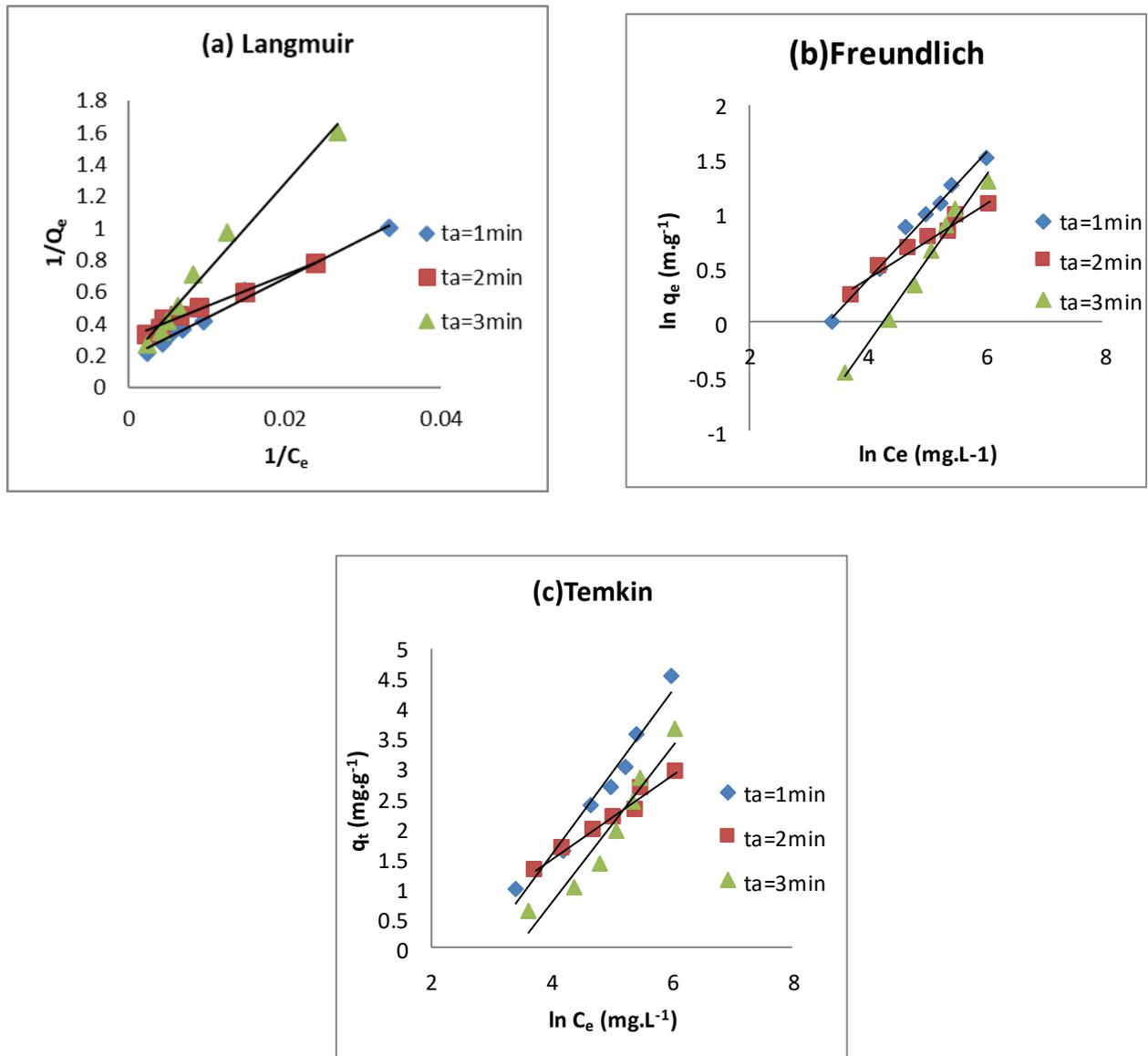


Figure A. 5 : Modèle d'isotherme d'adsorption du phénol sur MCA à différents temps d'activation ; $P_a=450\text{W}$

