

M0046/05B

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

École Nationale Polytechnique



Département De Génie Chimique

Mémoire de magister

Présenté par : M. BOULESNAM Benmalek

Ingénieur d'État en génie chimique

Thème

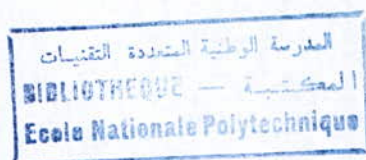
Étude et modélisation de l'adsorption statique du système phénol / biomasse mycélienne

Soutenu le 01 décembre 2005 devant le jury composé de :

- M. P^r. R. Kerbachi : Professeur à l'ENP. **Président du jury**
M^{me}. S. Haddoum : Chargé de cours à l'ENP. **Examinatrice**
M^{me}. D^r. F. Mohellebi : Maître de conférences à l'ENP. **Examinatrice**
M^{me}. D^r. R. Derriche : Maître de conférences à l'ENP. **Examinatrice**
M. D^r. M. N. Bouaziz : Docteur chargé de cours au centre universitaire de Médéa. **Invité**
M. P^r. C.E. Chitour : Professeur à l'ENP. **Promoteur**
M. D^r. S. Hanini : Maître de conférences au centre universitaire de Médéa. **Co-promoteur**

PRÉFACE

Culture et travail



Fou celui-là qui prétend distinguer la culture d'avec le travail. Car l'homme d'abord se dégoûtera d'un travail qui sera part morte de sa vie, puis d'une culture qui ne sera plus que jeu sans caution, comme la niaiserie des dés que tu jettes s'ils ne signifient plus ta fortune et ne roulent plus tes espérances. Car il n'est point de jeu de dés mais jeu de tes troupeaux, de tes pâturages ou de ton or...

Certes j'ai vu l'homme prendre avec plaisir du délassement. J'ai vu le poète dormir sous les palmes. J'ai vu le guerrier prendre son thé chez les courtisanes. J'ai vu le charpentier goûter sur son porche la tendresse du soir. Et certes, ils semblaient pleins de joie... Mais je te l'ai dit : précisément parce qu'ils étaient las des hommes. C'est un guerrier qui écoutait les chants et regardait les danses. Un poète qui rêvait sur l'herbe. Un charpentier qui respirait l'odeur du soir. C'est ailleurs qu'ils étaient devenus. La part importante de la vie de chacun d'eux restait bien la part du travail. Car ce qui est vrai de l'architecte qui est un homme et qui s'exalte et prend sa pleine signification quand il gouverne l'ascension de son temple et non quand il se délasse à jouer aux dés, est vrai de tous. Le temps gagné sur le travail s'il n'est point simple loisir, détente des muscles après l'effort ou sommeil de l'esprit après l'invention, n'est que temps mort. Et tu fais de la vie deux parts inacceptables : un travail qui n'est qu'une corvée à quoi l'on refuse le don de soi-même, un loisir qui n'est qu'une absence...

Moi je dis que pour les ciseleurs il n'est qu'une forme de culture et c'est la culture des ciseleurs. Et qu'elle ne peut être que l'accomplissement de leur travail, l'expression des peines, des joies, des souffrances, des craintes, des grandeurs et des misères de leur travail.

Car seule est importante et peut nourrir des poèmes véritables la part de la vie qui t'engage, qui engage ta faim et ta soif, le pain de tes enfants et la justice qui te sera ou non rendue. Sinon il n'est que jeu et caricature de la vie et caricature de la culture.

Car tu ne deviens que contre ce qui te résiste. Et puisque rien de toi n'est exigé par le loisir et que tu pourras aussi bien l'user à dormir sous un arbre ; ...puisque'il n'est point d'injustice qui te fasse souffrir, de menace qui te tourmente, que vas-tu faire pour exister sinon réinventer toi-même le travail ?

Antoine de Saint-Exupéry¹

¹ **Saint-Exupéry** (Antoine de), aviateur et écrivain français (Lyon 1900 - disparu en mission en 1944). Ses romans (*Vol de nuit*, 1931 ; *Terre des hommes*, 1939 ; *Pilote de guerre*, 1942) et ses récits symboliques (*le Petit Prince*, 1943) cherchent à définir le sens de l'action et des valeurs morales dans la société moderne vouée au progrès technique.

Remerciements



C'est l'occasion pour moi de témoigner ma gratitude à Monsieur le Professeur C. E. Chitour, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et consacré une partie de son temps précieux à la direction de mon mémoire de magister, et de m'avoir associé aux mérites de cette formation sur le terrain qui constitue, j'en suis convaincu, pour une part, un complément qui a du prix et de la valeur, et est indispensable aux enseignements reçus à l'école des sciences de l'ingénieur. Ces enseignements ont enrichi ma culture technique et de gestion, j'ai pu ainsi connaître l'entreprise, son organisation, ses moyens et les modalités de sa mise en œuvre. J'ai développé, ma culture technique et de gestion, et découvert la dimension des relations humaines.

Je remercie également, Monsieur le Docteur S. Hanini, Maître de conférences, qui a fait preuve d'indulgence à mon égard pour le retard occasionné quant à l'élaboration de mon mémoire. J'ai pu bénéficier, de ses remarques, ses encouragements, ses suggestions, ses orientations et les conseils qu'il m'a prodigué m'ont aidé à poursuivre mon travail jusqu'à son achèvement.

J'adresse mes vifs remerciements au président du jury Monsieur le Professeur R. Kerbachi et à l'ensemble des membres composant cette honorable assemblée.

Je remercie mes parents qui m'ont encouragé et soutenu pour la concrétisation de ce travail et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce modeste travail.

دراسة و نمذجة الإدمصاص الثابت للنظام فينول \ الكتلة الإحيائية المكروبية.

ملخص :

الهدف من هذا العمل يتمثل في استغلال كتلة إحيائية مكروبية ناتجة من باقي التخمر الصناعي لمضاد حيوي في حذف المواد العضوية المتواجدة في المياه الصناعية الملوثة و ذلك باستعمال عملية الإحتراز.

في هذا الإطار، قمنا من جهة بدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية و المرفولوجية للكتلة الإحيائية المكروبية لأجل تعيين البنية المسامية لهذه الأخيرة، و من جهة أخرى أنشأنا خط التحاور للإدمصاص مع تغيير بعض المعلمات الفيزيوكيميائية (التركيز الأولي، درجة الحرارة، pH قياس الحبيبات).

في موضع آخر، استغلال خطوة التحاور للإدمصاص باستعمال نموذجين كلاسيكيين بين أن الإدمصاص يمكن أن يسير بخطوط التحاور لـ: Langmuir et Langmuir-Freundlich.

مفتاح الكلمات: الإدمصاص، فينول، كتلة إحيائية مكروبية، خط التحاور، نمذجة.

Étude et modélisation de l'adsorption statique du système phénol / biomasse mycélienne

Résumé :

L'objectif de ce travail consiste à exploiter une biomasse microbienne résultante de résidus de fermentation industrielle d'un antibiotique dans l'élimination des produits organiques dans les effluents aqueux par *adsorption*.

Pour cela, nous avons effectué d'une part, une caractérisation physico-chimique et morphologique de la biomasse mycélienne afin de déterminer la structure poreuse de cette dernière, et d'autre part, nous avons établi les isothermes d'adsorption avec variation de certains paramètres physico-chimiques (*concentration initiale, température, pH, granulométrie, vitesse d'agitation*).

Par ailleurs, l'exploitation des isothermes d'adsorption faisant appel à des modèles mathématiques classiques a montré que l'adsorption peut être régie par les isothermes de Langmuir et de Langmuir-Freundlich.

Mots clés : adsorption, phénol, biomasse mycélienne, isotherme, modélisation.

Study and modelisation of the static adsorption of system phenol / mycelium biomass

Summary:

The objective of this work consists in exploiting a microbial biomass result residues of industrial fermentation of an antibiotic in the organic product elimination in the aqueous sewages by *adsorption*.

For it we did on the one hand, a physical chemical and morphological characterization of mycelium biomass in order to determine the porous structure of this last, and on the other hand, we have established isotherms of adsorption with variation of certain physical chemical parameters (*initial concentration, temperature, pH, granular*).

Otherwise, the exploitation of adsorption isotherms calling on the two models mathematics classics showed that the adsorption can be governed by isotherms of Langmuir and Langmuir-Freundlich.

Words keys: adsorption, phenol, mycelium biomass, isotherm, modelling.

SOMMAIRE



Introduction générale.....	1
Partie théorique	
<i>Chapitre I : Généralités sur l'adsorption</i>	
I.1. Introduction	3
I.2. Mise en évidence de l'Adsorption par les solides	3
I.3. Adsorption physique.....	5
I.4. Adsorption chimique	6
I.5. Isothermes d'adsorption.....	7
I.6. Modèles d'isothermes théoriques	8
I.6.1. Théorie de Langmuir	8
I.6.2. Théorie de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T)	10
I.6.3. Surface non uniforme.....	11
I.6.3.1. Isotherme de Freundlich	12
I.6.3.2. Isotherme de Langmuir-Freundlich.....	13
I.6.4. Conclusion	13
I.7. Modèles empiriques d'isothermes	13
I.7.1. Isotherme linéaire.....	13
I.7.2. Isotherme du type Langmuir	14
I.7.3. Isotherme du type bi-Langmuir	15
I.7.4. Isotherme du type Toth	15
I.7.5. Isotherme du type Langmuir-Freundlich.....	16
I.8. Evolutions thermiques lors des phénomènes d'adsorption.....	16
I.8.1. Définition de la chaleur d'adsorption	16
I.9. Surface spécifique	18
I.10.1. Détermination de l'aire moléculaire σ_m	19
<i>Chapitre II : Transfert de matière dans un solide</i>	
II.1. Transfert de matière dans un solide.....	20
II.1.1. Diffusion moléculaire	22
II.1.2. Diffusion de KNUDSEN	23
II.1.3. Diffusion de surface.....	25
II.1.4. Effet de Poiseuille.....	25
<i>Chapitre III : Biomasse mycélienne</i>	
III.1. Introduction	26
III.2. Structure chimique de la paroi cellulaire de la biomasse	26
III.2.1. Peptidoglycane.....	27
III.2.2. Acide téichoïque	28
Partie Expérimentale	
I.1. Préparation de la biomasse mycélienne	30
I.2. Caractérisation physico-chimique et morphologique de la biomasse mycélienne	32
I.2.1. Caractérisation physico-chimique.....	32
I.2.1.1. Taux d'humidité	32
I.2.1.2. Densité réelle	32

I.2.1.3. Densité apparente.....	32
I.2.1.4. Porosité externe.....	33
I.2.1.5. Porosité interne.....	33
I.2.1.5. Volume poreux total.....	33
I.2.1.6. Porosité totale.....	33
I.2.1.7. Potentiel zêta.....	34
I.2.2. <i>Caractérisation Structurale</i>	34
I.2.3. <i>Caractérisation morphologique</i>	39
I.3. Mode opératoire et établissement des isothermes d'adsorption.....	41
I.4. Description de la technique de mesure.....	43
I.4.1. <i>Solutions de phénol</i>	44
I.4.2. <i>Établissement de la courbe d'Étalonnage</i>	45
II.1. comparaison de la quantité adsorbée entre B.M.B, B.M.L.E et B.M.T.C.....	46
II.1.1. <i>Calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide k_L</i>	49
II.1.2. <i>Distribution des concentrations</i>	50
II.1.2.1. <i>Calcul de la concentration à l'interface en phase liquide</i>	51
II.1.2.2. <i>Détermination de la concentration à l'interface en phase solide</i>	52
II.1.3. <i>Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide k_S</i>	53
II.1.4. <i>Calcul de la surface spécifique</i>	55
II.1.5. <i>Détermination du coefficient effectif de diffusion</i>	55
II.2. Influence des paramètres expérimentaux sur la quantité adsorbée.....	58
II.2.1. <i>Effet de la concentration initiale</i>	58
II.2.1.1. <i>Modélisation</i>	61
II.2.2. <i>Effet de la granulométrie</i>	68
II.2.2.1. <i>Modélisation</i>	69
II.2.3. <i>Effet du pouvoir hydrogène</i>	74
II.2.3.1. <i>Modélisation</i>	76
II.2.4. <i>Effet de la température</i>	80
II.2.4.1. <i>Modélisation</i>	82
II.2.5. <i>Effet de la vitesse d'agitation</i>	87
III.1. Cinétique d'adsorption.....	89
III.1.1. <i>Calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide k_L</i>	91
III.1.2. <i>Calcul de la concentration à l'interface en phase liquide</i>	92
III.1.3. <i>Calcul de la concentration à l'interface en phase solide</i>	92
III.1.4. <i>Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide k_S</i>	93
III.1.5. <i>Détermination du coefficient effectif de diffusion</i>	93
III.2. Isothermes d'adsorption.....	95
IV. Réalisation de la désorption.....	98
V. Comparaison des résultats expérimentaux.....	99
Conclusion générale.....	101

LISTE DES TABLEAUX



Tableau 1. Résultats du tamisage	31
Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques de la biomasse mycélienne	34
Tableau 3. Pourcentage massique des éléments constituant la biomasse mycélienne de <i>S. Rimosus</i>	34
Tableau 4. Densité optique pour différentes concentrations de solution de phénol	45
Tableau 5. Calcul du coefficient d'adsorption initiale ($\omega = 480$ tr/min).....	48
Tableau 6. Influence du traitement chimique sur le k_L ($\omega = 480$ tr/min).....	50
Tableau 7. Calcul de la concentration à l'interface en phase liquide.....	52
Tableau 8. Calcul de la concentration à l'interface en phase solide.....	53
Tableau 9. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide (B.M.B).....	54
Tableau 10. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide (B.M.L.E).....	54
Tableau 11. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide (B.M.T.C).....	54
Tableau 12. Calcul de la surface spécifique.....	55
Tableau 13. Obtention du coefficient effectif de diffusion D_e ($\omega = 480$ tr/min).....	58
Tableau 14. Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes concentrations initiales	59
Tableau 15. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de la concentration initiale.....	61
Tableau 16. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale pour différentes classes de granulométrie	68
Tableau 17. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de la granulométrie.	70
Tableau 18. Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour différents pH ..	74
Tableau 19. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de C_0 à différents pH.	76
Tableau 20. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale à différentes températures.....	81
Tableau 21. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de la concentration initiale à différentes températures.....	83
Tableau 22. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation	87
Tableau 23. Cinétique d'adsorption.....	89
Tableau 24. Calcul du coefficient d'adsorption initiale ($\omega = 750$ tr/min).....	91
Tableau 25. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide k_L ($\omega = 750$ tr/min).....	91
Tableau 26. Calcul de la concentration à l'interface en phase liquide ($\omega = 750$ tr/min).....	92
Tableau 27. Calcul de la concentration à l'interface en phase solide ($\omega = 750$ tr/min).....	93
Tableau 28. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide ($\omega = 750$ tr/min).....	93
Tableau 29. Obtention du coefficient effectif de diffusion D_e ($\omega = 750$ tr/min).....	94

Tableau 30. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à $T = 17^{\circ}\text{C}$ et $T = 23^{\circ}\text{C}$	95
Tableau 31. Calcul de la surface spécifique ($\omega = 750$ tr/min).	97
Tableau 32. Calcul du rayon moyen de pore ($\omega = 750$ tr/min).	98
Tableau 33. Adsorption et désorption du phénol sur la biomasse mycélienne.	98

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Résultats du tamisage	31
Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques de la biomasse mycélienne	34
Tableau 3. Pourcentage massique des éléments constituant la biomasse mycélienne de <i>S. Rimosus</i>	34
Tableau 4. Densité optique pour différentes concentrations de solution de phénol	45
Tableau 5. Calcul du coefficient d'adsorption initiale ($\omega = 480$ tr/min).....	48
Tableau 6. Influence du traitement chimique sur le k_L ($\omega = 480$ tr/min).	50
Tableau 7. Calcul de la concentration à l'interface en phase liquide.	52
Tableau 8. Calcul de la concentration à l'interface en phase solide.	53
Tableau 9. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide (B.M.B).	54
Tableau 10. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide (B.M.L.E).	54
Tableau 11. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide (B.M.T.C).....	54
Tableau 12. Calcul de la surface spécifique.....	55
Tableau 13. Obtention du coefficient effectif de diffusion D_e ($\omega = 480$ tr/min).	58
Tableau 14. Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes concentrations initiales	59
Tableau 15. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de la concentration initiale.	61
Tableau 16. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale pour différentes classes de granulométrie	68
Tableau 17. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de la granulométrie.	70
Tableau 18. Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes pH ..	74
Tableau 19. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de C_0 à différents pH.	76
Tableau 20. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale à différentes températures	81
Tableau 21. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de la concentration initiale à différentes températures.....	83
Tableau 22. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation	87
Tableau 23. Cinétique d'adsorption	89
Tableau 24. Calcul du coefficient d'adsorption initiale ($\omega = 750$ tr/min).....	91
Tableau 25. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide k_L ($\omega = 750$ tr/min).	91
Tableau 26. Calcul de la concentration à l'interface en phase liquide ($\omega = 750$ tr/min).	92
Tableau 27. Calcul de la concentration à l'interface en phase solide ($\omega = 750$ tr/min).	93
Tableau 28. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide ($\omega = 750$ tr/min).	93
Tableau 29. Obtention du coefficient effectif de diffusion D_e ($\omega = 750$ tr/min).	94

Figure 31. Histogrammes d'erreur relative absolue des cinétiques d'adsorption pour les différentes concentrations initiales (modèle de Langmuir).....	64
Figure 32. Histogrammes d'erreur relative absolue des cinétiques d'adsorption pour des $C_0 > 15$ ppm et $t > 20$ min (modèle de Langmuir).....	64
Figure 33. Variation du paramètre α du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la concentration initiale.....	65
Figure 34. Variation du paramètre β du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la concentration initiale.....	66
Figure 35. Variation du paramètre γ du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la concentration initiale.....	66
Figure 36. Comparaison des valeurs du modèle de Langmuir-Freundlich aux valeurs expérimentales pour les différentes concentrations initiales.	67
Figure 37. Histogrammes d'erreur relative absolue des cinétiques d'adsorption pour les différentes concentrations initiales (modèle de Langmuir-Freundlich).	68
Figure 38. Effet de la granulométrie sur la quantité adsorbée de phénol au contact de la B.M.T.C..	69
Figure 39. Variation du paramètre α du modèle de Langmuir-Freundlich en fonction du diamètre moyen.....	71
Figure 40. Variation du paramètre β du modèle de Langmuir-Freundlich en fonction du diamètre moyen.....	71
Figure 41. Variation du paramètre γ du modèle de Langmuir-Freundlich en fonction du diamètre moyen.....	72
Figure 42. Comparaison des valeurs du modèle de Langmuir-Freundlich aux valeurs expérimentales pour les différentes granulométries.....	73
Figure 43. Histogrammes d'erreur relative absolue des isothermes d'adsorption pour les différentes classes granulométriques.....	74
Figure 44. Effet du pH sur la quantité adsorbée de phénol au contact de la B.M.T.C.....	75
Figure 45. Variation du paramètre α du modèle Langmuir-Freundlich en fonction du pH.....	77
Figure 46. Variation du paramètre β du modèle Langmuir-Freundlich en fonction du pH.....	77
Figure 47. Variation du paramètre γ du modèle Langmuir-Freundlich en fonction du pH.....	78
Figure 48. Comparaison des valeurs du modèle de Langmuir-Freundlich aux valeurs expérimentales pour différents pH.	79
Figure 49. Histogrammes d'erreur relative absolue des isothermes d'adsorption pour les différents pH.....	80
Figure 50. Effet de la température sur la quantité adsorbée de phénol au contact de la B.M.T.C.....	81
Figure 51. Variation du paramètre α du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la température.	84
Figure 52. Variation du paramètre β du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la température.	84
Figure 53. Variation du paramètre γ du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la température.	85
Figure 54. Comparaison des valeurs calculées (modèle de Langmuir-Freundlich) aux valeurs expérimentales pour les différentes températures.....	86

Figure 55. Histogrammes d'erreur relative absolue des isothermes d'adsorption pour les différentes températures.....	87
Figure 56. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation.....	88
Figure 57. Cinétique d'adsorption ($\omega = 750$ tr/mn).....	89
Figure 58. Variation de la concentration en fonction du temps de contact ($\omega = 750$ tr/min).....	90
Figure 59. Obtention du coefficient effectif de diffusion D_e ($\omega = 750$ tr/min).....	94
Figure 60. Isothermes d'adsorption ($\omega = 750$ tr/min).....	96
Figure 61. Adsorption et désorption du phénol sur la biomasse mycélienne.....	98
Figure 62. Comparaison des isothermes d'adsorption.....	99

NOTATIONS ET ABREVIATIONS

Caractères latins

A	Surface des particules	m^2
A.T.R	Réflexion totale atténuée	—
B.M.B	Biomasse mycélienne brute	—
B.M.L.E	Biomasse mycélienne lavée avec de l'eau	—
B.M.T.C	Biomasse mycélienne traitée Chimiquement	—
C.A. (CS 1501)	Charbon actif de référence CS 1501	—
C_0	Concentration initiale	mg/l
D_e	Coefficient effectif de diffusion	m^2/s
D_K	Diffusivité de Knudsen du constituant transféré	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_m	Diffusivité du constituant dans le mélange	$m^2 \cdot s^{-1}$
d_{app}	Densité apparente	—
d_{moy}	Diamètre moyen des particules	μm
d_p	Diamètre moyen des pores	m
d_r	Densité réelle	—
E_1	Chaleur d'adsorption de la première couche	kJ/mol
E_a	Énergie assimilable à la chaleur d'adsorption	kJ/mol
E_L	Chaleur de liquéfaction de l'adsorbant	kJ/mol
ERA	Erreur relative absolue	%
F(r)	Forces intermoléculaires	—
G	Énergie libre de Gibbs	kJ/mol
He	Constante de Henry	—
H	Enthalpie	kJ/mol
h	Taux d'humidité	%
k_a	Constante cinétique d'adsorption	s^{-1}
k_d	Constante cinétique de désorption	s^{-1}
k_L	Coefficient de transfert de masse en phase liquide	m/s
k_S	Coefficient de transfert de masse en phase solide	m/s
L	Largeur du pore	nm
M	Masse molaire de l'adsorbant	g/mol
MEB	Microscopie électronique à balayage	—
m	Coefficient de l'isotherme de Toth	—
m_s	Masse de l'adsorbant	g
N	Nombre total de sites	—
N	Nombre d'Avogadro	$6,023 \cdot 10^{23}$
$\frac{o}{N}$	Vitesse de transfert	g/s
N_a	Quantité de gaz adsorbée	mol/g
N_{am}	Quantité de gaz correspondante à la monocouche	mol/g
N_K	Nombre de Knudsen	—
$N(1-\theta)$	Nombre de sites vacants	—

P	Pression à l'équilibre	bar
P _o	Pression de saturation	bar
pH	Pouvoir hydrogène	—
Q	Chaleur isostérique d'adsorption	J/mol
q _{ads}	Quantité adsorbée	mg/g
q*	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
q _m	Quantité adsorbée maximale	mg/g
q _t	Quantité adsorbée au temps t	mg/g
q _∞	Quantité adsorbée à l'équilibre d'adsorption	mg/g
R	Constante des gaz parfaits	J/mol/K
S	Surface spécifique	m ² /g
r _p	Rayon moyen des particules	m
r _o	Distance intermoléculaire	m
S	Entropie	kJ/mol
T	Température	°C
t	Temps de contact	min
U(r)	Énergie potentielle de deux particules	
V	Volume de la solution de phénol	l
V.P.T	Volume poreux total	cm ³ /g
V _m	Capacité de la monocouche	cm ³ /g
W _o	Volume du pore	cm ³

Caractères grecs

γ	Tension superficielle	dynes/cm
γ _o	Coefficient d'adsorption initiale	l/mg/min
ε	Porosité	—
θ	Taux de recouvrement	—
λ	Libre parcours moyen des molécules	m
μ	Potentiel chimique du liquide	
ξ	Potentiel Zêta	Volt
χ	Porosité totale	—
ρ _L	Masse volumique du produit adsorbé à l'état liquide	g/cm ³
ρ _S	Masse volumique du solide (adsorbant)	g/cm ³
σ	Distance de contact des molécules	m
σ _{AB}	Diamètre de collision	Å
σ _m	Surface occupée par une molécule d'adsorbant	Å ²
Φ	Facteur d'association	—
φ	Densité de flux du constituant	mol.s ⁻¹ .m ⁻²
Ω _{AB}	Intégrale de collision	—
ω	Vitesse d'agitation	tr/min

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE



De toutes les planètes du système solaire, la terre est la seule à être pourvue d'une hydrosphère ainsi que la planète mars, mais cette dernière demeure au stade de la recherche et des probabilités. La planète dans laquelle nous vivons, recouvre plus des deux tiers de sa surface en hydrosphère. Les propriétés de l'eau sont tout à fait exceptionnelles : condition de la vie, solvant quasi universel, vecteur de chaleur, puissant régulateur thermique, etc. L'eau est la matière privilégiée de la vie. Elle est insaisissable, plurielle et vitale. L'eau a joué un rôle primordial dans la plupart des civilisations. Elle est d'ailleurs, pour beaucoup de peuples, un symbole de fertilité et de fécondité. L'eau est une énergie et une dynamique. C'est l'élément premier de la vie et un élément fertilisateur dans l'agriculture.

La disponibilité en eau est l'une des clés de la distribution des êtres vivants à la surface de la terre. Les sociétés humaines elles-mêmes en sont totalement tributaires, elle permet à toute vie humaine, animale et végétale d'exister.

La montée rapide des coûts de production de l'eau potable dans la plupart des pays industrialisés est un indice d'une crise majeure de cette ressource qui constitue une richesse immense pour les pays qui détiennent cette denrée rare et inestimable en lieu et place des énergies fossiles. La multiplication des enjeux géopolitiques et géostratégiques a pour corollaire **l'eau** ; les futurs conflits armés auront pour origine cette source de vie qui est **l'eau**.

L'utilisation de l'eau peut représenter de graves dangers pour la santé. À l'état naturel, les milieux aquatiques peuvent abriter les larves d'insectes vecteurs du paludisme, de la leishmaniose ou de la fièvre jaune et favoriser la propagation d'épidémies de choléra, de typhoïde ou de poliomyélite. Si, depuis le milieu du XIX^e siècle, les pays industrialisés ont développé une lutte efficace contre les insectes vecteurs de maladies et mis au point des techniques d'assainissement performantes contre leur propagation, il n'en va pas partout de même. À ces dangers s'ajoutent ceux des pollutions des eaux "usées" déversées par les activités domestiques, agricoles et industrielles. Ces pollutions constituent l'un des facteurs les plus graves de la crise de l'environnement, car les charges polluantes atteignent de tels niveaux que les micro-organismes présents dans les milieux aquatiques ne peuvent plus assurer leur fonction d'autoépuration [1, 2].

Le traitement des eaux fait appel à un ensemble de techniques variées et complexes que les usines d'épuration ont de plus en plus de difficultés à maîtriser à des coûts raisonnables.

Les effluents rejetés de l'industrie chimique peuvent contenir des substances avec des quantités relativement importantes de sorte que l'environnement aquatique se trouve constamment menacé [1]. Les produits organiques persistants et les métaux lourds dissous dans les effluents aqueux, constituent fréquemment un danger constant, et leur présence dans l'eau, même à des teneurs extrêmement faibles, peut provoquer une menace importante pour l'écosystème.

L'efficacité des techniques conventionnelles d'épuration des eaux usées issues des différentes industries chimiques qui font souvent appel à des contraintes biologiques se trouve fortement amoindrie d'une part, les cellules électrochimiques anciennes, de conception simple, se sont en effet trouvées inefficaces pour les électrolytes dilués (effluents, eaux de rinçage, liquides pour les procédés électrochimiques, etc.) d'autre part. De plus, les sous-produits obtenus par ces techniques concentrent la pollution et ne font que déplacer le problème [2].

Dans le contexte de la lutte contre la pollution des eaux usées, l'adsorption constitue une technique de choix. Toutefois, l'examen des phénomènes d'adsorption de la matière organique contenue dans les effluents liquides soulève un certain nombre de difficultés inhérentes à la diversité des contaminants. Pour remédier à cette difficulté, il serait sensé d'adopter une approche rationnelle du problème et de choisir dans un premier temps une seule espèce moléculaire représentative du phénomène de pollution.

Devant le besoin de nouveaux matériaux plus performants, économiques, biodégradables et ne produisant pas de sous-produits plus gênants que les produits de départ, l'utilisation de la biomasse pour l'élimination des produits organiques dans des effluents aqueux a bénéficié d'une importante crédibilité dans la littérature [3, 4, 5]. Plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires afin de remplacer les charbons actifs par d'autres adsorbants naturels ou industriels [6, 7], tel que la biomasse microbienne résultante de résidus de l'extraction industrielle de l'oxytétracycline. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui consiste à :

1. effectuer une caractérisation physico-chimique et morphologique de la biomasse mycélienne ;
2. établissement de la cinétique d'adsorption ;
3. variation de certains paramètres physico-chimiques (*concentration initiale, granulométrie, pH, vitesse d'agitation, température*) ;
4. exploitation des isothermes d'adsorption faisant appel à trois modèles classiques : modèle de Langmuir, modèle de Freundlich et la combinaison de ces deux modèles (modèle de Langmuir-Freundlich).

Le mémoire se termine par une conclusion générale qui rassemble les résultats obtenus durant cette étude et des perspectives qui pourront être envisagées pour le futur.

Premier chapitre : généralités sur l'adsorption

- 1.1 INTRODUCTION
- 1.2 MISE EN ÉVIDENCE DE L'ADSORPTION PAR DES SOLIDES
- 1.3 ADSORPTION PHYSIQUE
- 1.4 ADSORPTION CHIMIQUE
- 1.5 PARAMÈTRES D'ADSORPTION
- 1.6 ISOTHERMES D'ADSORPTION
- 1.6.1 Théorie de Langmuir
- 1.6.2 Théorie de Brunauer, Emmett et Teller ($n > 1$)
- 1.6.3 Surface non uniforme
 - 1.6.3.1 Isotherme de Freundlich
 - 1.6.3.2 Isotherme de Langmuir-Freundlich
- 1.6.4 Conclusion
- 1.7 MODÈLES EMPIRIQUES D'ISOTHERMES
 - 1.7.1 Isotherme linéaire
 - 1.7.2 Isotherme de type I
 - 1.7.3 Isotherme de type II
 - 1.7.4 Isotherme du type I-III
 - 1.7.5 Isotherme du type V
- 1.8 ÉVOLUTION THERMIQUE LORS DES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION
- 1.8.1 Définition de la chaleur d'adsorption
- 1.9 SURFACE SPÉCIFIQUE
- 1.9.1 Détermination de l'aire molaire S_{mol}

Partie théorique

Premier chapitre : généralités sur l'adsorption

- I.1 INTRODUCTION
- I.2 MISE EN EVIDENCE DE L'ADSORPTION PAR LES SOLIDES
- I.3 ADSORPTION PHYSIQUE
- I.4 ADSORPTION CHIMIQUE
- I.5 ISOTHERMES D'ADSORPTION
- I.6 MODELES D'ISOTHERMES THEORIQUES
 - I.6.1. Théorie de Langmuir
 - I.6.2. Théorie de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T)
 - I.6.3. Surface non uniforme
 - I.6.3.1. Isotherme de Freundlich
 - I.6.3.2. Isotherme de Langmuir- Freundlich
 - I.6.4. Conclusion
- I.7. MODELES EMPIRIQUES D'ISOTHERMES
 - I.7.1. Isotherme linéaire
 - I.7.2. Isotherme du type Langmuir
 - I.7.3. Isotherme du type bi-Langmuir
 - I.7.4. Isotherme du type Toth
 - I.7.5. Isotherme du type Langmuir-Freundlich
- I.8. EVOLUTION THERMIQUE LORS DES PHENOMENES D'ADSORPTION
 - I.8.1. Définition d la chaleur d'adsorption
- I.9. SURFACE SPECIFIQUE
 - I.10.1 Détermination de l'aire moléculaire σ_m

I.1. INTRODUCTION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption, phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur [8].

Il existe cinq types d'interface selon la nature des deux phases contiguës :

gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. Le terme de surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

I.2. MISE EN EVIDENCE DE L'ADSORPTION PAR LES SOLIDES

L'adsorption par les solides n'est facilement mise en évidence, et donc utilisable pratiquement, qu'en mettant en œuvre des solides présentant une aire de surface, généralement exprimée en m^2/g , est appelée aire spécifique du solide. Comme nous le verrons plus loin (§ 1.10), l'aire spécifique des adsorbants industriels est comprise le plus souvent entre 100 et 1000 m^2/g [9].

Sur la *figure 1* sont représentées schématiquement les trois manifestations classiques de l'adsorption à la surface d'un solide.

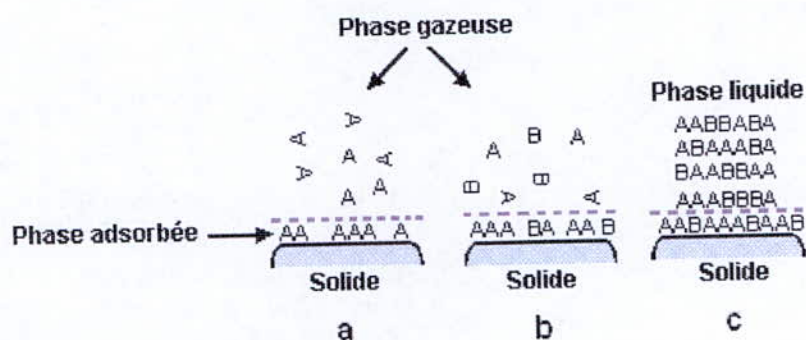


Figure 1. Différentes manifestations de l'adsorption sur la surface d'un solide [8].

- Dans le cas (a), on a l'adsorption d'un gaz pur A par un adsorbant, ce qui se manifeste par la chute de pression du gaz quand un volume donné de ce gaz est mis en contact de la surface de l'adsorbant forment la phase adsorbée : la concentration des molécules y est nettement plus élevée que dans la phase gazeuse.
- Dans le cas (b), on a l'adsorption d'un mélange gazeux binaire, formé des molécules A et B, ce qui se manifeste, comme dans le cas précédent, par une chute de pression, mais de plus, la composition de la phase adsorbée est différente de celle du mélange gazeux. Dans l'exemple de la figure 1b, on a un enrichissement important de cette phase adsorbée en composé A, ce qui se traduira par un appauvrissement de la concentration A dans la phase gazeuse quand on la met en présence de l'adsorbant.
- Dans le cas (c), on a l'adsorption d'un mélange liquide A + B sur le solide adsorbant, montrant ici un enrichissement important en composé A de la phase adsorbée. Cette adsorption préférentielle de A par rapport à B se traduira par une modification de la composition de la phase liquide quand on la met en contact avec l'adsorbant.

Ces phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel. Ils sont dus à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupements d'atomes, constituant la couche superficielle du solide, et les molécules A (et B) de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction qui font intervenir les forces de Van der Waals¹ ainsi que les liaisons hydrogène, sont de nature physique et interviennent quelle que soit la nature du solide et des molécules ; c'est pourquoi on précise cette nature physique en parlant d'adsorption physique (physisorption), d'autant plus qu'il existe des possibilités dans certains cas, d'interaction de nature chimique entre atomes superficiels du solide et molécules adsorbées. Dans ce dernier cas, on a affaire au phénomène d'adsorption chimique (chimisorption) ou adsorption activée qui intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes [9].

¹ Van der Waals (Johannes Diderik), physicien néerlandais (Leyde 1837 - Amsterdam 1923). Il étudia les forces d'attraction moléculaires et donna une équation d'état des fluides (Prix Nobel 1910).

I.3. ADSORPTION PHYSIQUE

L'adsorption d'un gaz (adsorbat) sur un solide (adsorbant) se traduit par une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz [9]. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz.

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz [10].

L'adsorption physique repose sur le potentiel de paire [11] $U(r)$, décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires $F(r)$ par :

$$U(r) = - \int_{\infty}^r F(r) \cdot dr \quad (01)$$

Ces forces mises en jeu se résument en :

- a) forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en $1/r^6$;
- b) forces de Keesom², qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en $1/r^6$;
- c) forces d'induction de Debye³, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécules possédant un dipôle induit par le précédent, elles varient aussi en $1/r^6$.
- d) forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

² **Keesom** (Willem Hendrik), physicien néerlandais (île de Texel 1876 - Leyde 1956). Il a signalé deux variétés d'hélium liquide et a réussi à solidifier ce corps en le maintenant sous pression.

³ **Debye** (Petrus), physicien et chimiste néerlandais naturalisé américain (Maastricht 1884 - Ithaca, État de New York, 1966). Il étudia l'état solide aux basses températures et détermina par interférence des rayons X les dimensions des molécules gazeuses (Prix Nobel de chimie 1936).

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules du gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface comme nous le verrons plus tard.

Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption.

I.4. ADSORPTION CHIMIQUE [11]

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- a) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- b) soit une liaison covalente.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz – solide.

I.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression de la vapeur p , et de la nature du gaz et du solide [9].

$$q_{ads} = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (02)$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression :

$$q_{ads} = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (03)$$

Selon le couple adsorbé – adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure (figure 02).

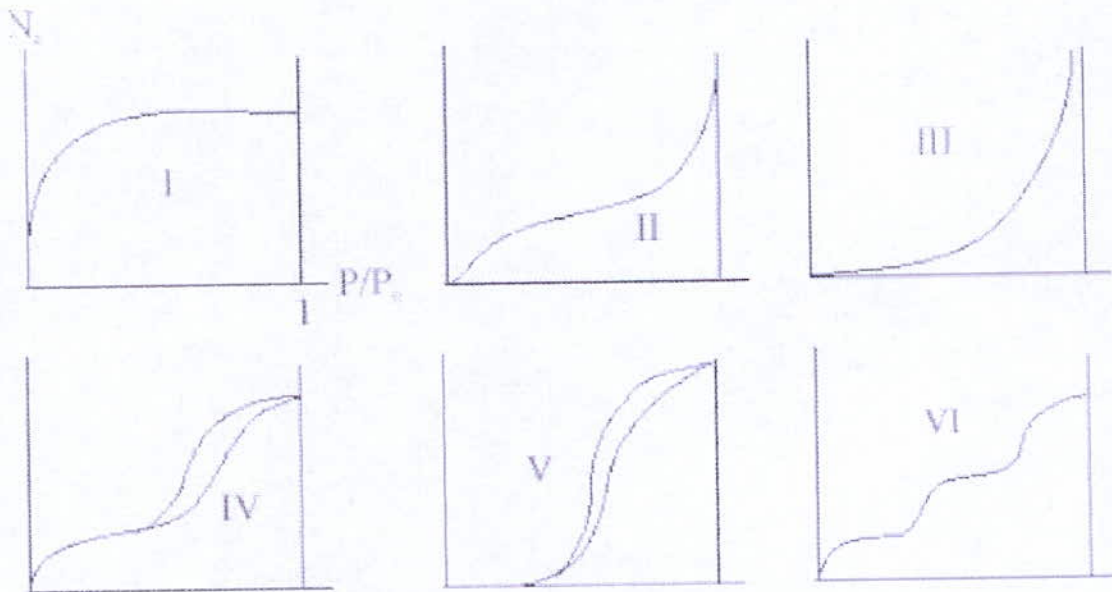


Figure 2. Classification des isothermes selon Brunauer et al. [12].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbés et l'adsorbant [13].

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes [13].

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Les isothermes de type II, au contraire, sont représentatives d'adsorbants dont la structure poreuse est plus dispersée. La condensation dans les pores (condensation capillaire) intervient avant saturation de l'adsorbant, ce qui est explicable par une adsorption multicouche. Une variation de ce type est le type III, qui correspond à une adsorption moins énergétique [13].

Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et des interactions adsorbant – adsorbant relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène [14]).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [14, 15]. On rencontre les isothermes de type IV et V lorsqu'il existe une forte interaction moléculaire. De plus, l'existence d'une hystérèse entre l'équilibre d'adsorption ou de désorption peut être expliqué par l'existence de mésopores où l'adsorbant se retrouve sous forme condensée ; ou encore par l'existence de pores en forme de bouteille impliquant une barrière énergétique plus grande pour le phénomène de désorption que pour celui de l'adsorption.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

Nous pouvons enfin mentionner l'existence d'un dernier type d'isothermes, les isothermes à marches ou de type VI, rencontrés surtout dans le cas d'adsorption sur des cristaux atomiques purs.

1.6. MODELES D'ISOTHERMES THEORIQUES

De nombreuses théories et modèles ont été développés pour interpréter ces différents types d'isothermes, les équations résultantes pouvant être utilisées pour prédire les quantités adsorbées à partir d'un minimum d'expérimentations.

1.6.1. Théorie de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 en considérant que le système d'adsorption est un équilibre dynamique où la vitesse d'évaporation (désorption) est égale à la vitesse de condensation (adsorption).

L'équation de Langmuir reste la corrélation la plus utilisée dans les procédés de séparation par adsorption, car elle permet de représenter les isothermes de type I et II [12].

Les hypothèses sur lesquelles elle s'appuie sont les suivantes [9] :

- les molécules sont adsorbées sur un nombre fini de sites bien définis ;
- chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule (monocouche) ;
- tous les sites sont énergiquement équivalents ;
- il n'y a pas d'interaction entre proches voisins.

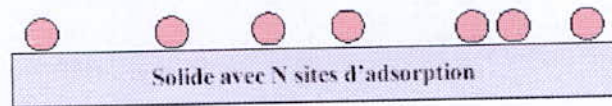


Figure 3. Modèle d'adsorption en monocouche.

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche (figure 3). L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le changement du taux d'adsorption est proportionnel à la pression P et au nombre de sites vacants $N(1-\theta)$, où N est le nombre total de sites et θ le taux de recouvrement [16] :

$$\left| \frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot P \cdot N \cdot (1-\theta) \right. \quad (5)$$

D'un autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées $N\theta$:

$$\left| \frac{d\theta}{dt} = k_d \cdot N \cdot \theta \right. \quad (6)$$

A l'équilibre dynamique, les quantités adsorbées et désorbées sont égales et la combinaison des équations (5) et (6) conduit à l'isotherme de Langmuir :

$$\left| \theta = \frac{bP}{1+bP} \quad \text{avec} \quad b = \frac{k_a}{k_d} \right. \quad (6)$$

En insérant $\theta = N_a/N_{am}$ dans l'équation (6), l'isotherme peut être écrite sous la forme :

$$\left| \frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{bN_{am}} \right. \quad (7)$$

La pente de $P/N_a = f(P)$ donne N_{am} , ce qui permet de déterminer la surface spécifique à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat.

Ainsi, l'isotherme de Langmuir peut être atteint par un développement simple de l'isotherme de Gibbs ou en considérant l'équilibre dynamique de l'adsorbant et de l'adsorbat.

Nous pouvons de plus expliciter les expressions des constantes cinétiques intervenant dans ces équations. En effet, l'adsorption est consécutive à un choc entre le gaz et la "paroi" constituée par l'adsorbant, et supposée localement plane. De ce fait, la théorie cinétique des gaz nous indique que :

$$k_a = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M \cdot R \cdot T}} \quad (\text{en } s^{-1}) \quad (8)$$

Si l'on suppose de plus que la désorption est un processus activé, où la molécule doit vaincre une barrière de potentiel E_a , alors on a l'expression suivante pour la constante cinétique de désorption :

$$k_d = K \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (9)$$

En général, l'énergie E_a est assimilable à la chaleur d'adsorption.

Dans ce cas, on voit immédiatement la dépendance de la constante figurant dans l'isotherme de Langmuir, à la fois avec la température et la chaleur d'adsorption.

$$b = \frac{K}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M \cdot R \cdot T}} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (10)$$

1.6.2. Théorie de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T)

En reprenant une partie des hypothèses de Langmuir étendue à l'adsorption multicouche, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure 4) [11, 12].

Cette théorie permet de décrire l'isotherme de type II et d'évaluer la surface spécifique de matériaux non poreux. Cette équation se base sur les hypothèses suivantes :

- Dans toutes les couches adsorbées, sauf la première, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de condensation.
- A la pression de saturation, l'adsorbat se condense en phase liquide à la surface du solide, c'est à dire que le nombre de couches peut devenir infini.

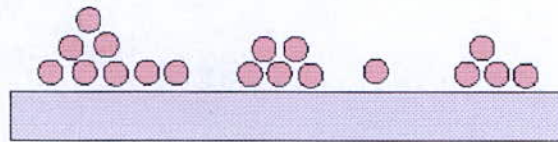


Figure 4. Modèle d'adsorption multicouche.

Ce modèle est décrit traditionnellement par l'équation dite B.E.T sous la forme :

$$\left| \frac{P}{N_a(P_0 - P)} = \frac{1}{N_{am} \cdot c} + \frac{c-1}{N_{am} \cdot c} \frac{P}{P_0} \right. \quad (11)$$

où :

P est la pression à l'équilibre ;

P_0 représente la pression de saturation ;

N_a représente la quantité de gaz adsorbée ;

N_{am} est la quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide ;

c est la constante B.E.T donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$\left| c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \right. \quad (12)$$

E_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

La constante c est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide.

L'équation (11) est en général valable dans le domaine $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,3$ où l'on obtient une droite. La surface spécifique S et le paramètre c peuvent se déduire des isothermes d'adsorption en traçant $P/(N_a(P_0 - P)) = f(P/P_0)$.

1.6.3. Surface non uniforme [17, 18]

L'isotherme de Langmuir est mise en défaut lorsque la surface n'est pas uniforme. Dans ce cas, l'énergie de liaison sur les sites est alors variable. Au fur et à mesure de l'occupation des sites, les plus favorables sont occupés en premier puis, progressivement, les sites de moins en moins favorables.

Ce phénomène peut s'expliquer en introduisant une distribution d'énergies d'adsorption, et en supposant que la quantité globale adsorbée est une somme pondérée des adsorptions sur chacun des sites, ceux-ci étant décrits par la théorie cinétique du paragraphe précédent (sites de type Langmuir).

$$\left| \theta = \int_0^{\infty} \frac{b(E_a) \cdot P}{1 + b(E_a) \cdot P} \cdot N(E_a) \cdot dE_a \text{ avec } b = b^{\circ} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \right. \quad (13)$$

Du choix de la fonction de répartition $N(E_a)$ des sites en fonction de leur énergie respective dépendra l'expression de l'isotherme finale.

1.6.3.1. Isotherme de Freundlich

Si l'on choisit une distribution de type exponentielle décroissante entre deux limites E_{a1} et E_{a2} , l'intégrale devient alors :

$$\left| \theta = \int_{E_{a1}}^{E_{a2}} \frac{b(E_a) \cdot P}{1 + b(E_a) \cdot P} \cdot K \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{Q^{\circ}}\right) \cdot dE_a \right. \quad (14)$$

Cette intégrale se résout analytiquement en posant $Z = b(E_a) \cdot P$, soit $dE_a = \frac{RT}{Z} \cdot dZ$ et se réduit alors à :

$$\left| \begin{aligned} \theta &= \int_{Z_1}^{Z_2} \frac{Z}{1+Z} \cdot C \cdot \left(\frac{Z}{b^{\circ} \cdot P}\right)^{\frac{RT}{Q^{\circ}}} \cdot \frac{R \cdot T}{Z} \cdot dZ \\ &= C \cdot R \cdot T \cdot (b^{\circ} \cdot P)^{\frac{RT}{Q^{\circ}}} \int_{Z_1}^{Z_2} \frac{Z^{\frac{RT}{Q^{\circ}}}}{1+Z} \cdot dZ \end{aligned} \right. \quad (15)$$

Pour des valeurs de Z_1 suffisamment petite et Z_2 suffisamment grande, on peut approximer cette intégrale par :

$$\left| \theta = C \cdot R \cdot T \cdot (b^{\circ} \cdot P)^{\frac{RT}{Q^{\circ}}} \int_0^{\infty} \frac{Z^{\frac{RT}{Q^{\circ}}}}{1+Z} \cdot dZ \right. \quad (16)$$

Ainsi, dans cette approximation simple, la relation formelle entre le taux de recouvrement et la pression se résume à l'expression :

$$\left| \theta = b' \cdot P^{1/t}, \text{ avec } t = \frac{Q^{\circ}}{R \cdot T} \right. \quad (17)$$

Cette dernière expression est l'isotherme de Freundlich.

1.6.3.2. Isotherme de Langmuir-Freundlich

En choisissant une expression gaussienne de la distribution de la chaleur d'adsorption, on peut montrer que l'on arrive à l'expression de l'isotherme suivante :

$$\theta = \frac{(b^n \cdot P)^\nu}{1 + (b^n \cdot P)^\nu} \quad (18)$$

où le paramètre ν représente l'élargissement de la Gaussienne, et prend la valeur 1 pour un pic de Dirac. En effet, dans ce cas, cette isotherme se réduit à l'isotherme de Langmuir, correspondant à une seule valeur d'énergie d'adsorption constante pour tous les sites. Cette expression est l'isotherme de Langmuir-Freundlich.

1.6.4. Conclusion

La majorité des isothermes dont l'expression est proche de l'isotherme de Langmuir sont en fait issues de cette isotherme en introduisant une distribution de chaleurs d'adsorptions. En fait, les isothermes les plus couramment employées dans la pratique pour modéliser l'adsorption d'un corps seront généralement purement empiriques. Cependant, un développement mathématique *a posteriori* permet de déterminer la densité $N(E_a)$ équivalente afin d'obtenir l'expression formelle identique de l'isotherme [11].

1.7. MODELES EMPIRIQUES D'ISOTHERMES

Plusieurs modèles de description des isothermes monoconstituants ont été développés. Certains sont issus du développement thermodynamique vu ci-dessus. Nous chercherons à obtenir, pour chacun des couples adsorbant – adsorbat étudiés, des expressions de la quantité adsorbée en fonction de la pression ou la concentration, mais aussi de la température. C'est pourquoi nous nous attachons aussi à décrire les variations des paramètres des isothermes en fonction de la température [19].

1.7.1. Isotherme linéaire

Ce type d'isotherme est le premier en terme de simplicité puisqu'il se limite tout simplement à [20] :

$$q^* = q_m \cdot b \cdot P = He \cdot P \quad \text{où } He \text{ est la constante de Henry} \quad (19)$$

Puisque ce type d'isotherme est assez simple, nous essaierons, autant que possible, d'utiliser cette forme pour décrire les comportements à basse pression partielle de tous les corps. Le calcul, dans toutes les simulations, sera donc effectué grâce à ce type d'isotherme lorsque la pression partielle sera faible [21], quelque soit le modèle choisi effectivement à plus haute pression.

1.7.2. Isotherme du type Langmuir [22]

Nous rappelons ici l'expression de l'isotherme dorénavant bien connue :

$$\left| \frac{q^*}{q_m} = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \right. \quad (20)$$

Aux faibles taux de recouvrement q^*/q_m , cette expression de l'isotherme tend vers la loi linéaire vue ci-dessus.

A une température donnée correspond une valeur de ces deux paramètres q_m et b ; ainsi la dépendance de ces deux paramètres avec la température doit être étudiée. En ce qui concerne ce point précis, certains auteurs [23] proposent :

$$\left| q_m = k_1 + k_2 \cdot T \right. \quad (21)$$

$$\left| b = k_3 \cdot \exp\left(\frac{k_4}{T}\right) \right. \quad (22)$$

D'autres auteurs [24] proposent plutôt :

$$\left| q_m = k_1 + \frac{k_2}{T} \right. \quad (23)$$

$$\left| b = k_3 \cdot \exp\left(k_3 + \frac{k_{4i}}{T}\right) \right. \quad (24)$$

Ou encore une valeur de q_m constante [25] :

$$\left| q_m = k \right. \quad (25)$$

$$\left| b = k_3 \cdot \sqrt{T} \cdot \exp\left(\frac{k_4}{T}\right) \right. \quad (26)$$

Nous retiendrons la première dépendance avec la température, car c'est celle qui est la plus couramment utilisée. De plus elle est compatible avec les expressions que nous verrons par la suite pour d'autres modèles d'isothermes. Le modèle de Langmuir⁴ est donc un modèle à 4 paramètres k_i .

⁴ **Langmuir** (Irving), chimiste et physicien américain (Brooklyn 1881 - Falmouth 1957). Il inventa les ampoules électriques à atmosphère gazeuse, perfectionna la technique des tubes électroniques et créa les théories de l'électrovalence et de la catalyse hétérogène. (Prix Nobel de chimie 1932).

1.7.3. Isotherme du type bi-Langmuir [26]

Ce type d'isotherme est une extension de l'isotherme de Langmuir par le fait qu'elle considère non plus un seul type de sites sur l'adsorbant mais une adsorption compétitive sur deux types de sites. Dans ce cas, l'expression formelle de la quantité adsorbée est :

$$q^* = q_{m1} \cdot \frac{b_1 \cdot P}{1 + b_1 \cdot P} + q_{m2} \cdot \frac{b_2 \cdot P}{1 + b_2 \cdot P} \quad (27)$$

Comme nous le voyons, ce n'est qu'une somme de deux isothermes de Langmuir. De ce fait la dépendance des 4 paramètres en fonction de la température peut être estimée grâce aux mêmes expressions que celles vues pour l'isotherme de Langmuir. Nous nous intéresserons plus particulièrement à :

$$q_{mi} = k_{1i} + k_{2i} \cdot T, \quad i = 1 \text{ ou } 2 \quad (28)$$

$$b = k_{3i} \cdot \exp\left(\frac{k_{4i}}{T}\right) \quad (29)$$

Ainsi défini, le modèle bi-Langmuir fait intervenir 8 paramètres différents.

1.7.4. Isotherme du type Toth [27, 28]

Cette isotherme fait intervenir un paramètre supplémentaire par rapport à l'isotherme de Langmuir. L'expression ainsi obtenue est la suivante :

$$\frac{q^*}{q_m} = \frac{P}{(b + P^m)^{1/m}} \quad (30)$$

L'inconvénient au niveau des simulations est que l'exposant ainsi introduit est très consommateur de temps de calcul. Une fois de plus, les paramètres dérivés de ceux de l'isotherme de Langmuir ont une dépendance de la température identique :

$$q_m = k_1 + k_2 \cdot T \quad (31)$$

$$b = k_3 \cdot \exp\left(-\frac{k_4}{T}\right) \quad (32)$$

Par des considérations énergétiques [29], on arrive à expliquer une dépendance de m en fonction de la température :

$$m = m_1 - \frac{m_2}{T} \quad (33)$$

Ce modèle fait donc intervenir 6 paramètres par corps pour une représentation d'un réseau d'isothermes à toute température.