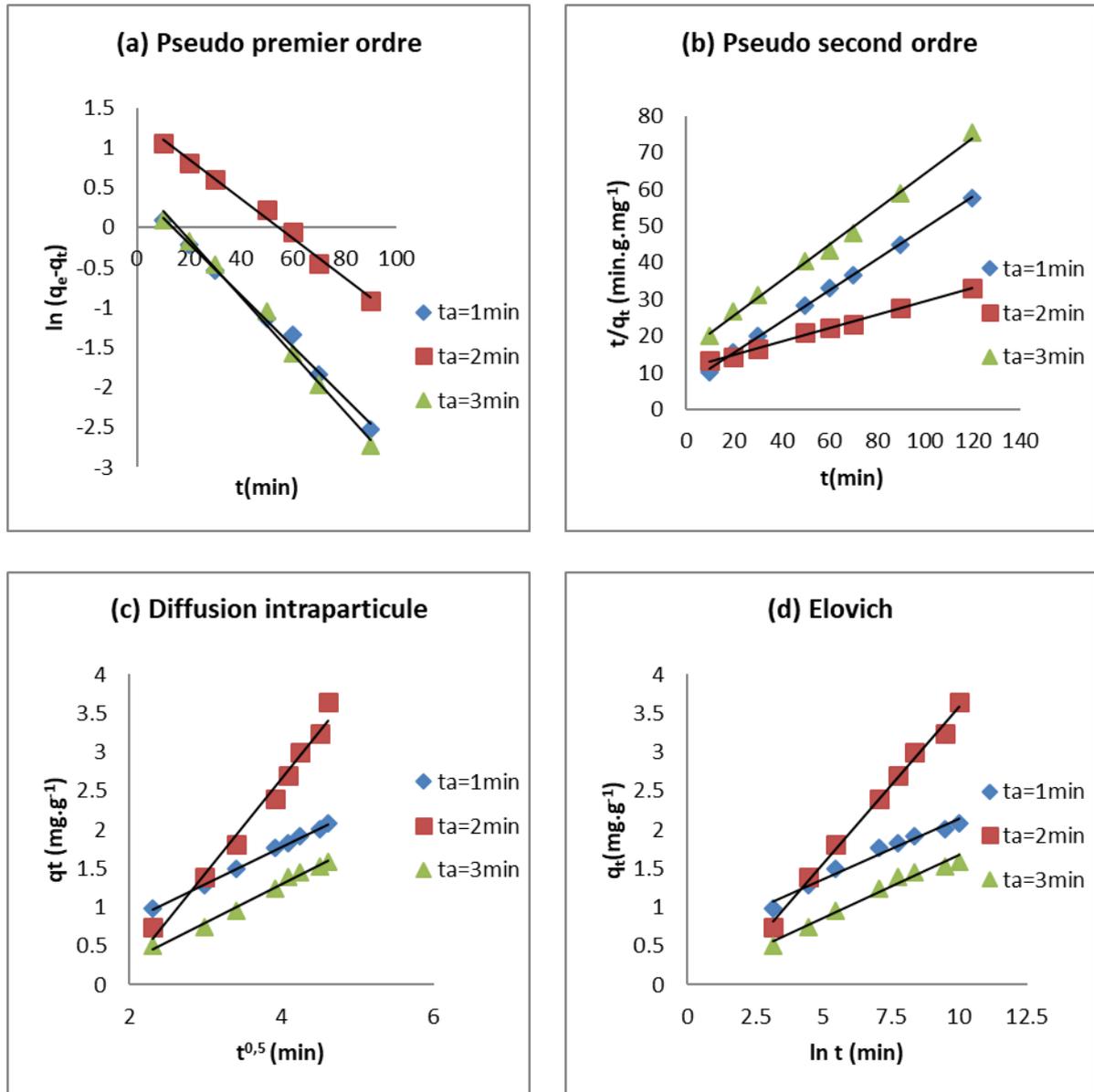


Figure A. 6 : Modeles de cinétique d'adsorption du phénol sur MCA à différents temps d'activation ; $P_a=300W$