1.7.5. Isotherme du type Langmuir-Freundlich [30]

Ce modèle a été détaillé au paragraphe (§1.3.2). Il est basé sur le modèle simple de Langmuir, en ajoutant l'hypothèse suivante : l'adsorption d'une molécule se fait sur un nombre de sites à chaleur d'adsorptions différentes, avec une distribution gaussienne d'énergies. Son expression est la suivante :

$$\theta = \frac{(b^n \cdot P)^v}{1 + (b^n \cdot P)^v} \quad (34)$$

L'inconvénient de ce modèle est de ne pas se réduire à une expression linéaire à basse pression. Encore une fois, la dépendance des paramètres avec la température est donnée par les expressions (21) et (22).

v étant un paramètre empirique marquant l'éloignement de la distribution par rapport à un pic de Dirac, aucune variation de ce paramètre en fonction de la température n'est utilisée. C'est donc finalement un modèle à 5 paramètres.

1.8. EVOLUTIONS THERMIQUES LORS DES PHENOMENES D'ADSORPTION

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [9], qui peut être soit exothermique, et c'est le cas le plus fréquent, soit endothermique et c'est le cas de certains processus relativement rares.

Les fonctions thermodynamiques qui interviennent sont l'enthalpie d'adsorption ou la chaleur d'adsorption et l'entropie d'adsorption.

1.8.1. Définition de la chaleur d'adsorption [9]

Deux types de chaleurs doivent être considérées, la chaleur *totale* ou *intégrale* et la chaleur *différentielle*. La chaleur totale d'adsorption est celle qui est développée par l'adsorption d'une quantité de l'adsorbat. La chaleur différentielle d'adsorption est la quantité de chaleur libérée ou adsorbée par l'adsorption à température constante d'une mole d'adsorbat par une quantité d'adsorbant ayant déjà fixé une quantité donnée d'adsorbat.

Les chaleurs intégrale et différentielle se confondent aux faibles valeurs de θ , on les mesure par les méthodes calorimétriques classiques. La chaleur différentielle s'obtient également par les isothermes d'adsorption. En effet, d'après l'équation de Clapeyron⁵ pour un équilibre liquide - vapeur à température T , on obtient la formule bien connue :

$$\left| \frac{\partial \ln P}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \right. \quad (35)$$

où :

P représente la tension de vapeur ;

ΔH_{vap} est la chaleur latente de vaporisation.

Si le processus d'adsorption est réversible (*figure 5*), il devient comparable à la condensation d'une vapeur, surtout en physisorption.

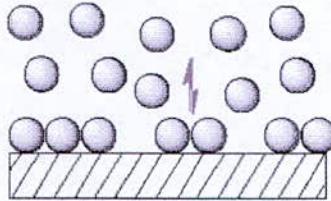


Figure 5. Adsorption d'un gaz sur une surface métallique [24].

Cet équilibre est assujéti à une équation analogue à la précédente :

$$\left| \frac{\partial \ln P}{\partial T} = -\frac{\Delta H_d}{RT^2} \right. \quad (36)$$

où ΔH_d représente la chaleur molaire de désorption, quantité égale à la chaleur différentielle d'adsorption changée de signe, en admettant que ΔH_{diff} est constante, l'intégration entre les limites de température T_1 et T_2 donne :

$$\left| \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{diff}}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \right. \quad (37)$$

où P_1 et P_2 représentent les pressions nécessaires pour produire la même adsorption θ , de gaz aux températures T_1 et T_2 respectivement. Pour obtenir des résultats acceptables, la différence de température, ne doit pas excéder 10 °C, autrement la chaleur d'adsorption évoluerait avec la température, comme nous le verrons par la suite.

⁵ Clapeyron (Émile), physicien français (Paris 1799 - id. 1864). Un des fondateurs de la thermodynamique, il sauva de l'oubli la brochure de Carnot sur la «puissance motrice du feu».

I.9. SURFACE SPECIFIQUE

L'adsorption physique a pour application principale la détermination des aires superficielles des solides finement divisés et des solides poreux. L'aire spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse, elle est exprimée en m^2/g [9].

Nous définissons la capacité de la monocouche V_m d'un solide par rapport à un fluide comme étant la quantité du fluide qui serait nécessaire pour couvrir le solide d'une couche monomoléculaire complète à l'adsorption (figure 6), lorsque la quantité V_m est adsorbée, cela signifie qu'il y a assez de molécules adsorbées serrées les une contre les autres pour saturer totalement la surface du solide [31].

La capacité de la monocouche V_m est exprimée le plus souvent en cm^3 d'adsorbat par gramme de solide, ce volume étant ramené dans les conditions normales de pression et de température (cm^3 à T.P.N) [31, 32].

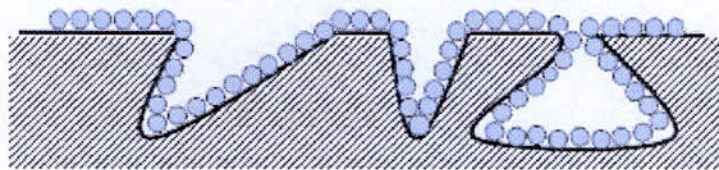


Figure 6. Recouvrement d'un solide par une couche monomoléculaire.

Désignons par q_m le nombre de molécules d'adsorbat adsorbées par gramme de solide pour former une monocouche complète et par σ_m la surface occupée par une molécule d'adsorbat en Å^2 .

$$S = \Sigma(m^2/g) = q_m \cdot \sigma_m \cdot 10^{-20} \quad (38)$$

q_m est relié à V_m par :

$$q_m = \frac{V_m}{22400} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 0,269 \cdot V_m \cdot 10^{20} \quad (39)$$

d'où :

$$S = \Sigma(m^2/g) = 0,269 \cdot V_m (cm^3/g \text{ à T.P.N}) \cdot \sigma_m (\text{Å}^2) \quad (40)$$

Remarque 1 :

Si nous connaissons la quantité adsorbée x_m masse d'adsorbat nécessaire pour avoir une monocouche, la surface spécifique s'écrit [33]:

$$S = \frac{x_m}{M} \cdot N \cdot \sigma_m \quad (41)$$

où :

M masse moléculaire de l'adsorbat ;

N nombre d'Avogadro ;

σ_m l'aire moléculaire ;

S aura la même unité que celle de σ_m .

$$S = \Sigma(m^2/g) = \frac{x_m}{M} \cdot N \cdot \sigma_m \cdot 10^{-20} \quad (42)$$

Remarque 2 :

Il est à signaler, que la plupart des isothermes de type I résultent de phénomènes de chimisorption, c'est-à-dire en fait que les molécules de l'adsorption ne se fixent que sur certains sites en laissant libre le reste de la surface ; elles ne sont pas utilisées pour la détermination des aires spécifiques sauf dans certains cas exceptionnels, l'équation de Langmuir est alors utilisée pour déterminer V_m [9].

1.10.1. Détermination de l'aire moléculaire σ_m

Pour appliquer les méthodes d'adsorption et déterminer la surface spécifique d'un solide, il est important de connaître l'aire de la molécule σ_m .

Nous supposons pour simplifier que les molécules sont sphériques, cette supposition n'est pas tout à fait rigoureuse, de plus nous supposons que les molécules adsorbées présentent à la surface un arrangement *hexagonal compact*. Les calculs de cette aire donnent [9]:

$$\sigma_m = 2\sqrt{3} \cdot 10^{16} \left[\frac{M}{4\sqrt{2} \cdot N \cdot \rho_L} \right]^{2/3} \quad (\text{en } \text{Å}^2) \quad (43)$$

M masse moléculaire d'adsorbat ;

N nombre d'Avogadro ;

ρ_L densité du produit adsorbé à l'état liquide.

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [34].

Deuxième chapitre : transfert de matière dans un solide

II.1. TRANSFERT DE MATIERE DANS UN SOLIDE

II.1.1. Diffusion moléculaire

II.1.2. Diffusion de KNUDSEN

II.1.3. Diffusion de surface

II.1.4. Effet de poiseuille

II.1. TRANSFERT DE MATIERE DANS UN SOLIDE

On entend par transfert de masse dans un solide poreux, le transfert d'un constituant i (ou de plusieurs) dans les pores du solide. Il a revêtu une certaine importance dans les procédés chimiques et biologiques [35], c'est par exemple [36] :

- l'extraction de graisses ou huiles de graines ;
- l'extraction des métaux des minerais ;
- le séchage de solide ;
- la catalyse en phase gazeuse ;
- les réactions hétérogènes fluide – solide ;
- les séparations par membranes ;
- la diffusion à travers des emballages en polymères... etc.

Le transfert de matière entre la phase fluide et la phase adsorbée suit plusieurs étapes, examinons d'abord ce qui se passe au niveau de chaque grain :

La *figure 7* représente la coupe schématique dans un grain de solide poreux réalisant l'opération d'adsorption de la molécule A. nous allons considérer le trajet d'une molécule de A du sein de l'écoulement jusqu'à un site d'adsorption. La molécule doit d'abord atteindre le niveau de la surface extérieure du grain. Pour ce faire, elle rencontre une certaine résistance que l'on admet généralement concentrée dans un film mince, film limite ou couche limite, stagnant, laminaire et adjacent à la paroi du grain, à travers lequel le transport de matière s'effectue par diffusion ordinaire. Le sein de l'écoulement est supposé parfaitement mélangé au niveau du grain (écoulement turbulent). On appellera ce transfert à travers le film limite : *transfert extragranulaire de matière* [37].

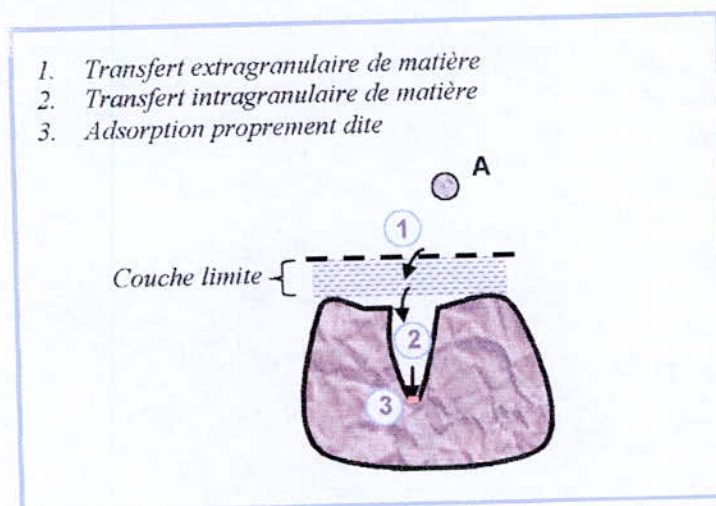


Figure 7. Étapes de transfert de matière dans un solide poreux.

Quand la molécule de A arrive au niveau de la surface extérieure du grain, elle diffuse à travers un pore jusqu'à réaliser un choc actif avec la paroi du solide. Ce transfert dans la structure poreuse sera appelé, *transfert intragranulaire de matière* et le choc actif avec la paroi constitue ce qu'on appelle *l'adsorption* [37].

Le mécanisme de diffusion interne (*transfert intragranulaire de matière*) est lui-même la résultante de plusieurs phénomènes de migration qui peuvent être identifiés de façon distincte [12] :

- diffusion moléculaire ;
- diffusion de Knudsen ;
- diffusion de surface ;
- écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges...

Le transfert d'un constituant au sein des pores d'un grain solide poreux peut se faire selon quatre mécanismes cités ci-dessus dont l'importance respective dépend des dimensions des pores comparées au libre parcours moyen λ des diverses molécules dans le milieu réactionnel.

Le libre parcours moyen peut être calculé par la relation suivante :

$$\left| \lambda (\text{en mètre}) = \frac{3,2\mu}{P} \left[\frac{R \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot M} \right]^{1/2} \right. \quad (44)$$

où :

M est la masse moléculaire (g/mol) ;

P est la pression statique de la phase fluide (Pa) ;

T est la température thermodynamique (K) ;

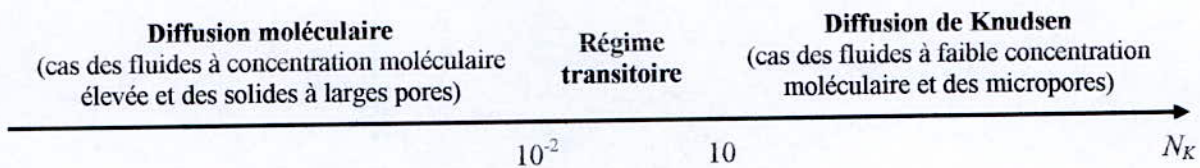
μ est la viscosité du soluté (Pa.s) ;

R est la constante molaire des gaz.

A la pression atmosphérique, pour de l'air à 25 °C, λ est de l'ordre de 7×10^{-8} m.

Pour définir les différents régimes de diffusion, on introduit le nombre de Knudsen N_K qui compare le libre parcours moyen des molécules au diamètre moyen des pores :

$$\left| N_K = \frac{\lambda}{d_p} \right. \quad (45)$$



La diffusion dans un gaz résulte en partie des collisions moléculaires, collisions moléculaires entre elles (diffusion moléculaire), collisions avec les parois des pores (diffusion de Knudsen).

II.1.1. Diffusion moléculaire

Lorsque le libre parcours moyen est petit devant les dimensions des pores, le déplacement diffusionnel du constituant dans une phase fluide immobile ou mobile sans remous turbulent et à concentration totale constante obéit à la loi de Fick [38] :

$$\left| \varphi = -D_m \frac{\partial C}{\partial z} \right. \quad (46)$$

avec :

φ la densité de flux du constituant dans la direction z quelconque ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) ;

D_m diffusivité (ou coefficient de diffusion) du constituant dans le mélange ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;

C concentration molaire du constituant dans le mélange, au point considéré ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

Dans le cas d'une phase fluide gazeuse la théorie cinétique permet d'évaluer la diffusivité d'un constituant dans un mélange binaire, cette dernière se calcule aisément pour les gaz par la corrélation de Chapman-Enskog [38] :

$$\left| D_m = 0,0018583 \cdot \frac{T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \right. \quad (47)$$

avec :

D_m diffusivité moléculaire (cm^2/s) ;

T température (K) ;

M_A et M_B masses moléculaires (g/mol) ;

P pression totale (atm) ;

σ_{AB} diamètre de collision (Å) ;

Ω_{AB} intégrale de collision (sans dimension).

Pour trouver les différents paramètres, on se référera à l'ouvrage de Bird, Stewart et Lightfoot (1960). Dans le cas des liquides, la corrélation (49) de Wilk-Chang (1955) peut être utilisée [38].

$$\left| D_m = 7,4 \times 10^{-8} \cdot \frac{T \sqrt{\Phi_B \cdot M_B}}{\mu_B \cdot V_A^{0,6}} \text{ cm}^2/\text{s} \right. \quad (48)$$

où :

M_B est la masse moléculaire du solvant ;

T est la température thermodynamique (K) ;

μ_B est la viscosité du solvant, cP ;

V_A représente le volume molaire du soluté à sa température d'ébullition, $\text{cm}^3/\text{g mol}$;

Φ_B est un facteur d'association.

II.1.2. Diffusion de KNUDSEN

Lorsque la pression statique est faible ou que la dimension des pores est petite, le libre parcours moyen devient alors supérieur aux dimensions géométriques des pores et les chocs entre les molécules de la phase gazeuse deviennent alors négligeables devant les chocs des molécules contre les parois des pores. Dans ce cas, la résistance au transfert est due au fait que la direction de réémission d'une molécule de la surface après un choc n'a aucune relation avec sa direction incidente [39].

L'expérience montre cependant que la densité de flux du constituant transféré dans la direction z est encore proportionnelle au gradient de la concentration du constituant, soit [40]:

$$\left| \varphi = -D_K \frac{\partial C}{\partial z} \right. \quad (49)$$

D_K est la diffusivité de Knudsen du constituant transféré (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

La théorie cinétique des gaz permet d'évaluer la diffusivité de Knudsen dans un pore cylindrique de diamètre $2r$, soit :

$$\left| D_K = \frac{2 \cdot r}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \right. \quad (50)$$

où :

R est la constante molaire des gaz ;

M est la masse molaire du constituant.

La diffusivité de Knudsen est indépendante de la pression et de la composition de la phase gazeuse. Aussi, chaque constituant présent dans le mélange migre par diffusion dans les pores de manière indépendante [12].

Le rayon moyen des pores est une grandeur qui peut s'exprimer à partir de valeurs expérimentales : (S surface spécifique du solide (m^2/kg), ρ_s masse volumique du solide (kg/m^3 et la porosité du vide ε). En effet, pour un pore cylindrique, nous avons [38] :

$$\left| r_p = 2 \cdot \frac{V_p}{A_p} = \frac{2 \cdot \pi \cdot r_p^2 \cdot L}{2 \cdot \pi \cdot r_p \cdot L} = 2 \cdot \frac{\varepsilon}{S \cdot \rho_s} \right. \quad (51)$$

Il s'ensuit :

$$\left| D_K = 1,94 \times 10^2 \frac{\varepsilon}{S \cdot \rho_s} \cdot \sqrt{\frac{T}{M_i}} \right. \quad (52)$$

Remarque : lorsque la dimension géométrique des pores n'est ni trop grande ni trop petite devant le libre parcours moyen, les deux types de transfert diffusionnel peuvent être présente et avoir une importance semblable.

Dans le cas d'un mélange binaire A + B, Evans et coll. & Scott et all. [39] ont montré que la densité de flux du composant A en présence des deux types d'écoulement diffusionnel est donné par la relation suivante :

$$\left| \varphi_A = -D^* \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{-\frac{\partial C_A}{\partial z}}{\frac{1 - \alpha y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}}} \right. \quad (53)$$

avec :

$$\left| \alpha = 1 + \varphi_B / \varphi_A \right. \quad (54)$$

φ_A et φ_B représentent les densités de flux des composants A et B par rapport à un repère fixe.

y_A est la fraction molaire du composant A dans le mélange ;

C_A représente la concentration molaire du constituant A ;

D_{AB} est la diffusivité de Fick du composant A dans le mélange binaire A + B ;

D_{KA} diffusivité de Knudsen du composant A ;

D^* est la diffusivité représentative de l'association des deux transferts diffusionnels.

Dans le cas particulier où la vitesse barycentrique molaire est nulle (concentration molaire totale constante, soit $\rho_A = -\rho_B$), la relation (54) se réduit à :

$$\left| \Phi_A = -D^* \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{-\frac{\partial C_A}{\partial z}}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}}} \right. \quad (55)$$

$$\text{d'où : } \left| \frac{1}{D^*} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \right. \quad (56)$$

Ce résultat a été obtenu pour la première fois par Pollard et Present [39].

II.1.3. Diffusion de surface

Par suite du gradient de concentration dans la phase gazeuse, il apparaît un gradient de concentration pour les constituants adsorbés sur les parois des pores, cette diffusion dans la couche adsorbée connue sous le nom de diffusion de surface. Dans les cas où la couche adsorbée est importante (Costa et all., 1985), ce phénomène peut représenter 80% des phénomènes diffusionnels. Ce phénomène est d'autant plus important que l'adsorption est forte, et en particulier lorsque les diamètres de pores sont petits, c'est-à-dire lorsque la diffusion de Knudsen s'applique. Cette diffusivité dépend bien entendu de la quantité adsorbée et correspond aux sauts des molécules adsorbées de site en site. Ce phénomène est activé par la température et suit une loi d'Arrhénius classique [12].

II.1.4. Effet de Poiseuille [12]

L'effet de Poiseuille est souvent négligeable dans les adsorbants, car il intervient seulement lorsqu'il existe une différence de pression significative à travers un grain. En effet, si l'existe un gradient de pression totale à travers la particule, alors il peut y avoir une contribution directe d'un flux convectif forcé à travers les macropores.

Cet effet est généralement négligeable dans les colonnes remplies, car la perte de charge sur une particule individuelle est très faible. La diffusivité équivalente s'écrit dans ce cas de la façon suivante :

$$\left| D = \frac{P \cdot r_p^2}{8 \cdot \mu} \right. \quad (57)$$

où :

r_p représente le rayon moyen des pores (m) ;

μ est la viscosité du fluide (Pa.s).

Troisième chapitre : biomasse mycélienne

III.1. INTRODUCTION

III.2. STRUCTURE CHIMIQUE DE LA PAROI CELLULAIRE DE LA BIOMASSE

III.2.1. Peptidoglycane

III.2.2. Acide téichoïque

III.1. INTRODUCTION

La biomasse sélectionnée est de type *Streptomyces Rimosus*, c'est une bactérie mycélienne Gram positif du groupe des actinomycètes de l'ordre des actinomycétales, de la famille des streptomycétacètes et du genre *Streptomyces*. Ce genre est communément rencontré dans la nature et en particulier dans le sol. Il possède la particularité d'avoir une organisation qui se rapproche de plus de celle des champignons, de même que l'aspect morphologique de leurs colonies. Ils forment un vrai mycélium dont le développement est à la fois souterrain et aérien [41].

Leur intérêt n'a fait que grandir depuis que Waksman en 1947 a montré qu'une espèce de (*Streptomyces griseus*) synthétisait le premier antibiotique actif contre le bacille de Koch (*Streptomycine*). [42].

En 1950, des chercheurs [43] a découvert que les *Streptomyces Rimosus* produisent l'oxytétracycline qui est un bactériostatique vis-à-vis de nombreuses bactéries Gram positifs et qui agit sur la synthèse des protéines. Le procédé d'extraction de l'oxytétracycline base s'effectue à partir d'un bouillon fermenté où la formation d'un bon nombre de sous produit.

Dans notre étude, nous avons sélectionné cette biomasse afin de tester ces capacités d'adsorption vis-à-vis du phénol pour les raisons suivantes :

- la biomasse a une morphologie filamenteuse, ce qui facilite la formation de floc ainsi que leur séparation de la phase aqueuse ;
- la biomasse peut être régénérée ce qui permet sa réutilisation ;
- la paroi cellulaire rigide de ces bactéries Gram positif et contient de nombreux radicaux négatifs qui servent de sites actifs ;
- la disponibilité de cette biomasse.

III.2. STRUCTURE CHIMIQUE DE LA PAROI CELLULAIRE DE LA BIOMASSE

La paroi cellulaire est un élément rigide présent chez presque toutes les bactéries, à qui elle donne la forme et confère une protection mécanique. Une de ses fonctions principales est de contenir la forte pression osmotique intérieure. Elle est le siège des phénomènes de biosorption [44].

La structure de la paroi des Gram négatifs diffère de celle des Gram positifs. La partie commune aux parois de toutes les bactéries est le **peptidoglycane** ou **muréine** [45] : c'est une structure rigide, disposée en réseau, composée de sucres aminés et de différents acides aminés.

Concernant notre biomasse sélectionnée à savoir biomasse mycélienne de *Streptomyces Rimosus*, sa paroi cellulaire est plus simple (*figure 8*), il n'y a pas de membrane externe. On trouve cependant, des acides téichoïques qui pourraient avoir une fonction de régulation dans la synthèse de la paroi (autolysines) et qui pourraient aussi être liés à des mécanismes de pathogénicité. Ils représentent 50% du poids de la paroi structurée. Les acides téichoïques sont en général des polymères de molécules de glycérol ou de ribitol jointes par des groupes phosphates. Ils sont chargés négativement [46]. On note ici que l'adsorption se fait sur la paroi (*figure 8*).

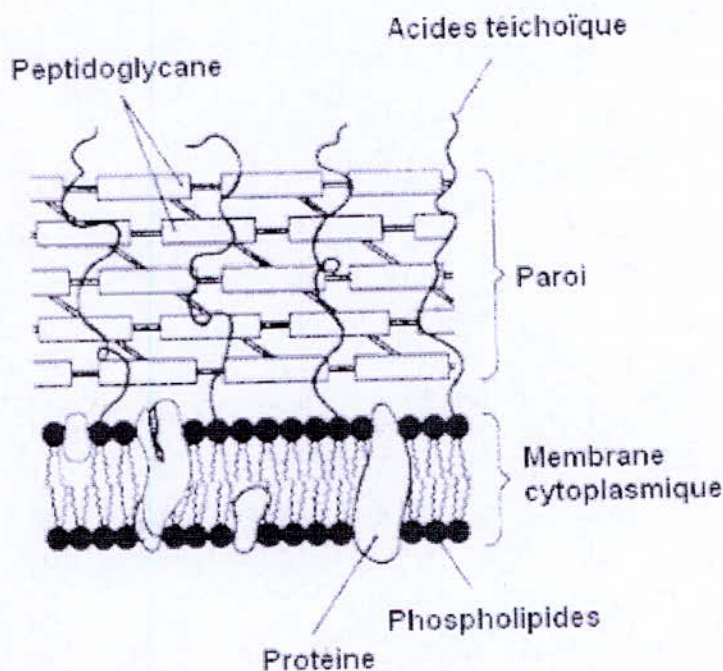


Figure 8. Structure de la paroi cellulaire chez les Gram positifs [46].

III.2.1. Peptidoglycane

Le peptidoglycane ou muréine est constitué de chaînes polysaccharidiques linéaires où l'acétylglucosamine s'alterne à son ester lactyl, l'acide muramique. Le carboxyle de ce dernier est lié par un lien peptidique au térapeptide L-alanine-D-glutamine-mésodiaminopimélate (mDAP)-D-alanine. La formation d'un lien peptidique entre le $-NH_2$ en ϵ du mDAP et le $-COOH$ terminal de la D-alanine crée un réseau tridimensionnel conférant à la muréine la résistance qui lui est propre (*figure 9*) [46].

Le mDAP est un composant diagnostique pour les organismes CMN (peptidoglycane de type IV) : dans les streptomycètes, par exemple, on retrouve L-DAP (type I).

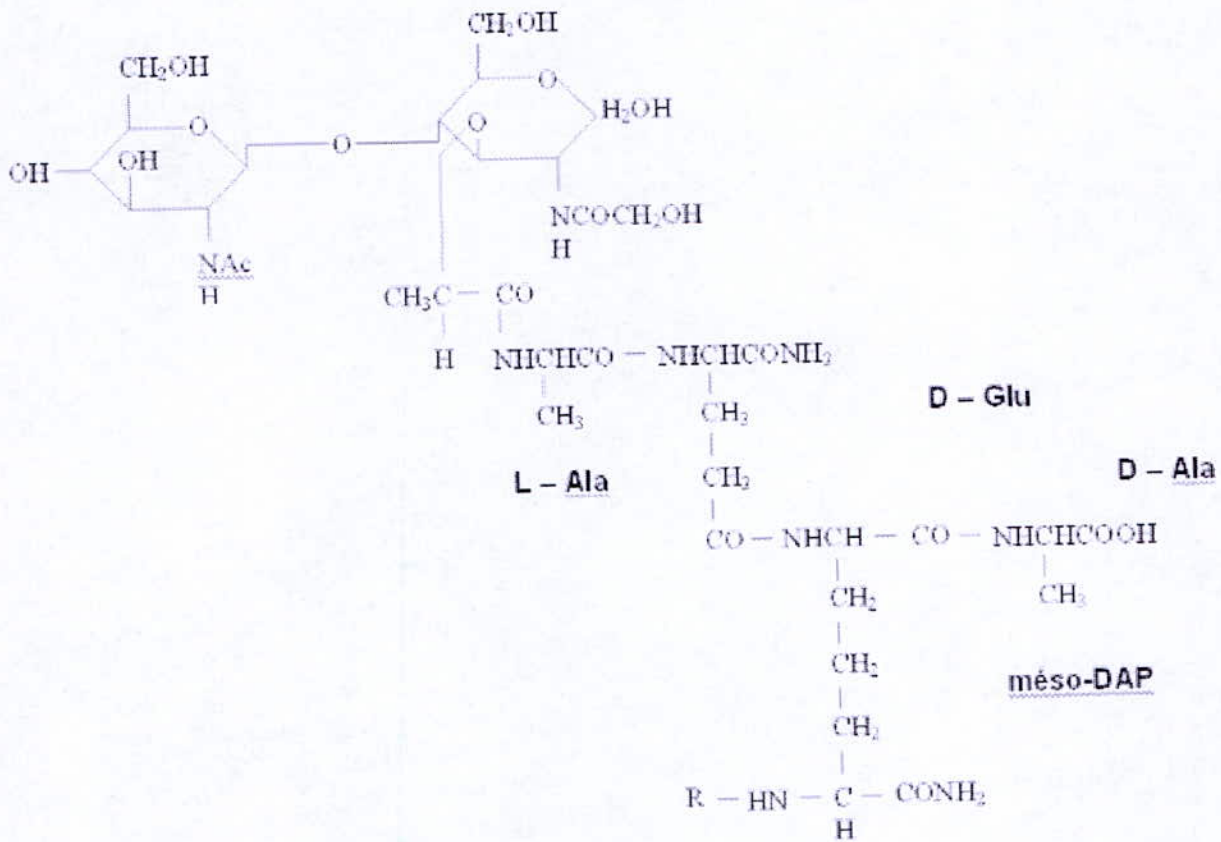


Figure 9. Structure chimique de peptidoglycane [46].

Le lipopolysaccharide périphérique des mycobactéries est constitué d'arabinogalactane-mycolate. Il s'agit de chaînes d'arabinofuranose et de galactopyranose porteuses de ramifications latérales d'arabinofuranose, dont les extrémités sont estérifiées par les acides mycoliques. Les deux monosaccharides susmentionnés sont donc des composants diagnostiques de la paroi mycobactérienne (de type A) [46].

III.2.2. Acide téichoïque

L'acide téichoïque de *Streptomyces Rimosus* est de type I, il est constitué d'une chaîne de poly(glycérol phosphate) (figure 10). Des groupements O-acétyl sont portés par cette chaîne avec un apport de 3 à 6 groupements par 10 monomères. La propriété des acides téichoïques qui peut être déterminante pour leur fonction est leur nature ionique. Le rôle physiologique des ces polymères a été associé à l'échange d'ions dans la cellule [46].

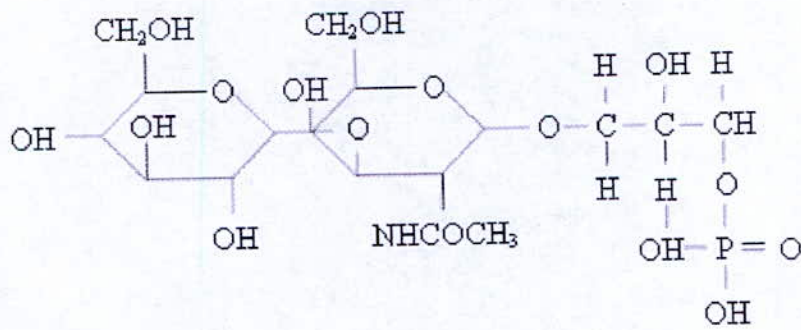


Figure 10. Structure chimique du glycérol phosphate.

Les groupements O-acétyl ne contribuent pas à la propriété ionique des acides téichoïques puisqu'ils sont neutres lorsqu'ils sont liés aux polymères [45].

Partie expérimentale

I.1. PREPARATION DE LA BIOMASSE MYCELIENNE [47]

Afin de mesurer la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de la biomasse mycélienne, et la définition des fréquences statistiques des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié, nous avons procédé à une analyse granulométrique de biomasse mycélienne.

Pour cela, nous avons dû faire subir, à la biomasse mycélienne, les traitements suivants :

a. *L'activation thermique du mycélium :*

La biomasse mycélienne a subi une déshydratation jusqu'au poids constant à l'étuve sous une température allant jusqu'à 110 °C. Cette opération nous permet d'éliminer l'eau de mouillage.

b. *Le concassage :*

Par le concassage, on cherche à obtenir des particules limitées à une dimension déterminée, supérieure toutefois à 01 mm. L'opération s'accompagne néanmoins de la production de fines particules de taille inférieure. La biomasse mycélienne a été concassée en utilisant un mortier, afin de réduire la taille de l'adsorbant.

c. *Le broyage :*

Le broyage est une opération de fragmentation mécanique par choc ou pression d'une masse solide. L'opération a été exécutée dans un broyeur propre utilisant des boules en céramiques.

d. *Le tamisage :*

Après le broyage de la biomasse mycélienne dans un broyeur en céramique, nous sommes passés à l'opération du "tamisage" qui a été effectuée à la machine (tamiseuse) selon la norme *NF X11-501*.

Cette méthode permet la séparation des particules en tenant compte de leur grosseur. Ceci consiste à répartir une masse bien déterminée (1 Kg) de grains de biomasse mycélienne en une série de classes dimensionnelles de plus en plus petites, par passage à travers des orifices de plus en plus étroits. Les grains de deux (2) dimensions sont inférieurs aux dimensions des ouvertures du tamis que traversent ces derniers au moment des vibrations ; alors que les grains plus gros ne traversent pas les ouvertures.

La quantité à tamiser dépend de la taille des grains et de la surface des tamis. Nous avons fixé la durée du tamisage à 18 minutes tout en utilisant sept (7) tamis. Les refus successifs et l'ultime tamisât sont pesés, l'analyse fournit donc, le poids et non le nombre de grains de chaque classe dimensionnelle. Les différentes fractions ont été retenues.

Les résultats du tamisage sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1. Résultats du tamisage.

Classe (μm)	Masse (g)	Fraction %
$d > 1000$	126,8	12,68
$850 < d < 1000$	100,9	10,09
$710 < d < 850$	160,1	16,01
$500 < d < 710$	190,7	19,07
$400 < d < 500$	105,9	10,59
$210 < d < 400$	75,5	7,55
$150 < d < 210$	27,6	2,76
$150 < d$	200,9	20,09

Les résultats du tamisage peuvent se schématisés par des histogrammes représentés sur la figure suivante (figure 11) :

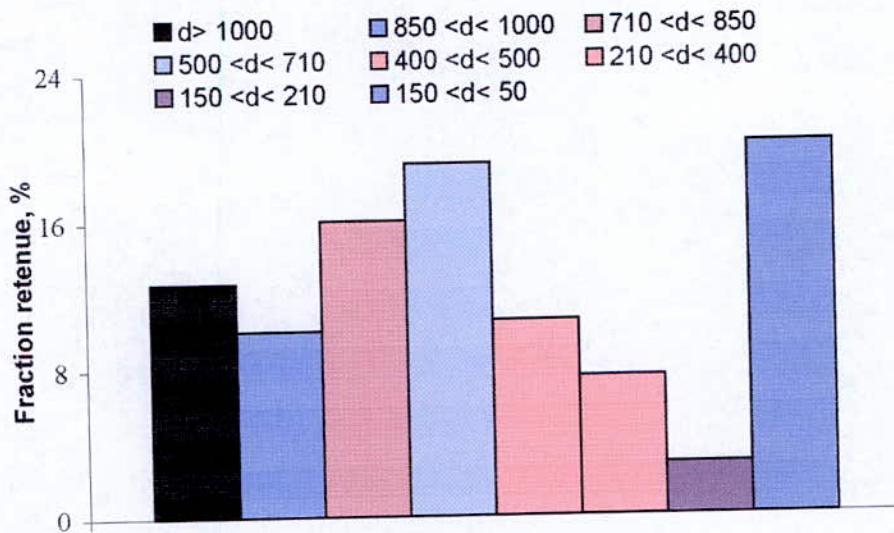


Figure 11. Représentation des résultats du tamisage par des histogrammes.

Nous pouvons calculer le pourcentage des pertes en utilisant la formule suivante :

$$\%Pertes = \frac{M - m}{M} \cdot 100 \Rightarrow \%Pertes = \frac{1000 - 988,4}{1000} \cdot 100 = 1,116\%$$

Tel que :

M : masse initiale de la charge ;

m : somme des masses récoltées sur chaque tamis $m = \sum m_i$.

I.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET MORPHOLOGIQUE DE LA BIOMASSE MYCELIENNE

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption statique du phénol, nous avons jugé nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant pour une classe de granulométrie caractérisée par un diamètre moyen de 100 μm .

I.2.1. Caractérisation physico-chimique

I.2.1.1. Taux d'humidité

C'est le rapport exprimé en %, du poids de l'eau contenue dans un matériau, au poids du solide sec. Ce dernier a été mesuré en utilisant un appareil appelé le *Karl Fisher*, celui-ci nous permet de lire directement le taux d'humidité.

I.2.1.2. Densité réelle

La densité réelle est déterminée en mettant la biomasse mycélienne dans une étuve à 110 °C pour la déshydrater. Une certaine quantité de la substance à analyser m_0 est mise dans un pycnomètre taré qui va être rempli de méthanol et ensuite pesé. La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol $\rho_m = 0,792 \text{ g/cm}^3$, permet d'accéder au poids de l'adsorbant et connaissant le volume du pycnomètre, la densité d_r est déduite à partir de la relation suivante :

$$d_r = \frac{m_0 \rho_m}{(m_2 - m_1) \rho} \quad (58)$$

avec :

m_1 poids du méthanol à ajouter à m_0 pour remplir le pycnomètre (en g) ;

m_2 poids du méthanol remplissant le pycnomètre (en g) ;

ρ masse volumique de l'eau $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$.

I.2.1.3. Densité apparente

L'essai de la densité apparente est destiné à déterminer, dans des conditions définies, la masse volumique apparente du solide (voir annexe 1).

1.2.1.4. Porosité externe

La porosité est définie comme étant le rapport du volume des vides au volume total du matériau. Pour la mesure de la porosité ε_e , nous avons rempli une éprouvette de 10 ml avec de la substance à examiner jusqu'à un volume V_2 correspondant à une masse m_1 , puis nous avons ajouté du méthanol jusqu'à un volume V_T correspondant à une masse m_2 . La porosité se calcul de la manière suivante :

$$\left| \varepsilon = \frac{V_1}{V_T} = \frac{m_2 - m_1 - \rho_m V_2}{V_T} \right. \quad (60)$$

avec :

V_1 volume du vide en cm^3 ;

V_2 volume du solide en cm^3 ;

V_T volume total en cm^3 ;

ρ_m masse volumique du méthanol en g/cm^3 .

1.2.1.5. Porosité interne

La détermination de la porosité interne a été effectuée à l'aide d'un porosimètre au mercure à l'université Houari Boumedienne (USTHB).

1.2.1.5. Volume poreux total

Le volume poreux total $V.P.T$ est déterminé à partir de la densité apparente d_{app} et de la densité réelle d_r du solide par la relation :

$$\left| V.P.T = \left(\frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_r} \right) \cdot \frac{1}{\rho} \right. \quad (61)$$

1.2.1.6. Porosité totale

La porosité totale χ est égale au rapport du volume poreux total au volume externe.

$$\chi = \frac{V.P.T}{\frac{1}{d_{app}}} = 1 - \frac{d_{app}}{d_r} \quad (62)$$

1.2.1.7. Potentiel zêta

Le potentiel zêta permet de déduire la valeur qui exprime la charge effective à la surface des particules dispersées. Il représente le potentiel nécessaire pour franchir la couche limite entourant la particule.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3 ci-dessous :

Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques de la biomasse mycélienne.

Paramètre à déterminer	Résultat
Taux d'humidité h (%)	6,96
Densité réelle (d_r)	1,305
Densité apparente (d_{app})	0,62
Porosité interne (ϵ)	0,21
Porosité externe (ϵ_e)	0,77
Volume poreux total $V.P.T$ (cm^3/g)	0,84
Porosité totale χ	0,52
Potentiel Zêta ζ (Volt) [48]	-0,072

Nous avons aussi effectué une analyse élémentaire qui consiste à établir la composition chimique globale de la biomasse mycélienne. Cette analyse permet de déterminer le pourcentage de chaque élément (carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre) entrant dans la composition de la biomasse mycélienne. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3. Pourcentage massique des éléments constituant la biomasse mycélienne de *S. Rimosus*.

Élément	%
Carbone	45,6
Hydrogène	2,7
Azote	5,8
Soufre	2,5
Oxygène (par soustraction)	43,4

1.2.2. Caractérisation Structurale

Afin de préciser plus amplement la structure de la biomasse mycélienne, nous avons eu recours à la spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (**A.T.R**) qui permet d'obtenir un spectre infrarouge de substances pures sans la matrice usuelle *KBr* et sans être gêné par l'absorbance de l'eau et de substances diverses [49]. Ces essais ont été effectués au laboratoire GP2 de l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble.

Lorsqu'une radiation infrarouge traverse une molécule, on constate pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques.

Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de ce produit.

Les spectres d'absorption obtenus pour les trois types de biomasse (*brute, lavée avec de l'eau, traitée chimiquement*) sont enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les figures suivantes illustrent les spectres trouvés.

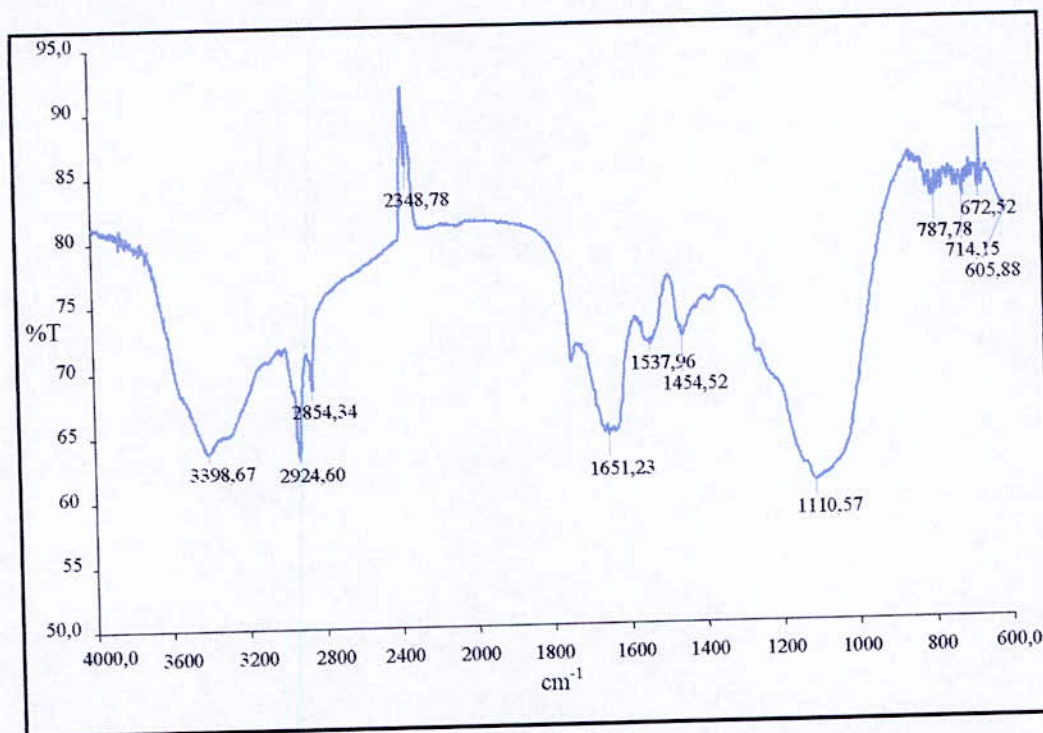


Figure 12. Spectre du rayonnement infrarouge appliqué à la biomasse mycélienne brute.

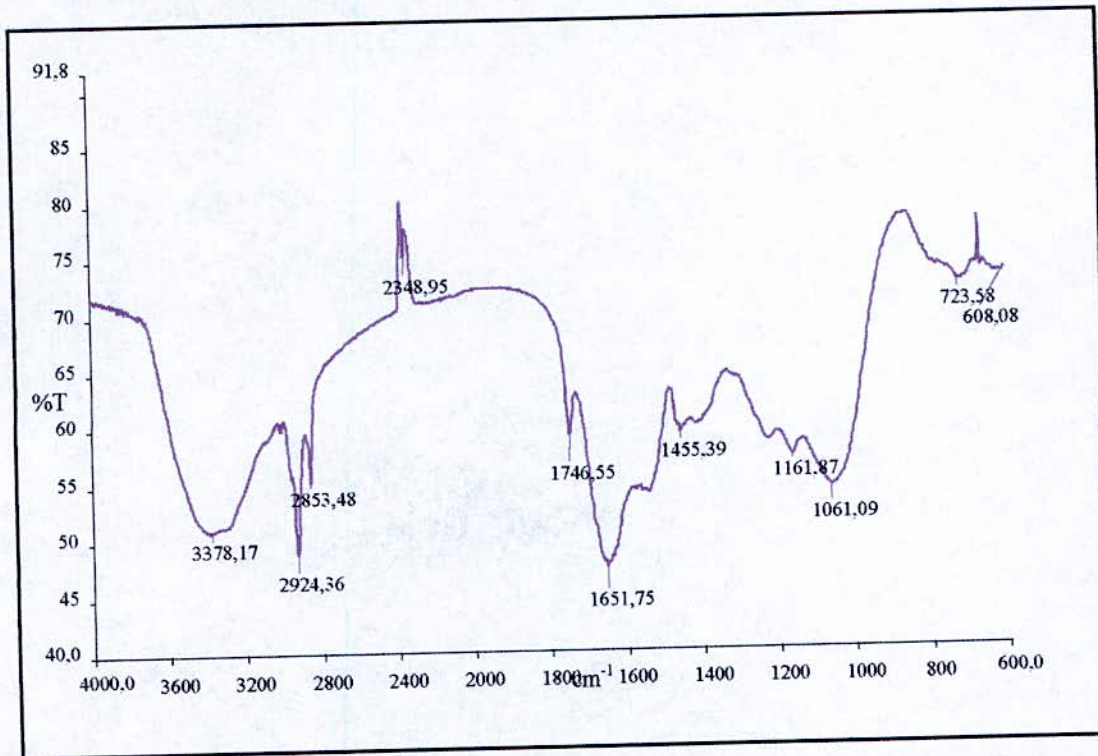


Figure 13. Spectre du rayonnement infrarouge appliqué à la biomasse mycélienne lavée avec de l'eau.

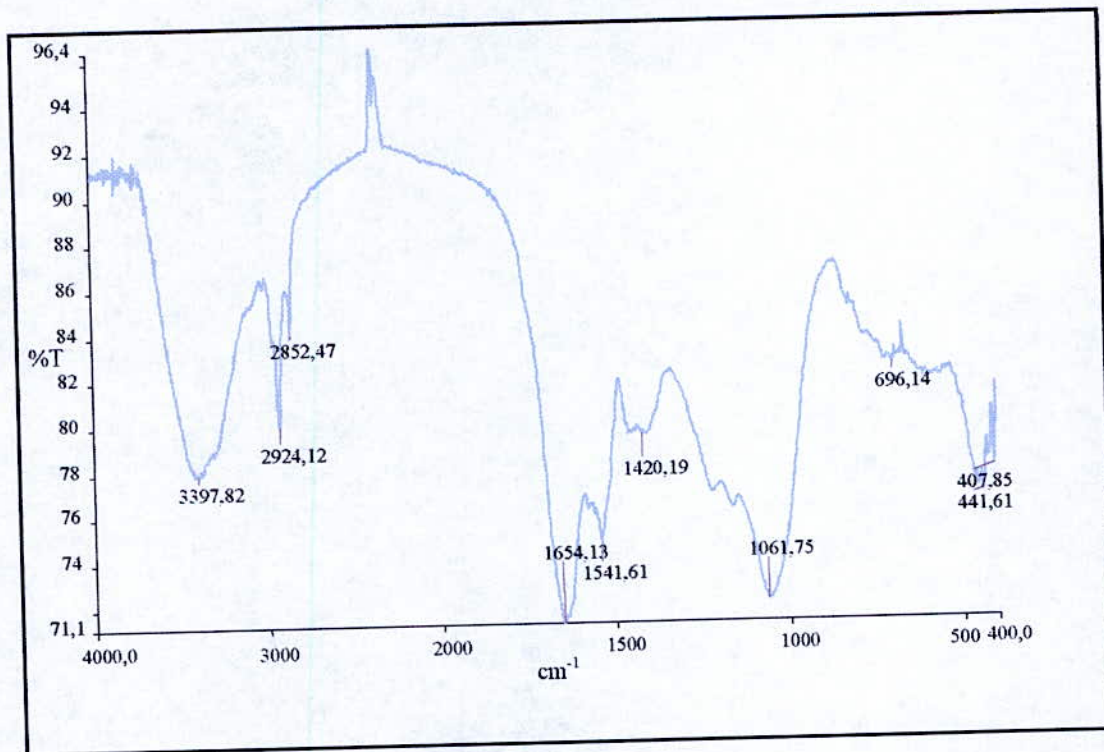


Figure 14. Spectre du rayonnement infrarouge appliqué à la biomasse mycélienne traitée chimiquement.

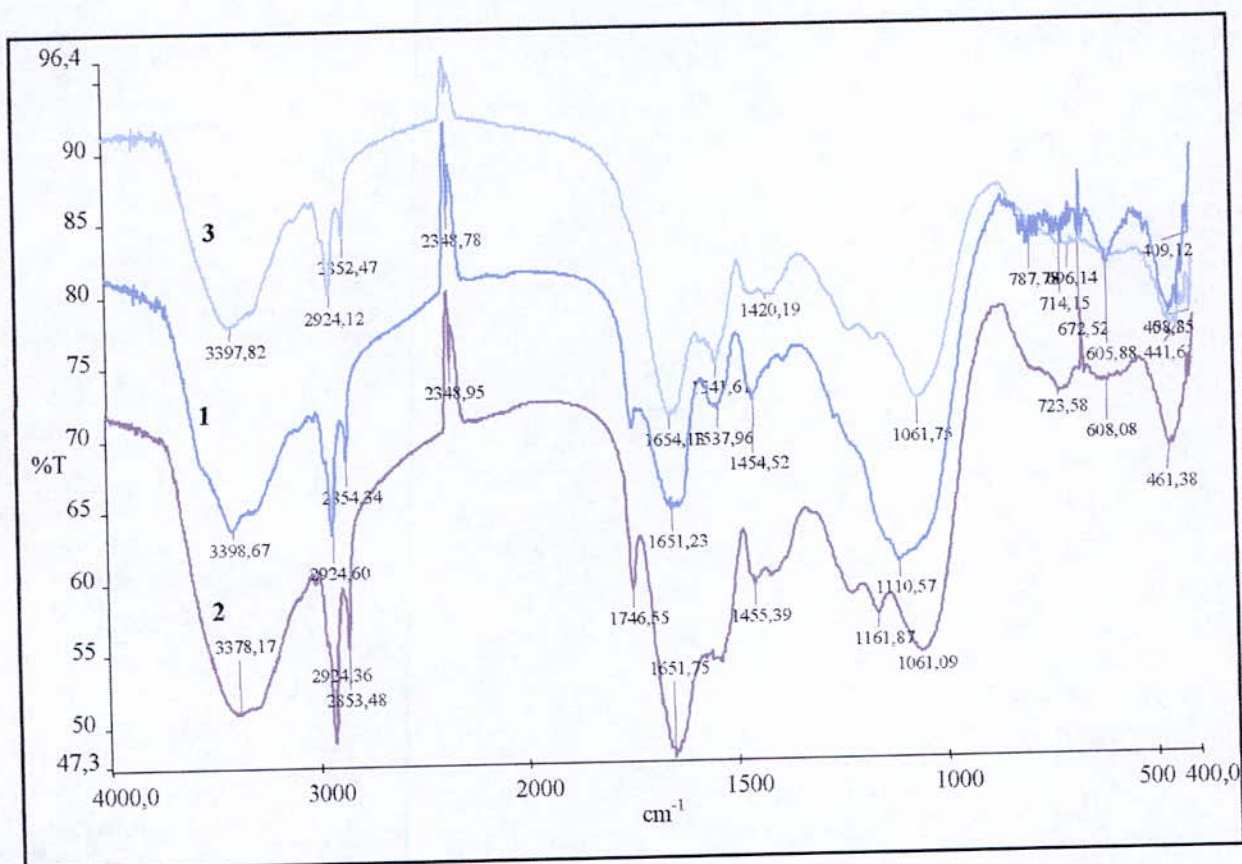


Figure 15. Superposition des spectres du rayonnement infrarouge appliqués à :

1. biomasse brute ;
2. biomasse lavée avec de l'eau ;
3. biomasse traitée chimiquement (NaOH 0,1 N).

L'analyse des spectres de la *figure 15* montre que les trois types de biomasse mettent en évidence des groupements fonctionnels spécifiques à la biomasse mycélienne de *Streptomyces Rimosus*. Ces spectres montrent aussi que le lavage avec de l'eau et le traitement chimique n'influent pas sur la structure de la biomasse. Néanmoins, ces traitements influent directement sur la capacité d'adsorption, ce que nous allons voir plus loin dans le calcul de la surface spécifique (*voir page 55*).

L'ensemble des fréquences de vibrations et leurs groupements fonctionnels correspondants sont les suivants [50, 51] :

- **GROUPEMENTS OH** : les vibrations dues aux hydroxyles **OH** se définissent dans le domaine spectral allant de 3600 à 3200 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison **O-H** sont présentées par les pics : 3398,67 - 3378,17 - 3397,82 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux biomasses : *brute*, *lavée avec de l'eau*, *traitée chimiquement*. Ces bandes sont dues aux vibrations de valence des liaisons **O-H** de constituants notamment ceux de N-acétylglucosamine et d'acide N-acétylmuramique qui composent le peptidoglycane.

Autres vibrations de valence des groupements **OH** sont dues aux acides carboxyliques que constituent les différents acides aminés et les acides téichoïques présents dans la paroi des cellules. Elles apparaissent à : 2854,34 - 2853,48 - 2852,47 (cm^{-1}) qui correspondent respectivement aux biomasses : *brute, lavée avec de l'eau, traitée chimiquement*.

- **GROUPEMENTS CH** : les vibrations de valence de la liaison **C-H** sont dues aux alcanes qui se situent dans le peptidoglycane et les acides téichoïques de la paroi cellulaire, elles se définissent dans les domaines spectraux suivants :

- vibrations de déformation de la liaison **C-H** dans le groupement **CH₃** entre 1470 et 1375 cm^{-1} ;
- vibrations de déformation de la liaison **C-H** dans le groupement **CH₂** entre 1470 et 1430 cm^{-1} ;
- vibrations de valence de la liaison **C-H** dans le groupement **CH** entre 2960 et 2850 cm^{-1} .

Sur les spectres des trois types de biomasse mycélienne, les bandes d'absorption de **CH** caractéristiques des alcanes se situent à :

- 1375,0 - 1408,4 - 1410,0 (cm^{-1}) pour les groupements **CH₃** ;
- 1454,52 - 1455,39 - 1420,19 (cm^{-1}) pour les groupements **CH₂** ;
- 2924,60 - 2924,36 - 2924,12 (cm^{-1}) pour les groupements **CH** qui correspondent respectivement aux biomasses mycéliennes : *brute, lavée avec de l'eau, traitée chimiquement*.

- **GROUPEMENTS CO** : les vibrations sont dues à la fonction amide (**NH₂-C=O**) présente au moins trois fois dans chaque unité de peptidoglycane. Elles apparaissent à : 1651,23 - 1651,75 - 1654,13 (cm^{-1}) qui correspondent respectivement aux biomasses : *brute, lavée avec de l'eau, traitée chimiquement*. Les vibrations de la double liaison des groupements **C=O** liés à une chaîne d'hydrocarbure se situent à : 1746,38 - 1746,55 (cm^{-1}) qui correspondent respectivement aux biomasses : *brute, lavée avec de l'eau*. Les vibrations de valence de la simple liaison **C-O** se manifestent par des bandes intenses à : 1110,57 - 1161,87 - 1061,75 (cm^{-1}).
- **GROUPEMENTS AMINES NH** : vers 3300 - 3500 cm^{-1} apparaissent les bandes associées aux groupements **NH** de la liaison peptidique. La présence des groupements amines dans la biomasse était prévisible à cause des acides aminés constitutifs. Nous observons que la vibration de valence des groupements amines n'apparaît pas sur les spectres. Elle doit être masquée par la large bande d'absorption des groupements **OH**.