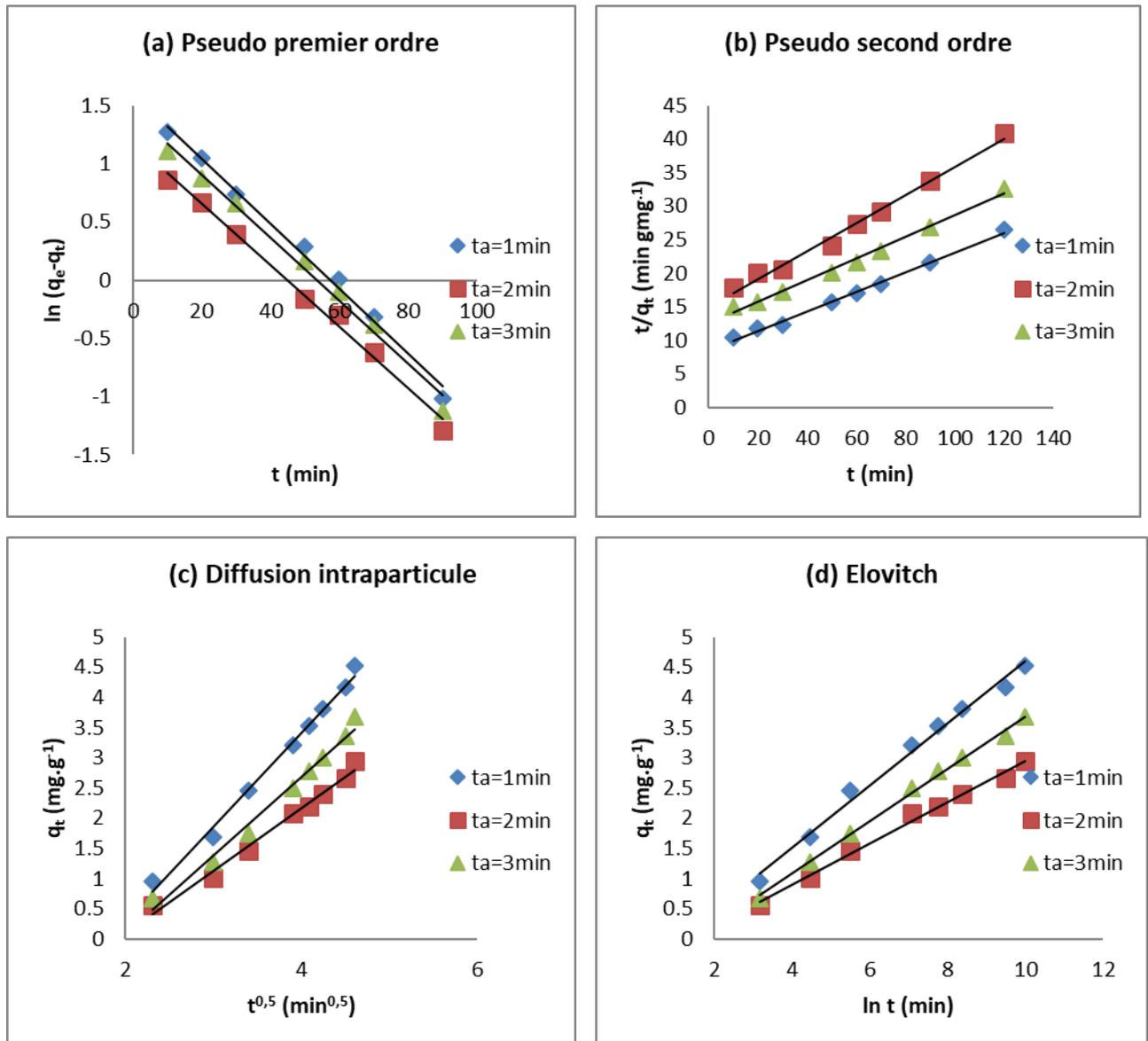


Figure A. 7 : Modèles de cinétique d'adsorption du phénol sur MCA à différents temps d'activation ; $P_a=450$ W