- **GROUPEMENTS PHOSPHORES** : les vibrations de valence des groupements phosphorés oxygénés sont dues aux groupements phosphates présents dans les acides téichoïques qui sont pour les *Streptomyces Rimosus* de type poly(glycérol phosphate). Elles apparaissent à : 1110,57 - 1161,87 - 1061,75 (cm^{-1}).

I.2.3. Caractérisation morphologique

Les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées sur un appareil JEOL JMS 6100 au laboratoire de l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble (EFIG).

Les figures 16, 17 et 18 représentent respectivement des microphotographies observées au microscope électronique à balayage de biomasse mycélienne brute ($\times 5000$), biomasse lavée avec de l'eau ($\times 3500$) et biomasse traitée chimiquement ($\times 3000$).

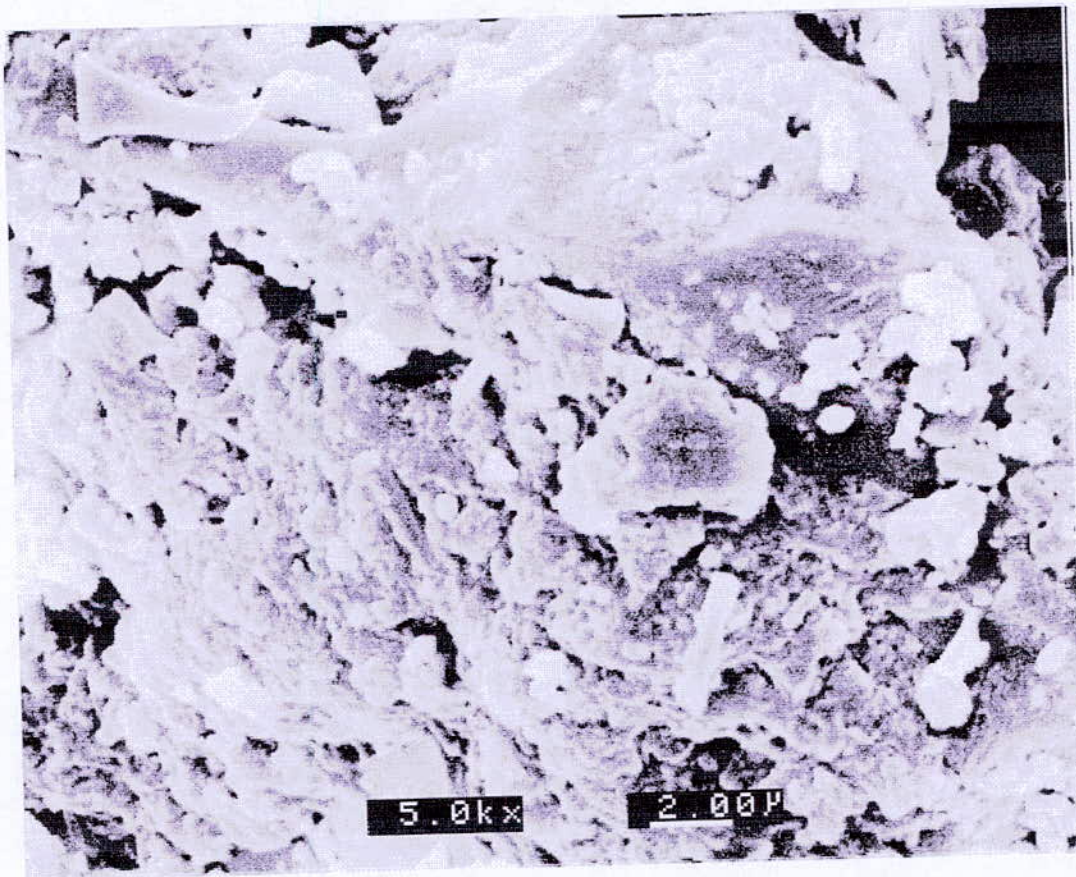


Figure 16. Biomasse mycélienne brute observée au microscope électronique à balayage ($\times 5000$).

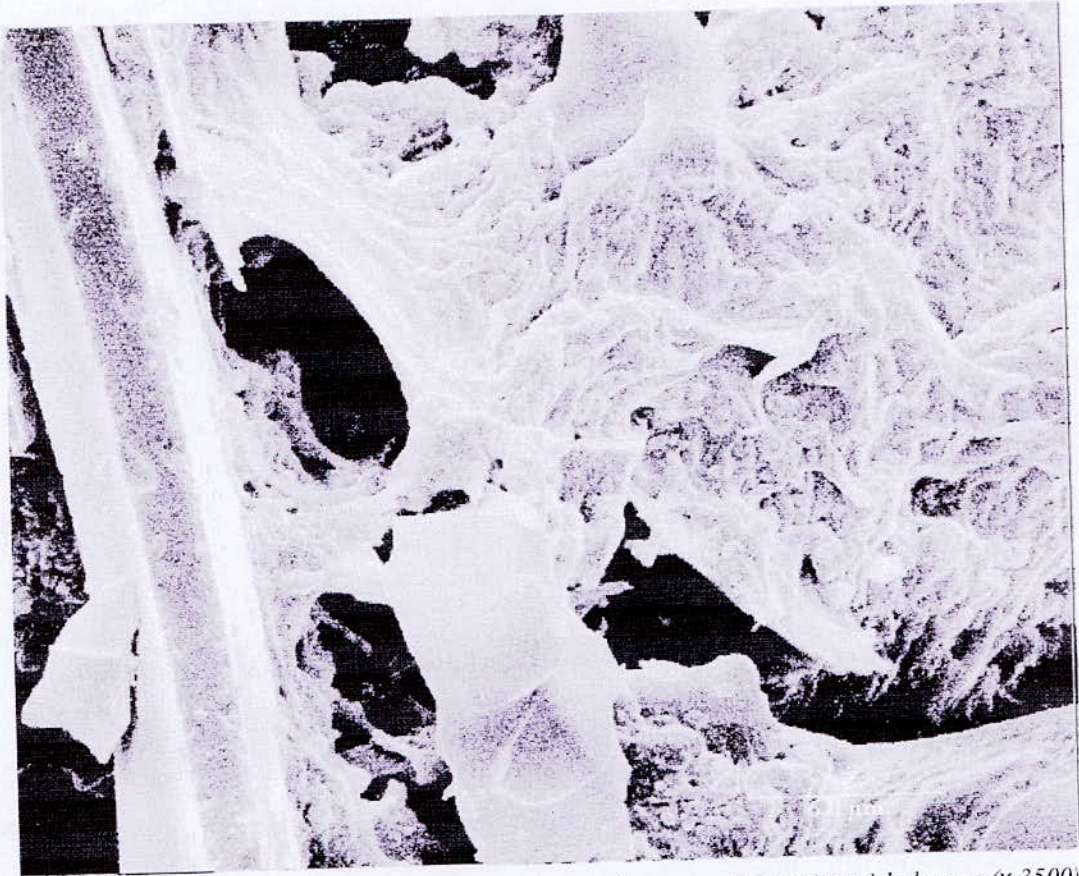


Figure 17. Biomasse lavée avec de l'eau observée au microscope électronique à balayage (x 3500).

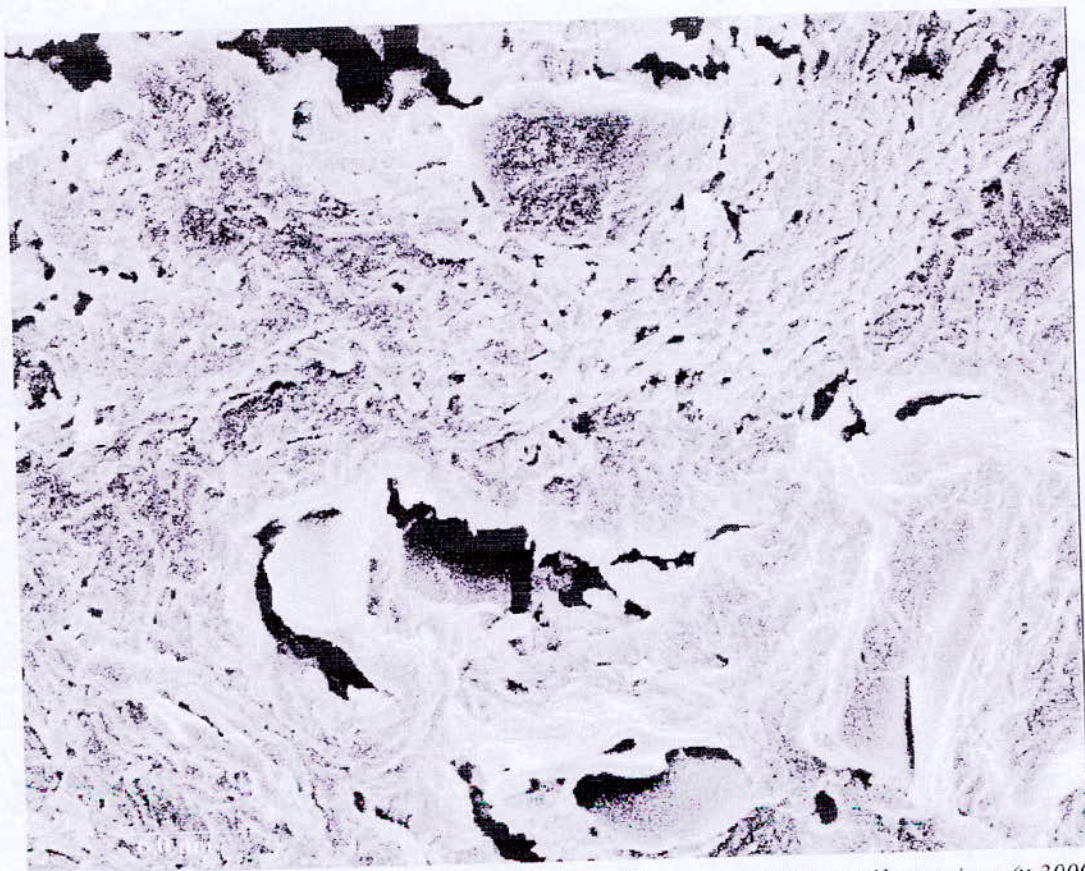


Figure 18. Biomasse traitée chimiquement observée au microscope à balayage électronique (x 3000).

L'examen des microphotographies portées aux figures 16, 17 et 18 a permis de déterminer la morphologie de la texture externe des particules de la biomasse mycélienne (*brute, lavée avec de l'eau, traitée chimiquement*). Il apparaît, en effet, un amas de couleur marron (les plaques sur les photos MEB) d'aspect floconneux dont les contours sont bien définis et irréguliers tout en notant que les cavités représentent des pores.

I.3. MODE OPERATOIRE ET ETABLISSEMENT DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

La méthode retenue pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption consiste à mettre dans un bain marie muni d'un agitateur une série de flacons de 180 ml. Dans chaque flacon nous introduisons 50 ml de solution de phénol de concentration connue et d'un (01) gramme de biomasse mycélienne de granulométrie bien déterminée.

Pour un temps de contact déterminé et qui correspond à l'équilibre, nous récupérons le filtrat de la solution pour le faire passer au spectrophotomètre *UV-Visible*. De la courbe d'étalonnage, nous déduisons la concentration de la solution à l'équilibre C.

L'organigramme ci-dessous (*figure 19*) récapitule les étapes essentielles pour l'établissement des isothermes d'adsorption.

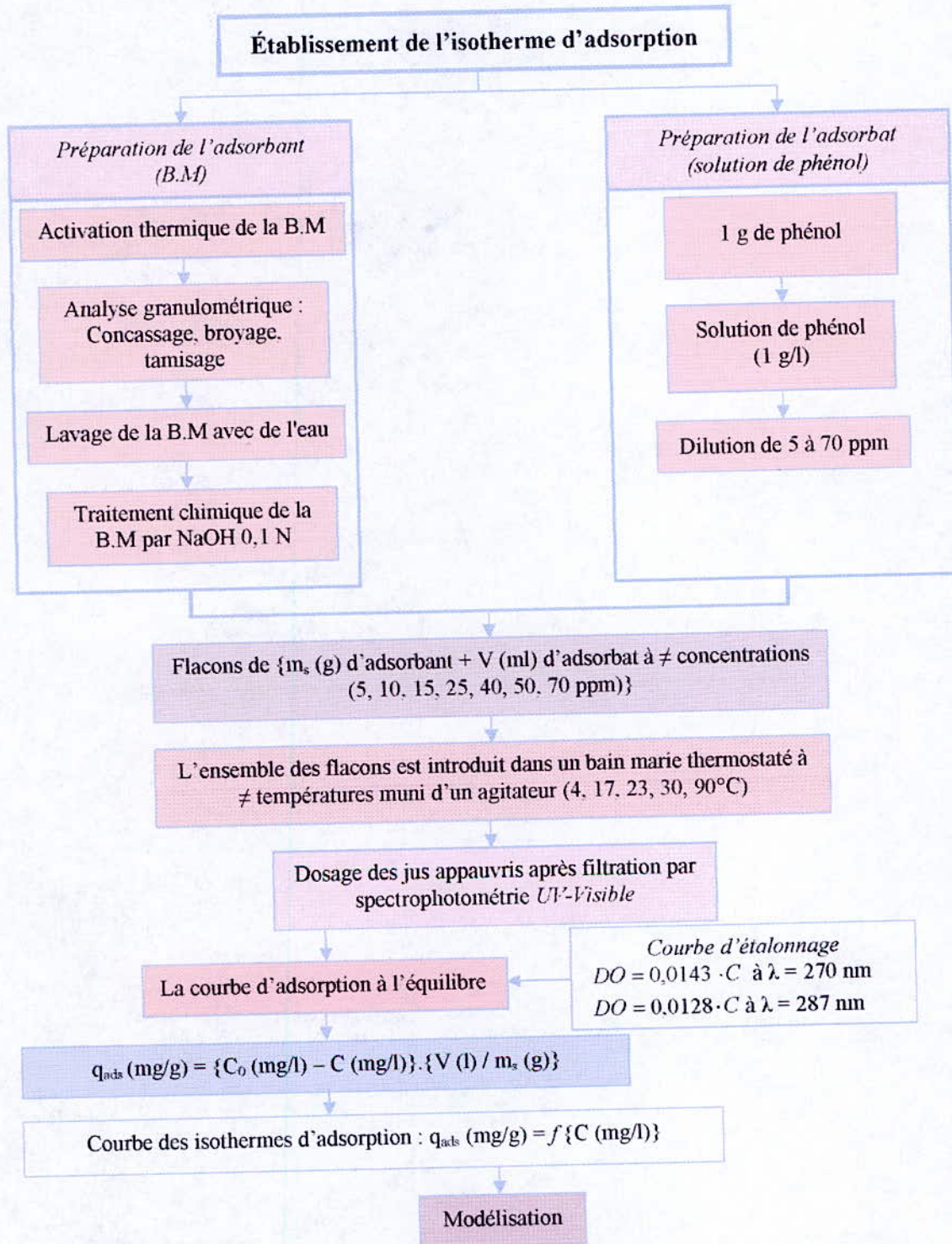


Figure 19. Organigramme d'établissement des isothermes d'adsorption.

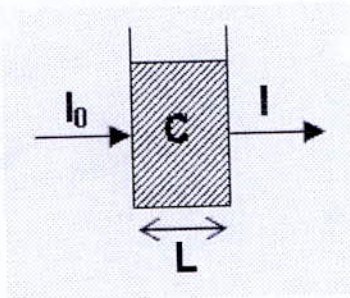
On note ici que le choix des concentrations initiales repose sur des cas concrets rencontrés dans l'industrie chimiques [1].

I.4. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE DE MESURE

La spectrophotométrie est une technique de mesure qui associe l'analyse spectrale de la spectrométrie à la mesure de grandeurs photométriques relatives liées dans la plupart des cas aux propriétés de la matière. La spectrométrie a pour objet d'isoler dans le rayonnement complexe, continu ou discontinu, émis par une source (lampe à incandescence, lampe à décharge, etc.), une radiation quasi monochromatique ou bande spectrale ou élément spectral, de longueur d'onde moyenne λ et de largeur $\Delta\lambda$ [52].

D'après Beer-Lambert, nous avons :

$$\left| DO = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot L \cdot C \right. \quad (59)$$



$\frac{I}{I_0}$ transmission exprimée en pourcentage (%) ;

I_0, I représentent les intensités du faisceau de la lumière monochromatique de longueur d'onde « λ » donnée, respectivement à l'entrée et à la sortie d'une cellule de référence remplie d'une solution du corps à analyser ;

C représente la concentration (mg/l).

L est la longueur du trajet optique de la cellule en cm généralement $L = 1$ cm ;

ε_λ représente le coefficient d'absorption massique (l/mg/cm) à la longueur d'onde à laquelle nous effectuons la mesure.

La loi Beer-Lambert est valable pour :

- une lumière monochromatique ;
- une concentration de la solution faible sinon le domaine de linéarité n'est pas respecté ;
- une solution limpide ;
- des molécules stables en solution et sous l'effet de l'irradiation.

L'absorption *UV-Visible* est très utilisée pour les acides ou bases faibles caractérisés par des propriétés d'absorption dont les spectres sont différents en fonction de la forme ionisée et moléculaire [53].

L'adsorption à l'équilibre est caractérisée par une concentration constante de la solution au cours du temps. Nous récupérons le filtrat de la solution pour le soumettre à l'analyse. Nous avons opté pour le choix de la méthode d'analyse spectrophotométrie *UV-Visible* pour les raisons suivantes :

- *Il s'agit d'une méthode simple, rapide et reproductible ; elle convient exceptionnellement pour l'analyse d'un grand nombre d'échantillons.*
- *Elle permet aussi la détermination de la concentration de la solution par la mesure de la densité optique (DO) de celle-ci.*
- *Le choix de cette méthode est lié aussi à la sensibilité recherchée, au coût de l'analyse et à la disponibilité de l'appareil.*

1.4.1. Solutions de phénol

Les différentes solutions destinées aux essais sont préparées à partir d'une solution mère. Celle-ci est obtenue par un mélange de 1g de phénol (cristaux) dans un litre d'eau distillée. L'addition de bicarbonate de soude ou de l'acide chloridrique (0,1 N) permet d'ajuster le *pH* de la solution. La solution ainsi obtenue devrait être contrôlée périodiquement à l'aide d'un spectrophotomètre *UV-Visible* de marque *ThermoSpectronic Heyios γ* et d'un *pH* mètre.

Deux heures avant chaque essai, nous diluons les différentes proportions déterminées de la solution mère à un volume d'eau distillée donné pour avoir des solutions à différentes concentrations (5, 10, 15, 25, 40, 50 et 70 mg/l) afin d'élaborer la courbe d'étalonnage (*figure 21, page 46*).

Il faut noter que les solutions ainsi préparées sont conservées dans des flacons sombres à une température de 20 °C, et toutes les expériences doivent être effectuées dans les quarante huit heures qui suivent la préparation des solutions.

I.4.2. Établissement de la courbe d'Étalonnage

La densité optique est mesurée en ultraviolet, à une longueur d'onde λ correspondante au maximum d'absorption du rayonnement par la solution. A cette longueur d'onde, nous obtenons une analyse exacte et sensible. Le maximum d'absorption correspond au pic le plus haut du spectre d'absorption de la solution de phénol (figure 20). Ce dernier est déterminé par la mesure de la densité optique d'une solution de phénol – dans un milieu acide et milieu basique – de concentration déterminée à différentes longueurs d'onde. Les résultats de *scanning* obtenus sont illustrées sur la figure suivante :

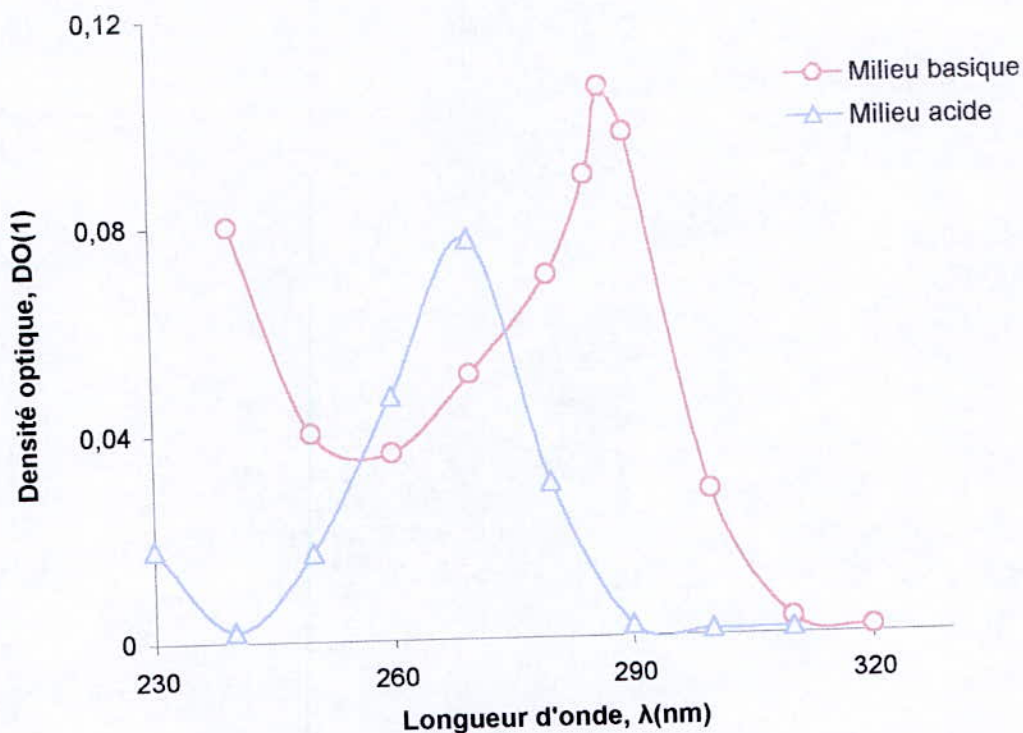


Figure 20. Spectre d'absorption du rayonnement Uv-Visible de la solution de phénol de 5 mg/l dans deux milieux aqueux différents.

De cette figure, nous trouvons les longueurs d'onde λ_{max} qui correspondent au maximum d'absorption de phénol dans un milieu acide et dans un milieu basique qui sont respectivement 270 nm, 287 nm (longueurs d'onde recherchées). A ces longueurs d'onde, nous allons mesurer la densité optique (DO) pour différentes concentrations de solution de phénol. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4. Densité optique pour différentes concentrations de solution de phénol.

C (mg/l)	5	10	15	25	35	45	50	55	70
DO ($\lambda = 270$ nm)	0,072	0,135	0,221	0,353	0,479	0,601	0,648	0,694	0,851
DO ($\lambda = 287$ nm)	0,093	0,141	0,253	0,391	0,498	0,665	0,744	0,789	0,950

La représentation graphique de ce tableau est schématisée par la figure suivante (figure 21) :

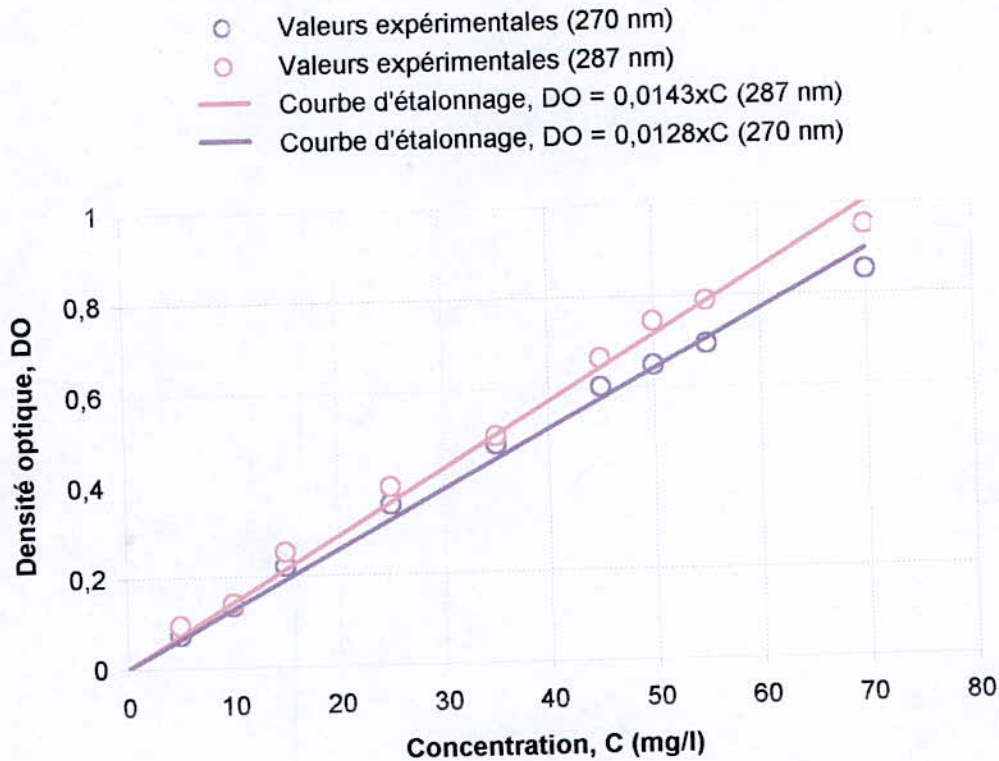


Figure 21. Courbe d'étalonnage de la solution de phénol de 05 mg/l dans un milieu acide ($\lambda = 270$ nm) et milieu basique ($\lambda = 287$ nm).

II.1. COMPARAISON DE LA QUANTITE ADSORBEE ENTRE B.M.B, B.M.L.E ET B.M.T.C

Avant l'établissement des isothermes d'adsorption du système phénol/biomasse mycélienne et dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, nous avons mesuré la quantité adsorbée sur les trois types de biomasse (*biomasse mycélienne brute*, *biomasse mycélienne lavée avec de l'eau* et *biomasse mycélienne traitée chimiquement*) en fonction du temps de contact.

L'ensemble de ces éléments nous permet de choisir la *biomasse mycélienne* ayant une capacité d'adsorption supérieure. Celle-ci sera utilisée dans tous les essais qui succèdent.

La cinétique d'adsorption nous permet aussi de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption. C'est-à-dire, le temps au bout duquel la quantité adsorbée est maximale (fin de la partie transitoire).

Les résultats obtenus peuvent être schématisés par la figure 22 :

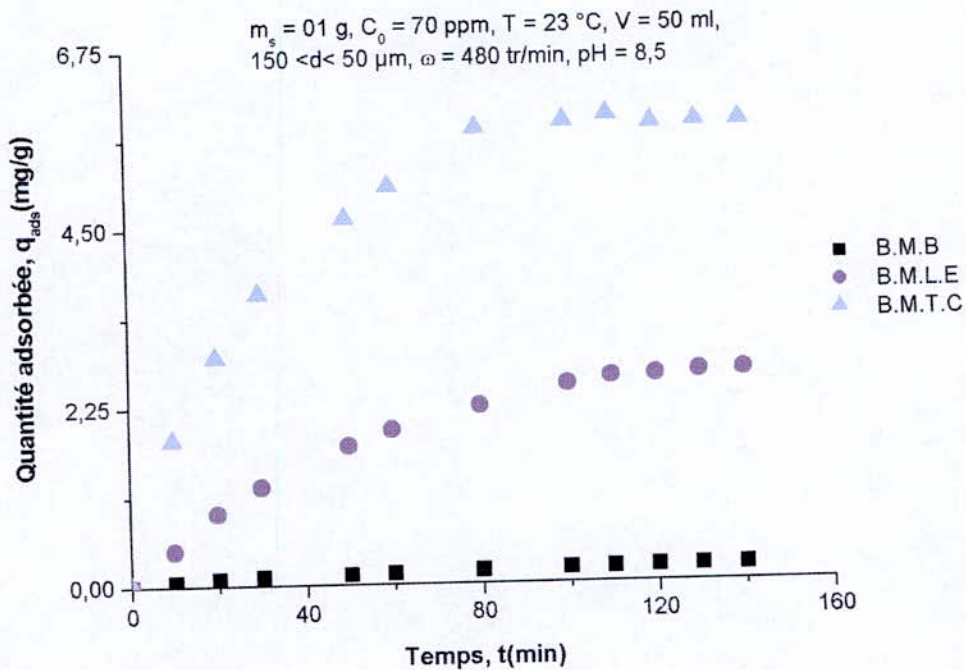


Figure 22. Comparaison de la quantité adsorbée entre B.M.B, B.M.L.E et B.M.T.C.

D'après ces essais, nous constatons que l'adsorption de phénol, en utilisant la biomasse mycélienne traitée chimiquement comme adsorbant, donne une capacité d'adsorption supérieure à la biomasse lavée avec de l'eau et à la biomasse brute et ceci, dans les mêmes conditions opératoires ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}, C_0 = 70 \text{ ppm}, V = 50 \text{ ml}, 150 < d < 50 \text{ } \mu\text{m}, \omega = 480 \text{ tr/min}, \text{pH} = 8,5$).

Cela peut s'expliquer par le prétraitement chimique de la biomasse qu'elle a subie et qui a permis de purifier la surface de celle-ci, d'où l'augmentation de la surface spécifique du solide. C'est-à-dire, l'activation des sites d'adsorption qui ont été occupés auparavant par des impuretés bien observées aux spectres infrarouge (voir figure 15, page 37).

Nous pouvons déterminer les coefficients d'adsorption initiale γ_0 définie par la relation suivante :

$$\left| \gamma_0 = -\frac{V}{C_0 \cdot m} \cdot \left(\frac{dC}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \right. \quad (60)$$

où :

γ_0 est le coefficient d'adsorption initiale (l/mg/min) ;

V représente le volume de la solution (l) ;

m est la masse du solide (mg) ;

C_0 désigne la concentration initiale de la solution (mg/l) ;

C est la concentration de la solution au temps t (mg/l) ;

t représente le temps (min).

La représentation de la concentration en fonction du temps est illustrée par la figure 23 :

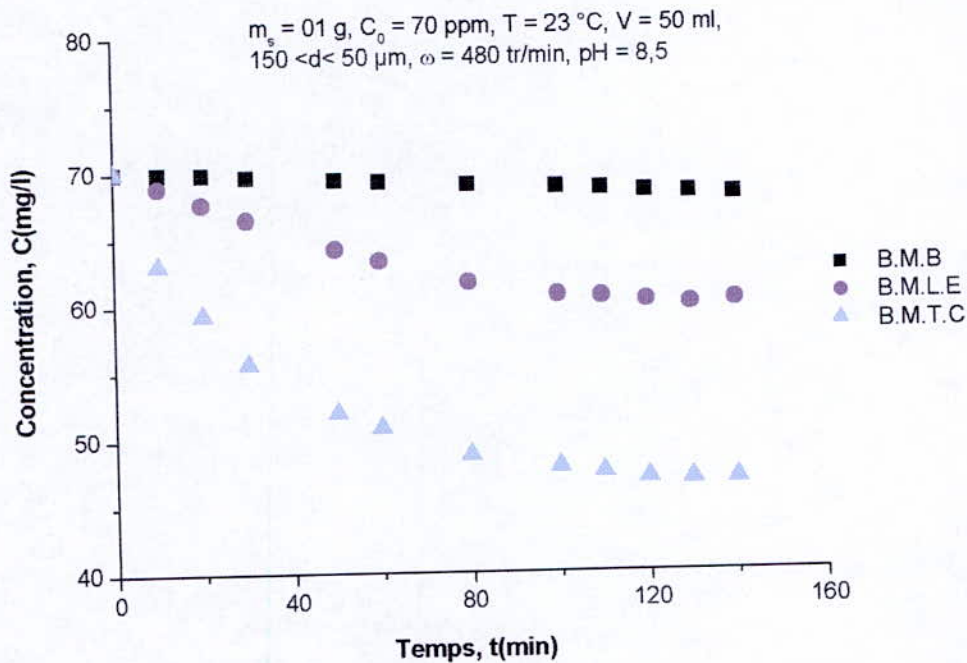


Figure 23. Variation de la concentration en fonction du temps pour les trois types de biomasse (B.M.B, B.M.L.E et B.M.T.C).

L'allure des courbes obtenues dans le cadre de la détermination de la cinétique d'adsorption pour les trois types de biomasse montre que la vitesse d'adsorption est plus rapide lorsque celle-ci est traitée chimiquement. Le calcul du coefficient d'adsorption initiale confirme que le traitement chimique conduit à l'accélération de la cinétique (voir tableau 5).

Tableau 5. Calcul du coefficient d'adsorption initiale ($\omega = 480$ tr/min).

	$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$	$\gamma_0 \cdot 10^6$ (l/mg/min)
B.M.B	0,017	0,12
B.M.L.E	0,125	0,89
B.M.T.C	0,75	5,35
Charbon actif (CS 1501) [54]	-	48
Charbon actif (NC 60) [54]	-	19

Le tableau ci-dessus montre que le traitement préliminaire de la biomasse influe sur la vitesse d'adsorption initiale ; par conséquent l'adsorption en terme de quantité augmente. Ceci s'explique par l'élimination des impuretés existantes avant le traitement de la biomasse mycélienne (adsorbant), d'où la facilité de transfert des molécules d'adsorbat.

Il est à noter que les impuretés précitées sont enregistrées sur le Spectre du rayonnement infrarouge appliqué à la biomasse mycélienne brute (voir figure 12, page 35).

II.1.1. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide k_L

De façon générale, le transfert de matière désigne le passage d'un constituant d'une phase vers une autre séparée de celle-ci par une interface [55], et du fait de la résistance au transfert de masse, ceci crée un gradient de concentration.

Il a été déterminé expérimentalement que le coefficient de transfert de masse en phase liquide k_L est en fonction de l'agitation. Celui-ci s'obtient à l'aide de la formule donnée par Spahn et Schlunder [56].

Le calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide k_L repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- k_L est considéré constant en phase liquide au cours de l'opération d'adsorption ;
- les propriétés thermo-physiques sont indépendantes des conditions opératoires ;
- on néglige l'effet de la vitesse d'agitation sur la porosité externe ;
- à $t = 0$, toute la résistance au transfert de masse est localisée au film entourant la particule.

C'est-à-dire :

$$\left| \begin{aligned} \dot{N}(t=0) &= A \cdot k_L \cdot (C - C_i) = -V \frac{dC}{dt} \end{aligned} \right. \quad (61)$$

d'où :

$$\left| \begin{aligned} k_L &= -\frac{V}{A \cdot C_0} \left(\frac{dC}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \end{aligned} \right. \quad (62)$$

avec :

$$\left| \begin{aligned} A &= \frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon_e) \frac{m}{\rho_s} \end{aligned} \right. \quad (63)$$

où :

\dot{N} représente la vitesse de transfert, (g/s) ;

V est le volume de la solution de phénol (l) ;

C désigne la concentration de l'adsorbat (mg/l) ;

C_0 représente concentration initiale de l'adsorbat (mg/l) ;

A symbolise la surface des particules (m^2) [32] ;

m masse du solide ;

ε porosité ;

d_p diamètre moyen des particules ;

ρ_s masse volumique du solide.

Les résultats de calcul sont consignés sur tableau ci-dessous :

Tableau 6. Influence du traitement chimique sur le k_L ($\omega = 480$ tr/min).

	C_0 (mg/l)	V (ml)	$k_L \times 10^6$ (m/s)
B.M.B	70	50	0,06
B.M.L.E	70	50	0,41
B.M.T.C	70	50	2,48

II.1.2. Distribution des concentrations

Il a été confirmé [56] que la vitesse d'adsorption est gouvernée par une résistance au transfert de masse externe et interne. Ces deux mécanismes de transfert liés peuvent être décrits par le biais d'équations de transfert fondées sur des coefficients de transfert de masse, lesquels dépendent de la nature des substances chimiques présentent et des conditions hydrodynamiques dans lesquelles s'effectue le transfert.

Ces coefficients se définissent dans chaque phase comme suit :

1. Transfert de masse en phase liquide :

La densité de flux de matière échangée par convection dans la phase liquide est donnée par cette équation :

$$\left| \begin{array}{l} \dot{N}(t) = A \cdot k_L \cdot (C - C_i) \end{array} \right. \quad (61)$$

où :

C symbolise la concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'instant t (mg/l) ;

C_i désigne la concentration de l'adsorbat à l'interface en phase liquide (mg/l) ;

k_L coefficient de transfert de masse en phase liquide (m/s).

2. Transfert de masse dans la particule (en phase solide)

La densité de flux de matière échangée par conduction dans la phase solide :

$$\left| \begin{array}{l} \dot{N}(t) = A \cdot \rho_S \cdot k_S \cdot (q_i - q) \end{array} \right. \quad (64)$$

où :

ρ_s symbolise la masse volumique du solide (kg/m^3) ;

q_i désigne la quantité du soluté adsorbée à l'interface liquide-solide en phase solide (mg/g) ;

q représente la quantité du soluté adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

k_s coefficient de transfert de masse en phase solide (m/s).

La quantité du soluté adsorbée à l'instant t est calculée à partir de l'équation suivante :

$$q = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C) \quad (65)$$

avec :

V est le volume de la solution (l) ;

m masse du solide (g) ;

C_0 représente la concentration initiale de la solution (mg/l).

II.1.2.1. Calcul de la concentration à l'interface en phase liquide

La vitesse d'adsorption est formulée à partir du bilan massique différentiel de la manière suivante :

$$\dot{N}(t) = -V \cdot \frac{dC}{dt} = m \cdot \frac{dq}{dt} \quad (66)$$

où :

V est le volume de la solution de phénol (l) ;

C désigne la concentration de l'adsorbat (mg/l) ;

q représente la quantité du soluté adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

m est la masse du solide (g).

A l'aide des équations (61) et (66) exprimant la vitesse d'adsorption $\dot{N}(t)$, les concentrations à l'interface (C_i, q_i) peuvent être déterminées en les exprimant en fonction de (C, q). En effet, nous avons :

$$\dot{N}(t) = A \cdot k_L \cdot (C - C_i) = -V \frac{dC}{dt}$$

d'où :

$$C_i = C + \frac{V}{A \cdot k_L} \cdot \frac{dC}{dt} \text{ avec } \frac{dC}{dt} < 0 \quad (67)$$

Les résultats obtenus sont classés sur le tableau 7.

Tableau 7. Calcul de la concentration à l'interface en phase liquide.

t (min)	C (mg/l)			C_i (mg/l)		
	B.M.B	B.M.L.E	B.M.T.C	B.M.B	B.M.L.E	B.M.T.C
10	69,86	68,88	63,00	69,680	66,56	57,43
20	69,71	67,60	58,29	69,514	65,25	54,84
30	69,57	66,40	55,11	69,400	64,14	51,85
50	69,26	64,16	51,60	69,040	62,34	49,76
60	69,07	63,28	50,33	68,880	61,28	48,37
80	68,76	61,60	48,72	68,550	60,21	46,87
100	68,50	60,60	47,76	68,395	59,84	46,87
110	68,41	60,28	47,32	68,337	59,76	46,64
120	68,36	60,07	46,88	68,280	59,64	46,47
130	68,35	59,92	46,80	68,263	59,56	46,35
140	68,35	59,87	46,80	68,247	59,60	46,45

II.1.2.2. Détermination de la concentration à l'interface en phase solide

On suppose que les concentrations à la surface du grain ou particule (C_i , q_i) restent en équilibre comme décrit par l'isotherme d'adsorption et ce durant toute la période d'adsorption.

Connaissant C_i , la concentration à l'interface en phase liquide, nous pouvons déterminer q_i en se reportant sur les isothermes d'adsorption (figure 24).

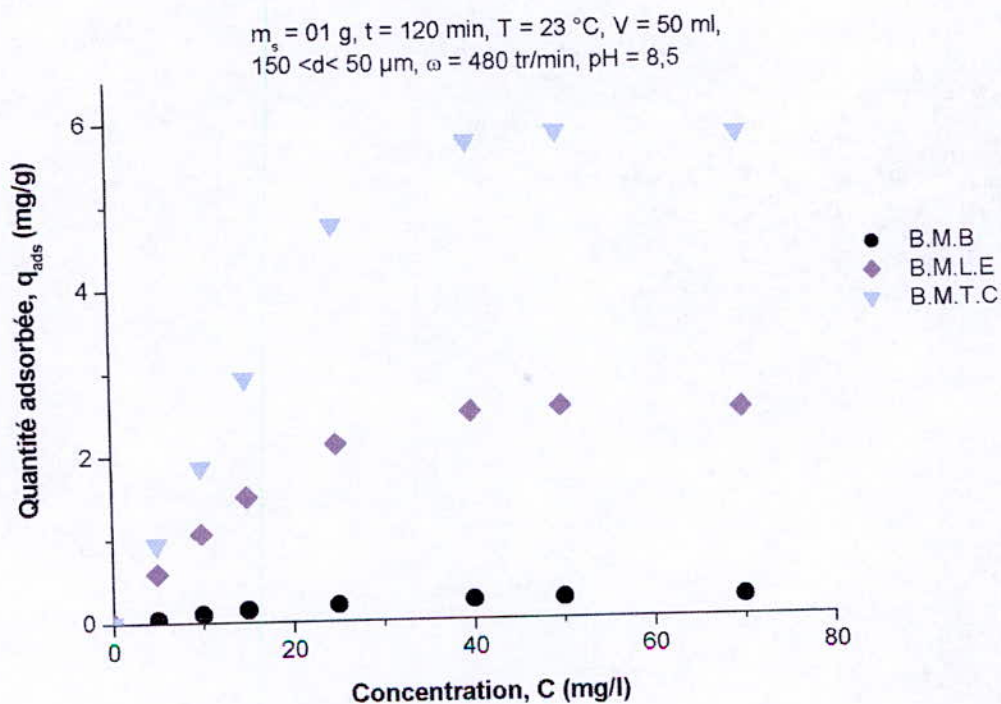


Figure 24. Isothermes d'adsorption ($\omega = 480$ tr/min).

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau ci-dessous :

Tableau 8. Calcul de la concentration à l'interface en phase solide.

t (min)	C (mg/l)			C_i (mg/l)			q_i (mg/g)		
	B.M.B	B.M.L.E	B.M.T.C	B.M.B	B.M.L.E	B.M.T.C	B.M.B	B.M.L.E	B.M.T.C
10	69,86	68,88	63,00	69,680	66,56	57,43	0,2454	2,601	6,170
20	69,71	67,60	58,29	69,514	65,25	54,84	0,2453	2,596	6,001
30	69,57	66,40	55,11	69,400	64,14	51,85	0,2453	2,592	5,971
50	69,26	64,16	51,60	69,040	62,34	49,76	0,2452	2,584	5,925
60	69,07	63,28	50,33	68,880	61,28	48,37	0,2451	2,580	5,918
80	68,76	61,60	48,72	68,550	60,21	46,87	0,2450	2,576	5,898
100	68,50	60,60	47,76	68,395	59,84	46,87	0,2450	2,574	5,878
110	68,41	60,28	47,32	68,337	59,76	46,64	0,2450	2,574	5,862
120	68,36	60,07	46,88	68,280	59,64	46,47	0,2449	2,574	5,837
130	68,35	59,92	46,80	68,263	59,56	46,35	0,2449	2,573	5,834
140	68,35	59,87	46,80	68,247	59,60	46,45	0,2449	2,573	5,833

II.1.3. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide k_S

Une fois les concentrations C , C_i , q et q_i sont connues à tout moment, le coefficient de transfert de masse interne [56] s'obtient à l'aide des équations (61) et (64) ; C-à-d que à l'interface la densité de flux de matière échangée par convection dans la phase liquide est égale à la densité de flux de matière échangée par conduction dans la phase solide, ce qui nous permet d'écrire :

$$\dot{N}(t) = A \cdot k_L \cdot (C - C_i) = A \cdot \rho_S \cdot k_S \cdot (q_i - q)$$

d'où

$$k_S = \frac{k_L}{\rho_S} \cdot \frac{C - C_i}{q_i - q} \quad (68)$$

Les résultats obtenus sont enregistrés sur les tableaux (9, 10 et 11) ci-dessous représentés :

Tableau 9. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide (B.M.B).

t (min)	C (mg/l)	C_i (mg/l)	q_i (mg/g)	q (mg/g)	$k_s 10^{10}$ (m/s)
10	69,86	68,88	0,24540	0,056	3,67
20	69,71	67,60	0,24535	0,088	3,54
30	69,57	66,40	0,24532	0,107	3,41
50	69,26	64,16	0,24521	0,130	3,10
60	69,07	63,28	0,24516	0,142	2,95
80	68,76	61,60	0,24507	0,167	2,52
100	68,50	60,60	0,24502	0,187	2,29
110	68,41	60,28	0,24500	0,192	1,83
120	68,36	60,07	0,24498	0,201	1,41
130	68,35	59,92	0,24498	0,205	1,10
140	68,35	59,87	0,24497	0,208	0,59

Tableau 10. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide (B.M.L.E).

t (min)	C (mg/l)	C_i (mg/l)	q_i (mg/g)	q (mg/g)	$k_s 10^9$ (m/s)
10	68,88	66,56	2,6017	0,44	1,03
20	67,60	65,25	2,5965	0,91	1,02
30	66,40	64,14	2,5921	1,24	0,98
50	64,16	62,34	2,5849	1,75	0,95
60	63,28	61,28	2,5806	1,95	0,87
80	61,60	60,21	2,5763	2,24	0,80
100	60,60	59,84	2,5749	2,50	0,66
110	60,28	59,76	2,5745	2,59	0,53
120	60,07	59,64	2,5741	2,61	0,40
130	59,92	59,56	2,5737	2,65	0,29
140	59,87	59,60	2,5739	2,66	0,14

Tableau 11. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide (B.M.T.C).

t (min)	C (mg/l)	C_i (mg/l)	q_i (mg/g)	q (mg/g)	$k_s 10^9$ (m/s)
10	63,00	57,43	6,170	1,83	7,64
20	58,29	54,84	6,001	2,87	7,62
30	55,11	51,85	5,971	3,67	7,58
50	51,60	49,76	5,925	4,62	7,54
60	50,33	48,37	5,918	5,02	7,49
80	48,72	46,87	5,898	5,74	7,44
100	47,76	46,87	5,878	5,82	7,30
110	47,32	46,64	5,862	5,89	7,20
120	46,88	46,47	5,837	5,78	7,08
130	46,80	46,35	5,834	5,80	6,87
140	46,80	46,45	5,833	5,80	6,63

II.1.4. Calcul de la surface spécifique

L'activité d'un solide sera en général d'autant plus grande que le rapport surface/masse, ou *aire spécifique* (m^2/g) sera plus élevé, c'est-à-dire que le solide sera plus poreux et divisé. Mais l'aire spécifique donne la quantité de surface active et non sa qualité, c'est-à-dire la nature et la densité des centres actifs. Cette qualité dépend énormément de la méthode de traitement de la biomasse mycélienne. Par définition, les centres actifs sont les atomes ou groupes d'atomes de la surface les plus propres à former des combinaisons chimiques.

Le calcul de la surface spécifique s'effectue par analogie à celle de l'adsorption des gaz, de la manière suivante :

$$S = \frac{q_{ads}}{M} \cdot N \cdot \sigma_m \quad (41)$$

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 12. Calcul de la surface spécifique.

	$S (m^2/g)$
B.M.B	0,6
B.M.L.E	6,5
B.M.T.C	15,1
Charbon actif [57]	426

D'après les résultats obtenus jusqu'à présent, nous constatons que le coefficient de transfert de masse en phase liquide k_L dépend du traitement de la biomasse mycélienne et s'accroît avec l'augmentation de la surface spécifique de la biomasse mycélienne. Cette dernière est liée au traitement préalable de la biomasse, ce qui favorise la pénétration du liquide à l'intérieur de la particule et conduit à l'accroissement du coefficient de transfert de masse en phase solide k_s . Par ailleurs, la surface spécifique calculée du phénol sur la biomasse mycélienne traitée chimiquement est très faible comparée à celle du phénol sur le charbon actif (un rapport de 28).

II.1.5. Détermination du coefficient effectif de diffusion

Considérant les particules de l'adsorbant comme des sphères de rayon moyen r_p , dans lesquelles le liquide diffuse selon les lois classiques de Fick et s'adsorbe selon une isotherme linéaire. Dans ces conditions assez restrictives, et pour des faibles temps d'adsorption, on arrive à la relation suivante où q_t est la quantité adsorbée au temps t et q_{eq} la quantité adsorbée à l'équilibre d'adsorption [58] :

$$\left| \frac{q_t}{q_{eq}} = \frac{6}{r_p} \sqrt{\frac{D_e \cdot t}{\pi}} \right. \quad (69)$$

On suppose ici que le coefficient de diffusion reste constant, indépendamment des conditions opératoires. En portant l'avancement de l'adsorption $(q_t/q_{eq})^2$ pour les trois types de biomasse, en fonction de t , on obtient des droites, pour les faibles valeurs de t , dont les pentes permettent de déterminer D_e/r_p^2 pour chaque type de biomasse mycélienne (adsorbant). Les résultats des calculs sont illustrés par les figures ci-dessous :

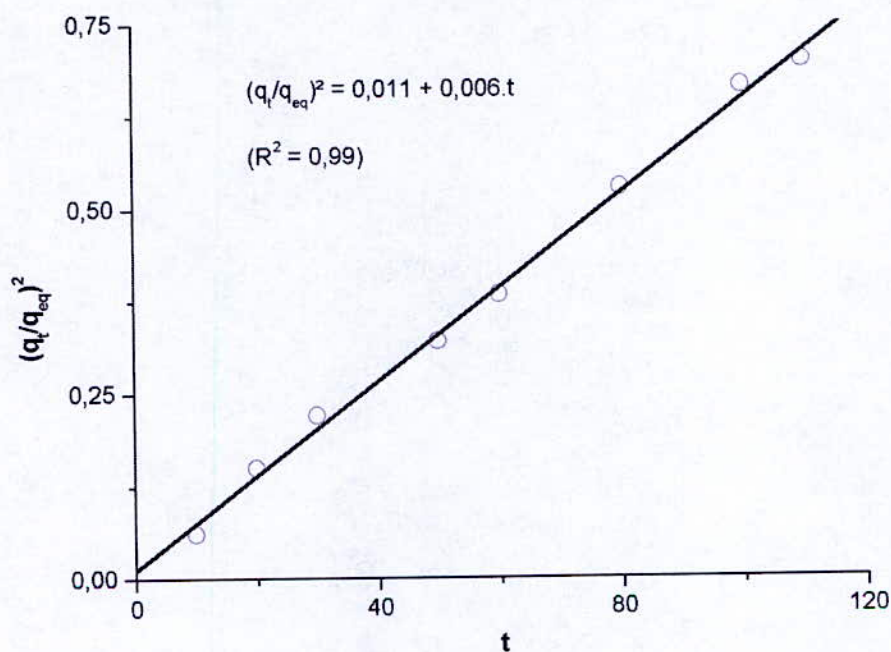


Figure 25. Obtention du coefficient effectif de diffusion D_e (cas de B.M.B).

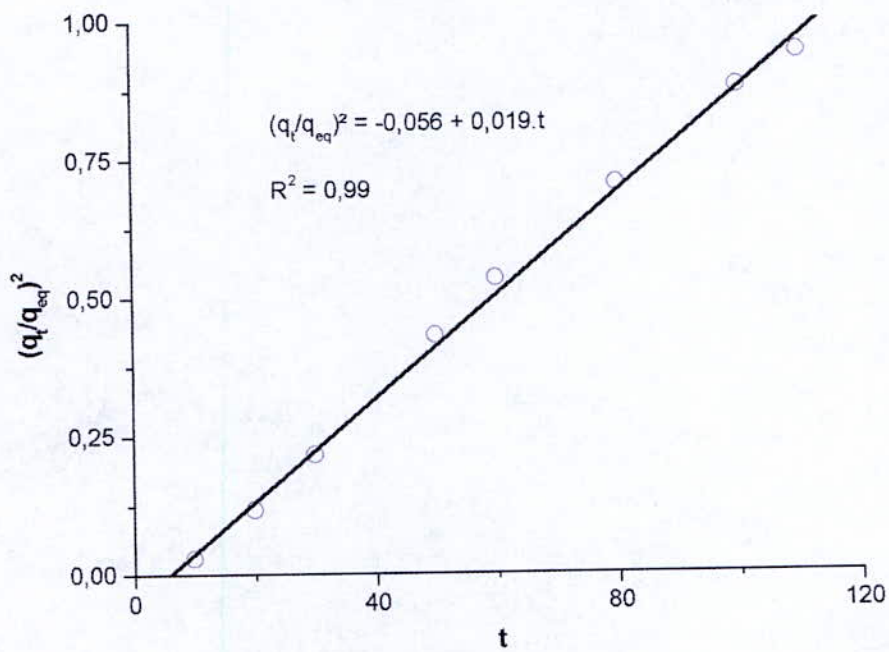


Figure 26. Obtention du coefficient effectif de diffusion D_e (cas de B.M.L.E).

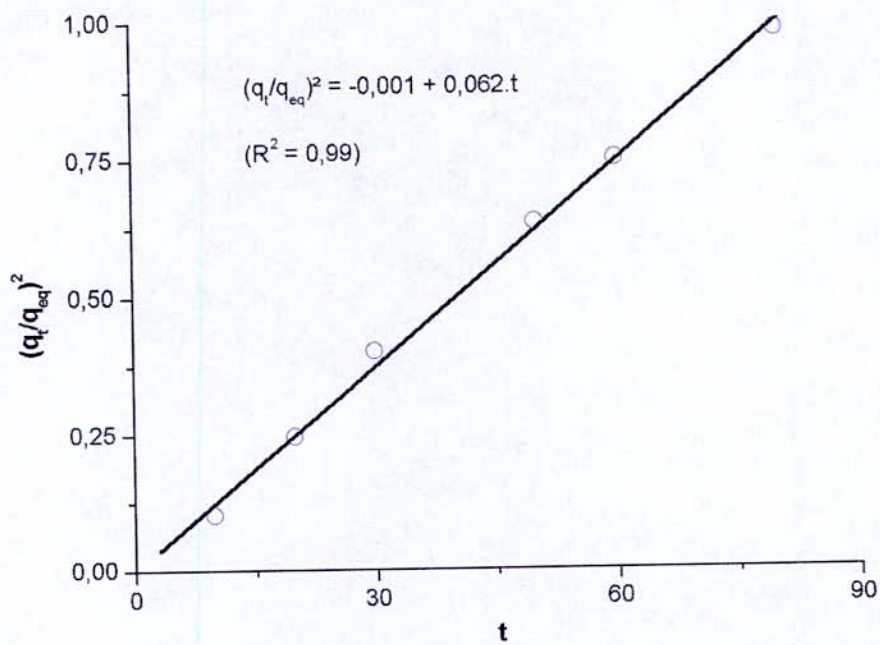


Figure 27. Obtention du coefficient effectif de diffusion D_e (cas de B.M.T.C).