Annexes 5

Tableau A. 2 : Table de Fisher

v	P									
	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	0.990	0.995	0.999	0.9995
1	0.325	0.727	1.376	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.3	636.6
2	0.289	0.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33	31.60
3	0.277	0.584	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.22	12.94
4	0.271	0.569	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.267	0.559	0.920	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.859
6	0.265	0.553	0.906	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.263	0.549	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.405
8	0.262	0.546	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.261	0.543	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781
10	0.260	0.542	0.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144	4.587
11	0.260	0.540	0.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025	4.437
12	0.259	0.539	0.873	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930	4.318
13	0.259	0.538	0.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852	4.221
14	0.258	0.537	0.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787	4.140
15	0.258	0.536	0.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733	4.073
16	0.258	0.535	0.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686	4.015
17	0.257	0.534	0.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646	3.965
18	0.257	0.534	0.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.611	3.922
19	0.257	0.533	0.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579	3.883
20	0.257	0.533	0.860	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552	3.850
21	0.257	0.532	0.859	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527	3.819
22	0.256	0.532	0.858	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505	3.792
23	0.256	0.532	0.858	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485	3.767
24	0.256	0.531	0.857	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467	3.745
25	0.256	0.531	0.856	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450	3.725
26	0.256	0.531	0.856	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435	3.707
27	0.256	0.531	0.855	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421	3.690
28	0.256	0.530	0.855	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408	3.674
29	0.256	0.530	0.854	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396	3.659
30	0.256	0.530	0.854	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385	3.646
32	0.256	0.530	0.853	1.309	1.694	2.037	2.449	2.738	3.365	3.622
34	0.255	0.529	0.852	1.307	1.691	2.032	2.441	2.728	3.348	3.601
36	0.255	0.529	0.852	1.306	1.688	2.028	2.434	2.719	3.333	3.582
38	0.255	0.529	0.851	1.304	1.686	2.024	2.429	2.712	3.319	3.566
40	0.255	0.529	0.851	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307	3.551
50	0.255	0.528	0.849	1.298	1.676	2.009	2.403	2.678	3.261	3.496
60	0.254	0.527	0.848	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232	3.460
70	0.254	0.527	0.847	1.294	1.667	1.994	2.381	2.648	3.211	3.435
80	0.254	0.527	0.846	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195	3.415
90	0.254	0.526	0.846	1.291	1.662	1.987	2.368	2.632	3.183	3.402
100	0.254	0.526	0.845	1.290	1.660	1.984	2.365	2.626	3.174	3.389
200	0.254	0.525	0.843	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	3.131	3.339
500	0.253	0.525	0.842	1.283	1.648	1.965	2.334	2.586	3.106	3.310
∞	0.253	0.524	0.842	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090	3.291

Tableau A. 3 : Table de Student

	v_1													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14		
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245		
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4		
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.71		
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.87		
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.64		
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.96		
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.53		
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.24		
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.03		
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.86		
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.74		
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.64		
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.55		
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.48		
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.42		
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.37		
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.33		
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.29		
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.26		
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.22		
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.20		
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.17		
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.15		
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.13		
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.11		
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.09		
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.08		
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.06		
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.05		
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.04		
32	4.15	3.29	2.90	2.67	2.51	2.40	2.31	2.24	2.19	2.14	2.07	2.01		
34	4.13	3.28	2.88	2.65	2.49	2.38	2.29	2.23	2.17	2.12	2.05	1.99		
36	4.11	3.26	2.87	2.63	2.48	2.36	2.28	2.21	2.15	2.11	2.03	1.98		
38	4.10	3.24	2.85	2.62	2.46	2.35	2.26	2.19	2.14	2.09	2.02	1.96		
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.95		
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.95	1.89		
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.86		
70	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.02	1.97	1.89	1.84		
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.88	1.82		
90	3.95	3.10	2.71	2.47	2.32	2.20	2.11	2.04	1.99	1.94	1.86	1.80		
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.85	1.79		
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.69		