N.B : Le forçement de passage des droites (figures 26 à 28) de passer par l'origine n'affecte pas les calculs.

Utilisant l'équation (69) et connaissant le rayon des particules, nous pouvons déduire le coefficient effectif de diffusion. Le résultat est consigné sur le tableau ci-dessous :

Tableau 13. Obtention du coefficient effectif de diffusion D_e ($\omega = 480$ tr/min).

	Pente de la droite	r_p (m)	D_e (m ² /s)
B.M.B	0,006	50×10^{-6}	$7,85 \times 10^{-11}$
B.M.L.E	0,019	50×10^{-6}	$2,48 \times 10^{-10}$
B.M.T.C	0,062	50×10^{-6}	$8,11 \times 10^{-10}$

II.2. INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LA QUANTITE ADSORBEE

Quand un fluide réagit avec une surface solide, il faut bien admettre que dans une première étape, le fluide arrive en surface il interagit puis réagit avec le solide. En effet, il ne peut agir de loin. Il est tellement général qu'il faut réaliser des conditions optimales pour que le phénomène d'adsorption soit établi [9].

Nous avons effectué l'adsorption statique du système "phénol / biomasse mycélienne traitée chimiquement" tout en variant certains paramètres physico-chimiques (*température, concentration initiale, pH, granulométrie*) afin de trouver des modèles mathématiques qui nous permettent de décrire le phénomène d'adsorption du système phénol/biomasse mycélienne traitée chimiquement et pour optimiser les paramètres influençant l'adsorption.

II.2.1. Effet de la concentration initiale

Pour déterminer l'impact de la concentration initiale sur l'adsorption statique du phénol en solution aqueuse au contact de la biomasse mycélienne traitée chimiquement, nous avons étudié la variation de la quantité adsorbée de phénol pour différentes concentrations initiales (5, 10, 15, 25, 40, 50 et 70 ppm) en fonction du temps de contact. Les valeurs de mesure sont représentées sur le tableau ci-dessous et schématisées par la figure 28.

Tableau 14. Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes concentrations initiales ($m_s = 1 \text{ g}$, $V = 50 \text{ ml}$, $T = 25 \text{ °C}$, $150 < d < 50 \text{ }\mu\text{m}$, $\omega = 480 \text{ tr/min}$, $\text{pH} = 8,5$).

t (min)	Quantité adsorbée (mg/g)						
	5 ppm	10 ppm	15 ppm	25 ppm	40 ppm	50 ppm	70 ppm
0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,08	0,18	0,31	0,52	0,99	1,75	2,42
20	0,17	0,26	0,63	0,99	1,53	2,68	3,64
30	0,33	0,43	0,86	1,48	2,22	3,61	4,52
50	0,52	0,76	1,37	2,08	3,18	4,52	5,62
60	0,76	1,07	1,59	2,36	3,62	4,80	6,00
80	1,03	1,26	1,85	2,71	4,16	5,32	6,80
100	1,18	1,41	2,01	2,93	4,38	5,56	6,99
110	1,23	1,48	2,06	3,07	4,49	5,67	7,07
120	1,21	1,50	2,11	3,15	4,52	5,78	7,12
130	1,22	1,56	2,14	3,18	4,52	5,80	7,20
140	1,22	1,52	2,16	3,12	4,49	5,80	7,22

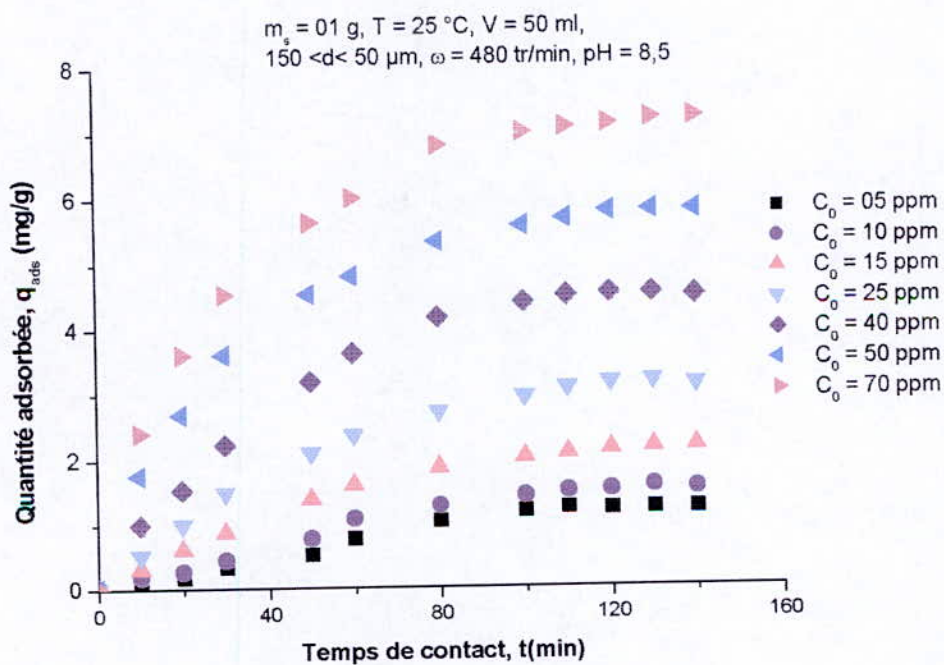


Figure 28. Cinétiques expérimentales de la quantité adsorbée du phénol sur biomasse traitée chimiquement à différentes concentrations initiales.

D'après cette figure, il est bien remarqué que la quantité adsorbée du phénol sur la biomasse mycélienne augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Le passage de la concentration initiale de 05 ppm à 70 ppm permet une élimination supplémentaire du phénol par la biomasse de : $(7,22 - 1,22)/7,22 = 83,1 \%$.

Les différentes allures des courbes obtenues ressemblent au type "L" de la classification de GILES et ses collaborateurs faisant apparaître trois (03) parties pour les différentes isothermes à différentes concentrations initiales [9, 13] :

- une partie linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle au temps de contact, cette proportionnalité reste environ 30 minutes ;
- une deuxième partie où la pente mesurant la dérivée de la quantité adsorbée au temps de contact dans l'intervalle du temps de 30 à 80 minutes ;
- enfin une pente horizontale, qui débute après 80 minutes de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant, où la quantité adsorbée ne varie plus avec le temps ; ceci montre la formation de la monocouche où la saturation commence.

Ces essais cinétiques réalisés à différentes concentrations initiales ont permis de mettre en évidence le processus d'adsorption qui est régi par trois étapes essentielles :

- transfert des particules de phénol à travers la solution liquide vers la surface externe de l'adsorbant ;
- transfert des solutés par pénétration à travers les pores des particules solides vers les sites actifs "diffusion interne" ;
- la fixation des particules de phénol sur les sites actifs (parois de la biomasse).

Sur la *figure 30* nous observons une faible quantité adsorbée pour des concentrations inférieures à 15 ppm et sachant que le coefficient de transfert en phase liquide diminue avec l'augmentation de la concentration initiale [39], ceci pouvant trouver l'explication dans le fait que le nombre de molécules augmente, le transfert en phase liquide se trouve donc ralenti, ce qui va conduire à l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'accroissement de la concentration initiale.

La saturation progressive de la biomasse, provoquant une diminution dans la disponibilité des sites, mène à la diminution du coefficient de transfert en phase solide "diffusion interne" avec le temps [39].

II.2.1.1. MODELISATION

Nous considérons que la solution de phénol à différentes concentrations est en équilibre avec des molécules adsorbées sur une surface solide dans des conditions opératoires définies ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 < d < 50 \text{ } \mu\text{m}$, $V = 50 \text{ ml}$, $m_s = 1 \text{ g}$, $\omega = 480 \text{ tr/min}$, $\text{pH} = 8,5$). Les modèles choisis, à savoir : modèle de Freundlich, modèle de Langmuir et modèle Langmuir-Freundlich qui permettent de décrire mathématiquement la variation de la quantité adsorbée de phénol (mg/g) en fonction du temps de contact pour différentes concentrations initiales, les calculs sont effectués en utilisant un logiciel de calcul "Microcal Origin®". Les valeurs trouvées des paramètres de modèles utilisés sont récapitulées dans le *tableau ci-dessous* :

Tableau 15. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de la concentration initiale.

Modèle	C_0 (ppm)	05	10	15	25	40	50	70
$q_{ads} = a \cdot t^b$ (Modèle de Freundlich)	a	0,017	0,028	0,129	0,231	0,431	0,941	1,304
		±	±	±	±	±	±	±
	b	0,01	0,016	0,032	0,051	0,101	0,145	0,182
		0,882	0,825	0,590	0,544	0,492	0,381	0,031
		±	±	±	±	±	±	±
		0,129	0,125	0,055	0,048	0,051	0,034	0,031
	R²	0,931	0,921	0,960	0,963	0,946	0,954	0,956
$q_{ads} = \frac{P_1 \cdot t}{1 + P_2 \cdot t}$ (Modèle de Langmuir)	P₁	0,015	0,021	0,042	0,071	0,120	0,232	0,316
		±	±	±	±	±	±	±
	P₂	0,002	0,002	0,003	0,004	0,009	0,007	0,011
		0,004	0,006	0,011	0,014	0,018	0,032	0,035
		±	±	±	±	±	±	±
		0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
	R²	0,968	0,979	0,992	0,995	0,990	0,998	0,998
$q_{ads} = \frac{\alpha \cdot t^\beta}{1 + \gamma \cdot t^\beta}$ (Modèle de Freundlich-Langmuir)	a	0,0002	0,001	0,009	0,026	0,057	0,168	0,293
		±	±	±	±	±	±	±
	β	0,0003	0,001	0,002	0,006	0,017	0,028	0,063
		2,124	1,823	1,479	1,326	1,354	1,114	1,028
		±	±	±	±	±	±	±
		0,333	0,231	0,077	0,075	0,137	0,057	0,077
	γ	0,0001	0,0006	0,003	0,006	0,007	0,024	0,033
		±		±	±	±	±	±
		0,0002	0,0005	0,0008	0,001	0,003	0,003	0,006
	R²	0,989	0,992	0,998	0,998	0,995	0,999	0,998

Après l'examen du *tableau 15*, nous constatons que le modèle adopté pour décrire la cinétique de l'adsorption du phénol sur la biomasse mycélienne est le modèle de Langmuir, car il présente un nombre de paramètres satisfaisant avec un coefficient de corrélation (R^2) acceptable. Néanmoins, nous avons utilisé le modèle hybride qui est représenté par l'association des deux modèles à savoir : modèle de Freundlich et modèle de Langmuir, qui est présenté par 03 de paramètres, ce qui va augmenter le coefficient de corrélation et de le rapprocher de l'unité.

Modèle cinétique de Langmuir

Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante :

$$q_{ads} = \frac{P_1 \cdot t}{1 + P_2 \cdot t} \quad (6)$$

où P_1 , P_2 sont les coefficients caractéristiques de l'adsorption en fonction de la concentration initiale de la solution de phénol.

Nous allons maintenant trouver une relation pour les différents paramètres du modèle de Langmuir (P_1 , P_2) en fonction de la concentration initiale, pour cela, nous avons tracé les différentes valeurs des paramètres du modèle (P_1 , P_2) en fonction de la concentration initiale (*figure 29*).

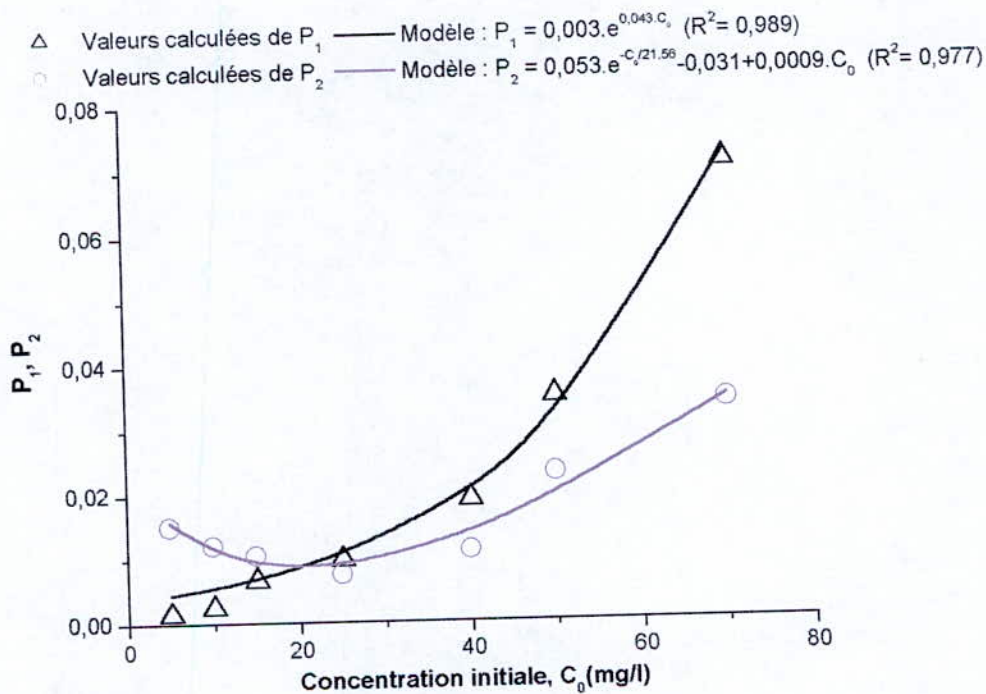


Figure 29. Variation des paramètres du modèle (P_1 , P_2) en fonction de la concentration initiale.

Les écarts entre P_1 et P_2 représente la capacité d'adsorption (figure 30). Nous allons remplacer les paramètres P_1 et P_2 par ces expressions dans l'équation (6), ce qui nous ramène à écrire :

$$q_{ads} = \frac{(0,003 \cdot e^{0,043 \cdot C_0}) \cdot t}{1 + (0,05 \cdot e^{-C_0/21,56} - 0,031 + 0,0009 \cdot C_0) \cdot t} \quad (70)$$

La comparaison entre les valeurs expérimentales de la quantité adsorbée et les valeurs calculées à partir du modèle de Langmuir est indiquée sur la figure 30.

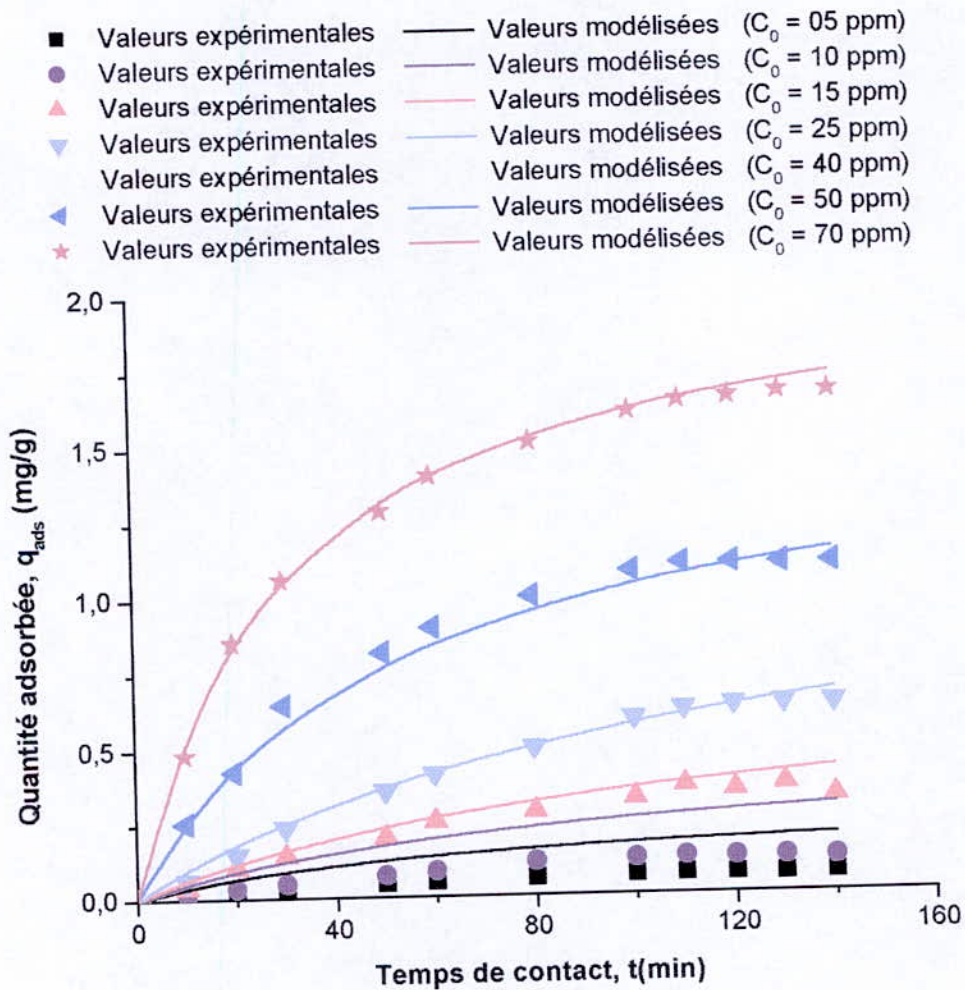


Figure 30. Validation du modèle de Langmuir pour les différentes concentrations initiales.

D'après la figure 30, nous constatons qu'il y a un accord entre les résultats théoriques calculés à partir du modèle proposé (modèle de Langmuir) et les résultats expérimentaux pour des concentrations initiales supérieures à 15 mg/l et pour des temps de contact supérieurs à 20 min, ce qui est montré et confirmé par le calcul de l'erreur relative absolue (ERA) schématisée par des histogrammes (voir figure 31).

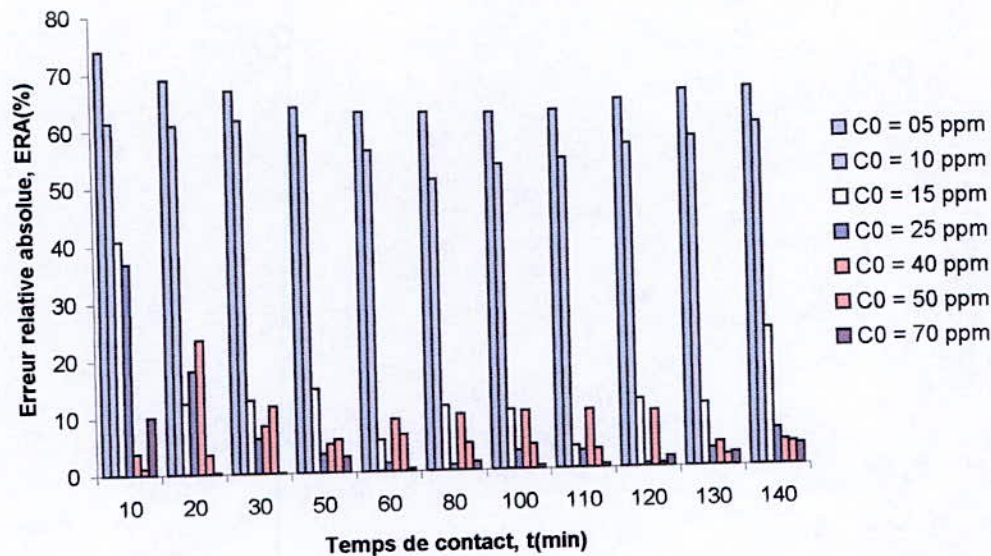


Figure 31. Histogrammes d'erreur relative absolue $\left(ERA = \left[\left(\frac{(q_{ads})_{mesurée} - (q_{ads})_{calculée}}{(q_{ads})_{mesurée}} \right) \cdot 100 \right] \right)$ des cinétiques d'adsorption pour les différentes concentrations initiales (modèle de Langmuir).

Selon la figure ci-dessus (figure 31), il est clair que notre modèle est plus crédible quand il s'agit des concentrations supérieures à 15 mg/l, ce qui est vérifié par le calcul de l'erreur relative absolue (ERA) pour des concentrations supérieures à 15 mg/l et des temps de contact supérieurs à 20 min ; ce dernier est représenté par des histogrammes où nous remarquons que l'erreur n'atteint pas les 12 % (voir figure 32).

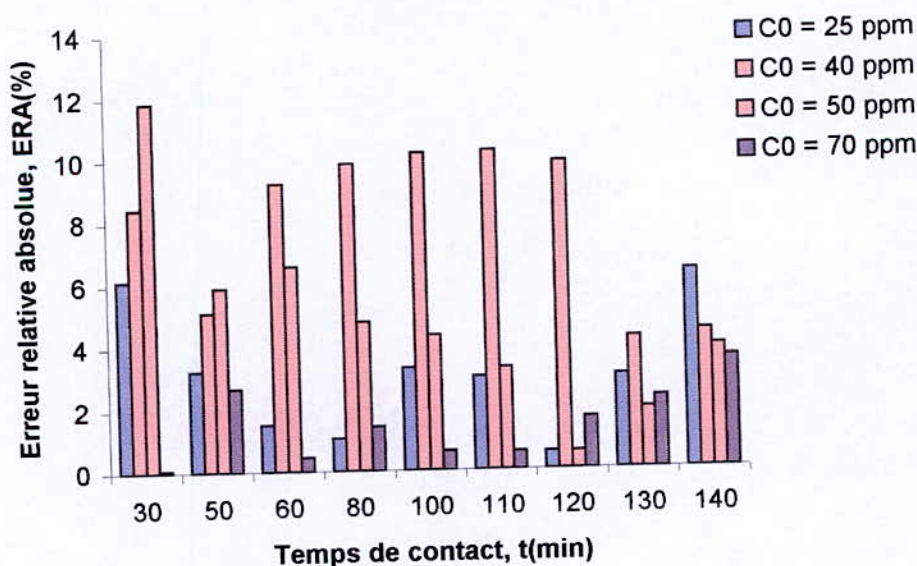


Figure 32. Histogrammes d'erreur relative absolue $\left(ERA = \left[\left(\frac{(q_{ads})_{mesurée} - (q_{ads})_{calculée}}{(q_{ads})_{mesurée}} \right) \cdot 100 \right] \right)$ des cinétiques d'adsorption pour des $C_0 > 15 \text{ ppm}$ et $t > 20 \text{ min}$ (modèle de Langmuir).

Modèle cinétique de Langmuir-Freundlich

Nous avons utilisé le modèle hybride qui est représenté par l'association des deux modèles "Freundlich et Langmuir", et selon le *tableau 15*, ce dernier présente trois (03) paramètres avec un coefficient de corrélation très proche de un.

Le modèle *Freundlich-Langmuir* est décrit par l'équation suivante :

$$q_{ads} = \frac{\alpha \cdot t^\beta}{1 + \gamma \cdot t^\beta} \quad (18)$$

où

α , β et γ représentent les coefficients caractéristiques de l'adsorption en fonction de la concentration initiale de la solution de phénol.

Nous allons trouver une relation pour les différents paramètres du modèle de Langmuir (α , β et γ) en fonction de la concentration initiale, pour cela, nous avons tracé les différentes valeurs des paramètres du modèle (α , β et γ) en fonction de la concentration initiale (*figures : 33, 34 et 35*).

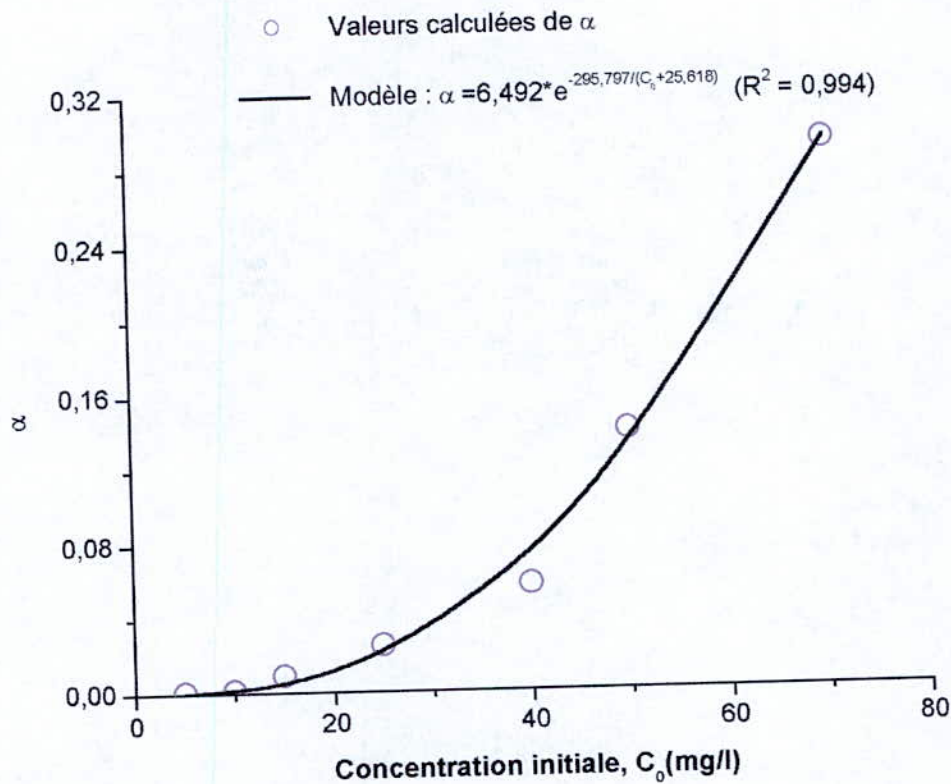


Figure 33. Variation du paramètre α du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la concentration initiale.

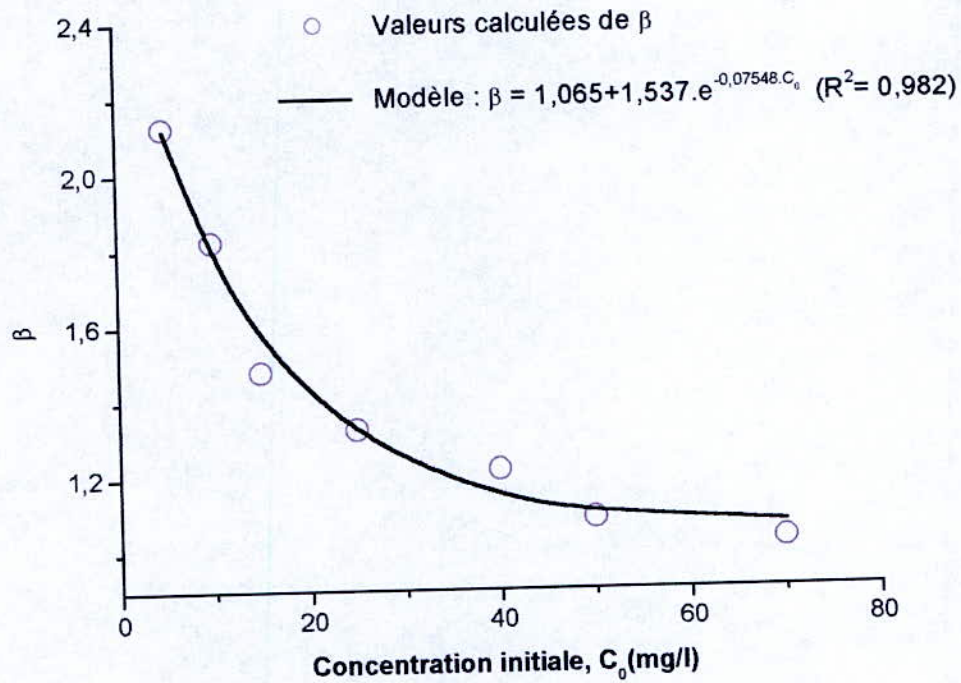


Figure 34. Variation du paramètre β du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la concentration initiale.

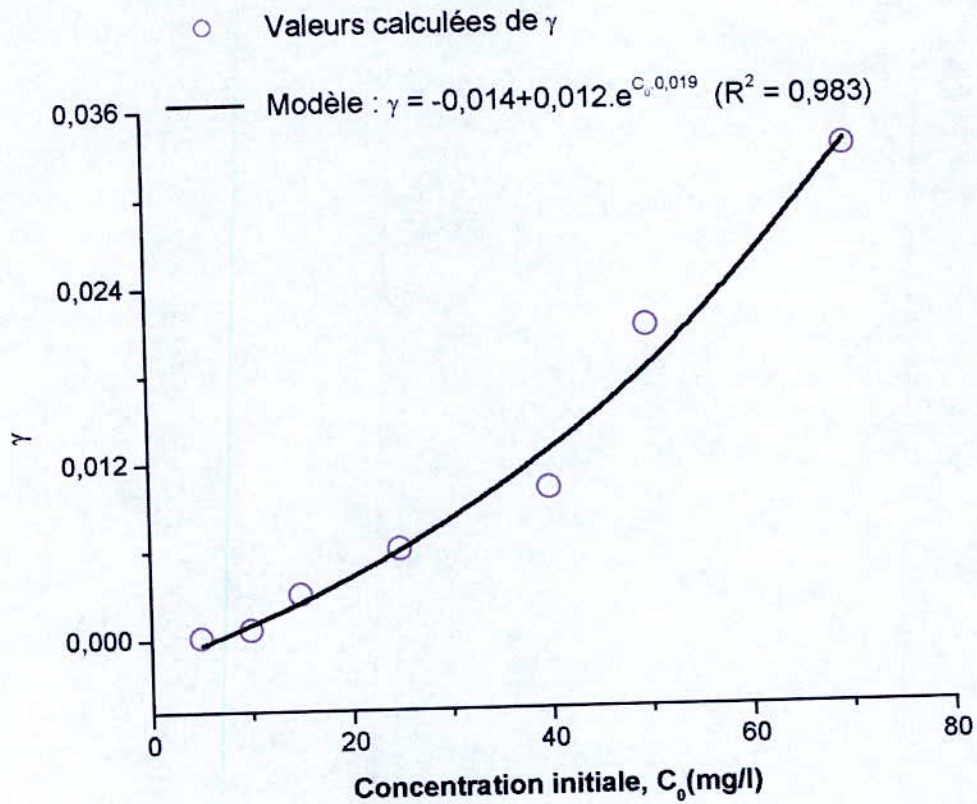


Figure 35. Variation du paramètre γ du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la concentration initiale.

Si nous changeons les paramètres α , β et γ par ces expressions dans l'équation (18), ceci nous entraîne à écrire la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale et du temps de contact selon le modèle de Langmuir-Freundlich :

$$q_{ads} = \frac{\left(5,542 \cdot 10^{-6} (1 + C_0)^{2,553}\right) \cdot t^{(0,143 + 0,01 \cdot C_0)^{-0,315}}}{1 + \left(5,652 \cdot 10^{-6} (1 + C_0)^{2,074}\right) \cdot t^{(0,143 + 0,01 \cdot C_0)^{-0,315}}} \quad (70)$$

Le rapprochement entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle de Langmuir-Freundlich est indiqué par la figure 36.

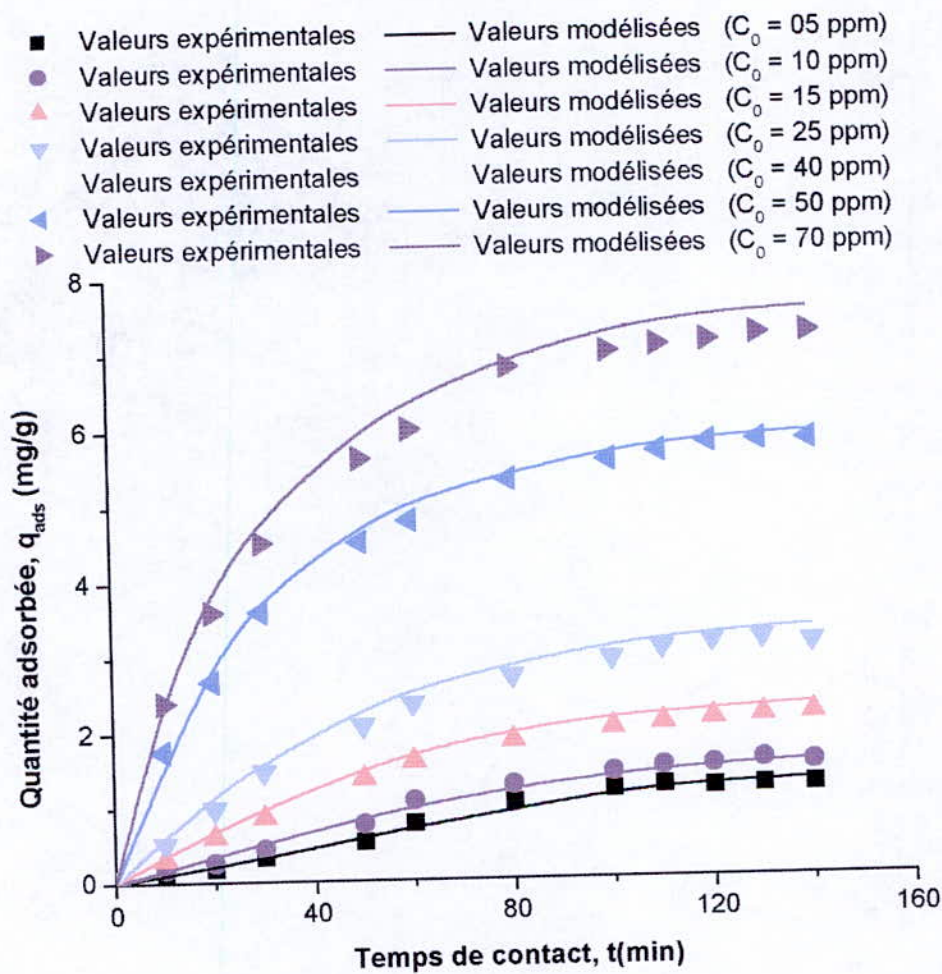


Figure 36. Comparaison des valeurs du modèle de Langmuir-Freundlich aux valeurs expérimentales pour les différentes concentrations initiales.

D'après la figure 36, nous remarquons qu'il y a une bonne régularité entre les résultats théoriques calculés à partir du modèle *Freundlich-Langmuir* et les résultats expérimentaux pour les différentes concentrations initiales, ce qui est vérifié par le calcul de l'erreur relative absolue (ERA) schématisée par des histogrammes où nous constatons que l'erreur n'accède pas les 25 % (voir figure 37).

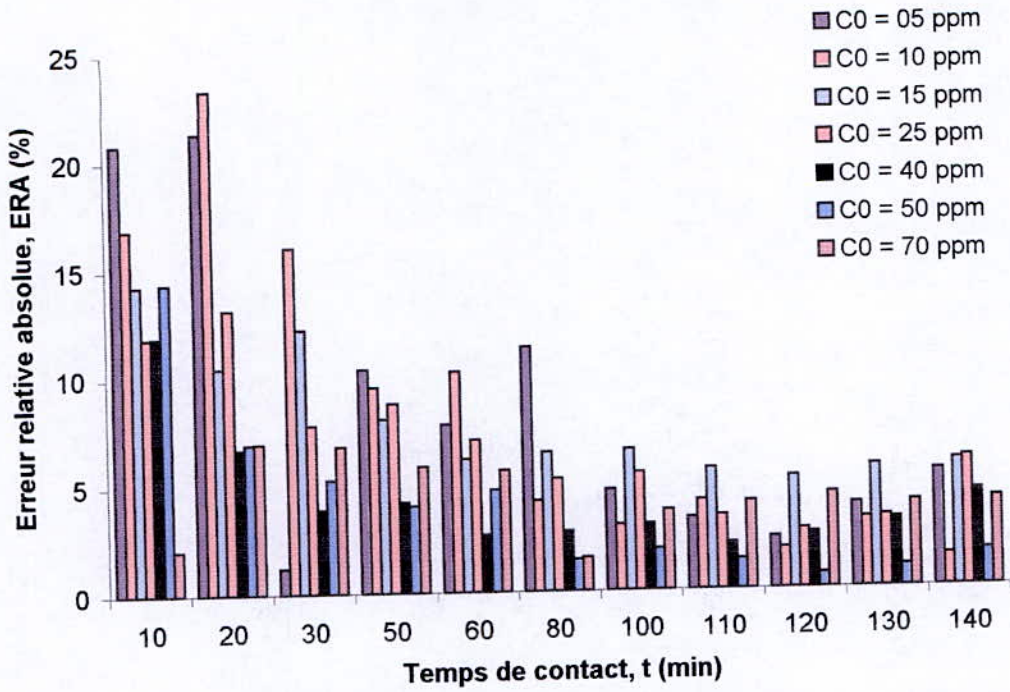


Figure 37. Histogrammes d'erreur relative absolue
$$ERA = \left(\left(\frac{(q_{ads})_{mesurée} - (q_{ads})_{calculée}}{(q_{ads})_{mesurée}} \right) \cdot 100 \right)$$
 des cinétiques d'adsorption pour les différentes concentrations initiales (modèle de Langmuir-Freundlich).

II.2.2. Effet de la granulométrie

Il est connu, plus un adsorbant est divisé plus sa surface spécifique augmente et par conséquent, le taux d'adsorption est plus important. Pour vérifier cette notion, des essais ont été effectués pour six sortes de granulométrie.

Les résultats obtenus sont consignés dans le *tableau 16* et schématisés par la *figure 38*.

Tableau 16. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale pour différentes classes de granulométrie ($m_s = 1g, V = 50 ml, T = 23 \text{ }^\circ\text{C}, \omega = 480 \text{ tr/min}, t = 120 \text{ min}, \text{pH} = 8,5$)

C_0	Quantité adsorbée (mg/g)					
	850 <d< 1000	710 <d< 850	500 <d< 710	400 <d< 500	210 <d< 400	150 <d< 210
0	0	0	0	0	0	0
5	0,280	0,380	0,550	0,780	0,980	1,330
10	0,589	0,850	1,200	1,600	2,120	2,920
15	0,777	1,190	1,690	2,200	2,920	4,130
25	1,004	1,460	2,330	3,070	4,580	5,800
40	1,120	1,550	2,600	3,600	5,270	6,270
50	1,155	1,590	2,700	3,730	5,400	6,450
70	1,191	1,625	2,760	3,820	5,450	6,550

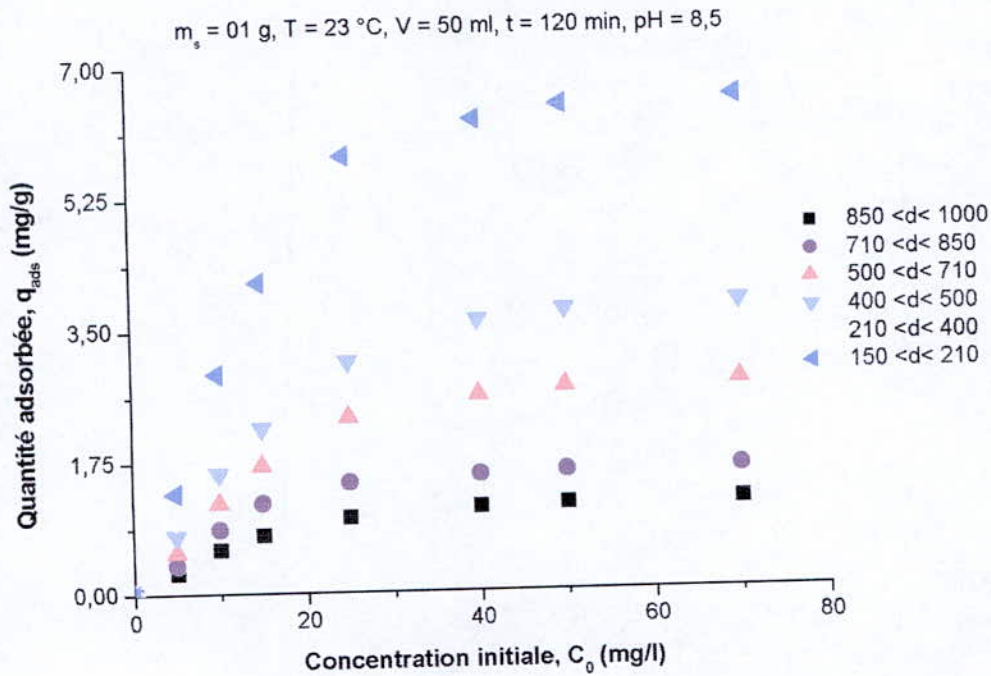


Figure 38. Effet de la granulométrie sur la quantité adsorbée de phénol au contact de la B.M.T.C.

Les essais ont été effectués sur différentes classes granulométriques de la biomasse mycélienne (150 <d< 210, 210 <d< 400, 400 <d< 500, 500 <d< 710, 710 <d< 850, 850 <d< 1000), dans les mêmes conditions initiales de température, de quantité de masse sèche, de volume de phénol, de pH et de temps de contact. On constate d'après les résultats obtenus schématisés par la *figure 38* que plus les classes granulométriques des adsorbants (biomasse mycélienne) sont de dimensions très fines, plus le taux d'adsorption augmente.

Cela peut s'expliquer par le fait qu'un broyage mécanique de la biomasse mycélienne conduit à une modification géométrique de la biomasse (micro-fractures dans les parois, augmentation de nombre de pores voire sites actifs) ce qui favorise l'augmentation de la surface spécifique [59], la formation de petits pores et une diminution de la porosité externe.

Mais on doit noter qu'une division importante de la biomasse mycélienne peut conduire à des ennuis sur le plan hydrodynamique de l'écoulement à travers cette biomasse [13]. Cette remarque doit être prise en considération lors de la détermination d'une installation de séparation basée sur le phénomène d'adsorption.

II.2.2.1. Modélisation

Les modèles dimensionnels choisis pour la simulation des résultats de la quantité adsorbée en fonction de la granulométrie sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 17. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de la granulométrie.

Modèle	d (μm)	$850 < d < 1000$	$710 < d < 850$	$500 < d < 710$	$400 < d < 500$	$210 < d < 400$	$150 < d < 210$
$q_{ads} = a \cdot C_0^b$ (Modèle de Freundlich)	a	0,242 ± 0,064	0,380 ± 0,117	0,478 ± 0,083	0,610 ± 0,173	0,797 ± 0,028	0,212 ± 0,400
	b	0,396 ± 0,072	0,366 ± 0,087	0,437 ± 0,083	0,456 ± 0,076	0,609 ± 0,088	0,424 ± 0,089
	R^2	0,894	0,839	0,890	0,912	0,941	0,867
$q_{ads} = \frac{P_1 \cdot C_0}{1 + P_2 \cdot C_0}$ (Modèle de Langmuir)	P_1	0,098 ± 0,010	0,154 ± 0,025	0,196 ± 0,025	0,251 ± 0,027	0,334 ± 0,051	0,495 ± 0,076
	P_2	0,064 ± 0,010	0,060 ± 0,016	0,053 ± 0,010	0,048 ± 0,007	0,042 ± 0,010	0,056 ± 0,012
	R^2	0,987	0,973	0,982	0,987	0,975	0,975
$q_{ads} = \frac{\alpha \cdot C_0^\beta}{1 + \gamma \cdot C_0^\beta}$ (Modèle de Freundlich-Langmuir)	α	0,026 ± 0,002	0,019 ± 0,003	0,037 ± 0,007	0,070 ± 0,015	0,053 ± 0,028	0,072 ± 0,025
	β	1,618 ± 0,034	1,971 ± 0,071	1,742 ± 0,087	1,574 ± 0,094	1,793 ± 0,217	1,867 ± 0,150
	γ	0,021 ± 0,001	0,012 ± 0,001	0,013 ± 0,002	0,016 ± 0,003	0,008 ± 0,004	0,010 ± 0,003
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,998	0,995	0,997

Après l'examen du *tableau 17*, nous constatons que le modèle adopté pour décrire la variation de la quantité adsorbée en fonction de la granulométrie et de la concentration initiale est le modèle de Langmuir-Freundlich, car il présente un coefficient de corrélation (R^2) proche de l'unité.

Nous allons trouver une relation pour les différents paramètres du modèle retenu (α , β et γ) en fonction de la granulométrie, pour cela, nous avons tracé les différentes valeurs des paramètres du modèle en fonction du diamètre moyen des grains (*figures : 39, 40 et 41*), ceci nous permettra par la suite d'écrire mathématiquement la relation entre la relation entre la quantité adsorbée en de la granulométrie et la concentration.

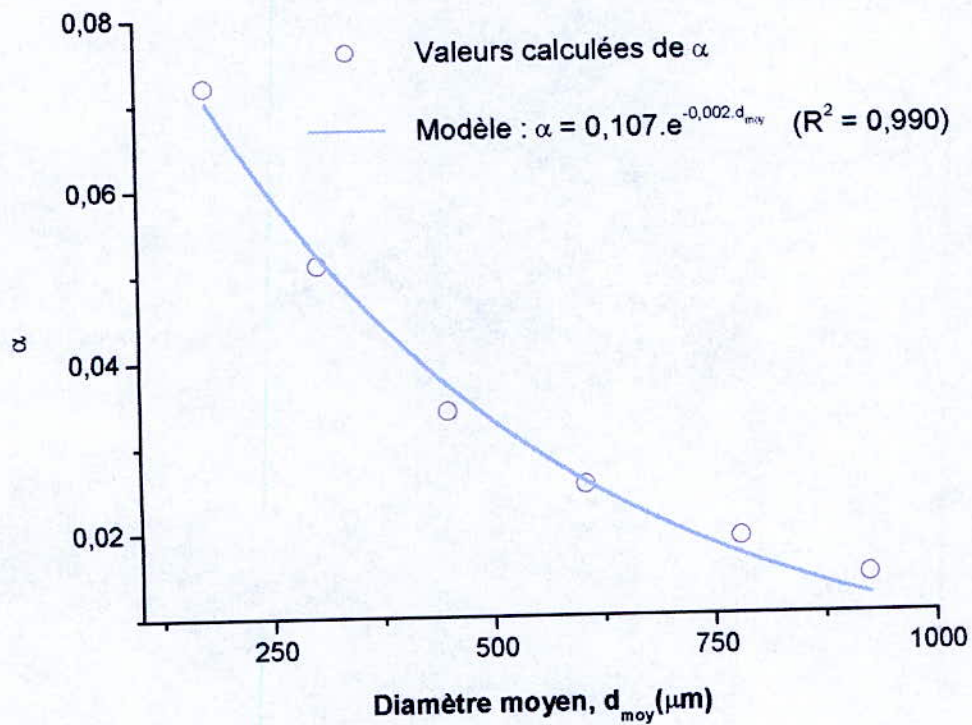


Figure 39. Variation du paramètre α du modèle de Langmuir-Freundlich en fonction du diamètre moyen.

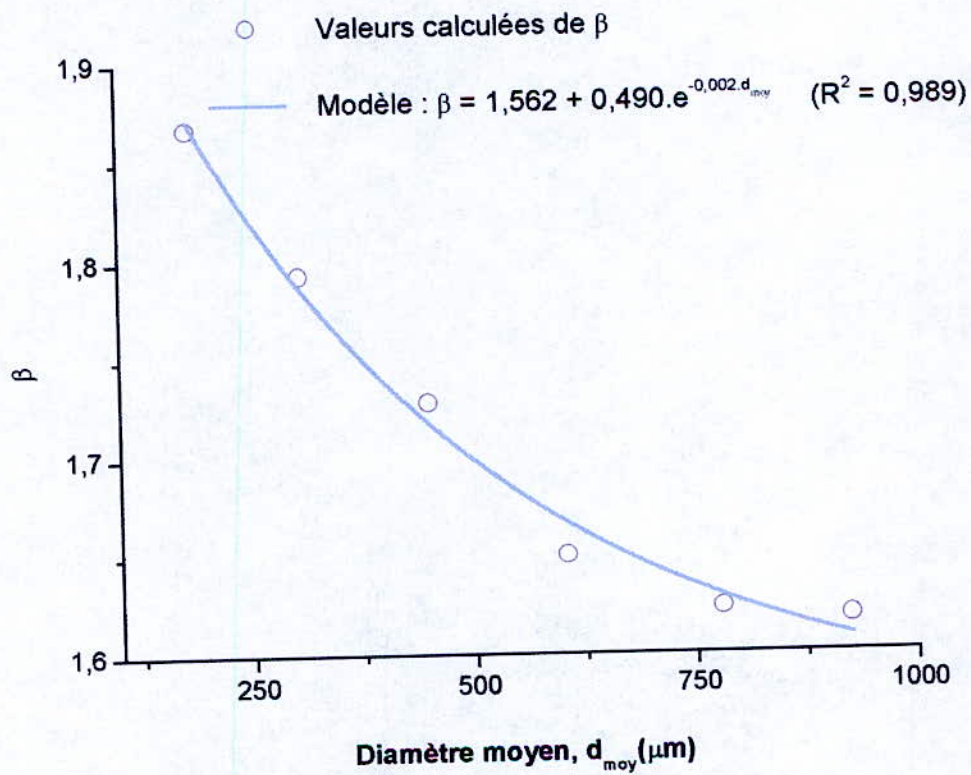


Figure 40. Variation du paramètre β du modèle de Langmuir-Freundlich en fonction du diamètre moyen.

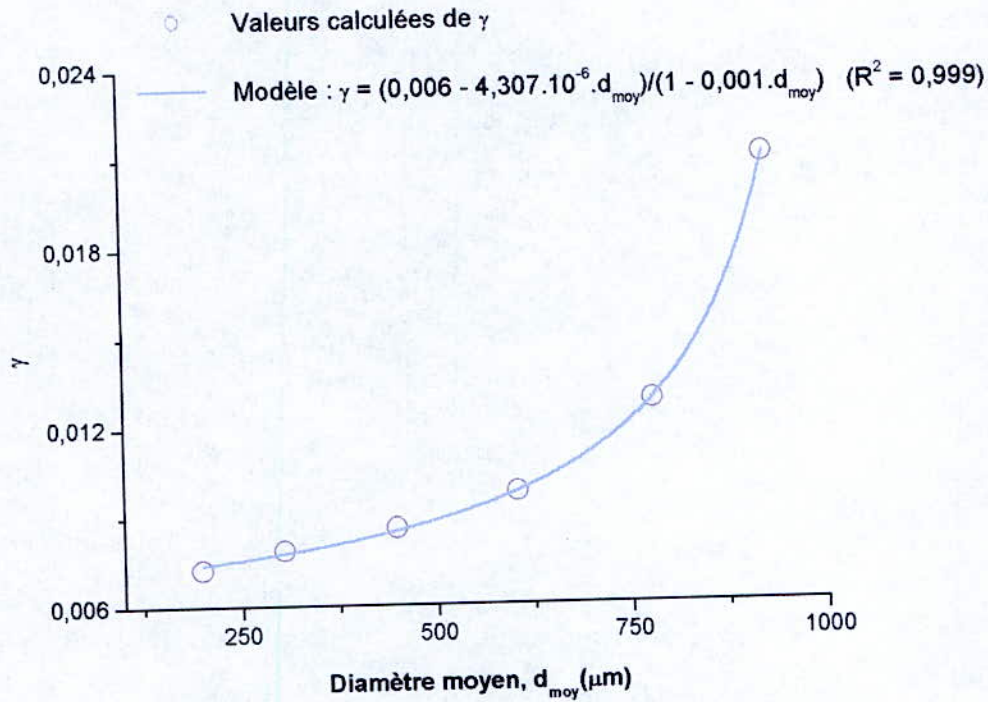


Figure 41. Variation du paramètre γ du modèle de Langmuir-Freundlich en fonction du diamètre moyen.

Ceci nous permettra d'écrire la quantité adsorbée en fonction du diamètre moyen et de la concentration initiale :

$$q_{ads} = \frac{0,107 \cdot e^{-0,002 \cdot d_{moy}} \cdot C_0^{\left(1,562 + 0,49 \cdot e^{0,002 \cdot d_{moy}}\right)}}{1 + \frac{0,006 - 4,307 \cdot 10^{-6} \cdot d_{moy}}{1 - 0,001 \cdot d_{moy}} \cdot C_0^{\left(1,562 + 0,49 \cdot e^{0,002 \cdot d_{moy}}\right)}} \quad (72)$$

La comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle de Langmuir-Freundlich retenu est indiquée par la figure 42.

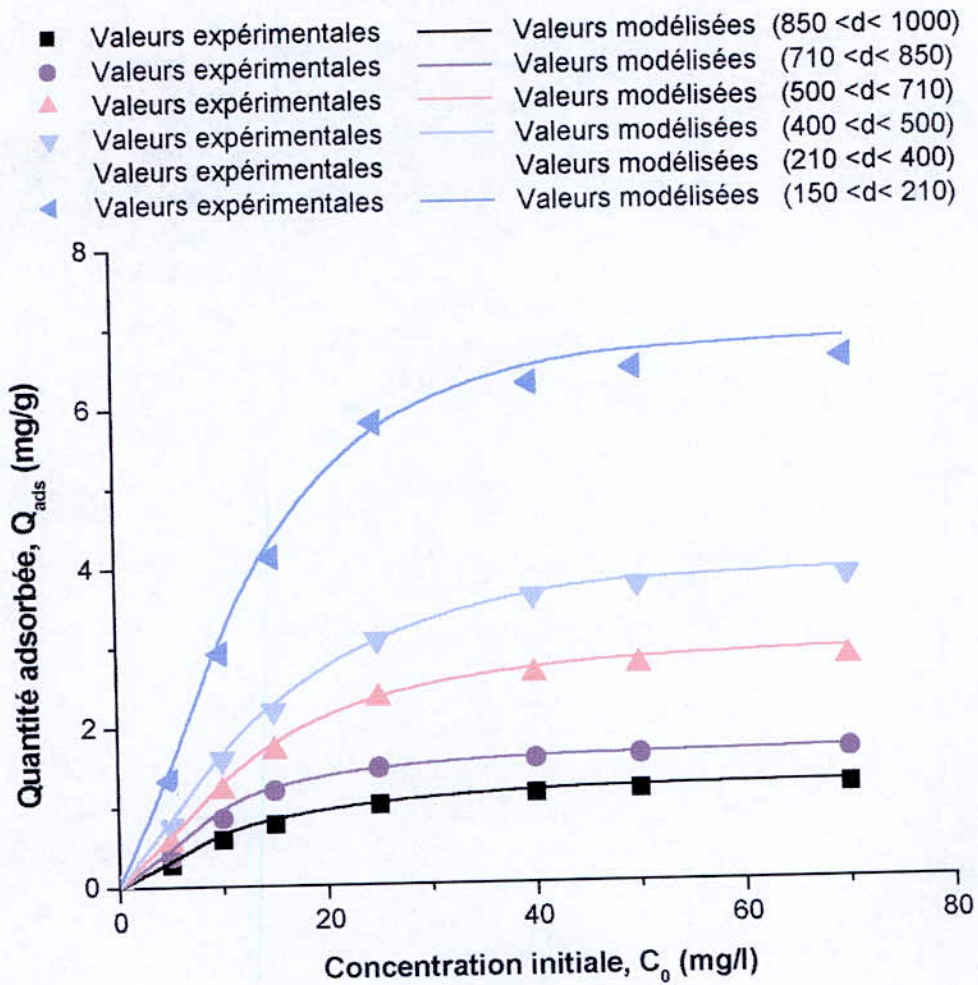


Figure 42. Comparaison des valeurs du modèle de Langmuir-Freundlich aux valeurs expérimentales pour les différentes granulométries.

D'après la figure 42, nous constatons d'une façon générale, qu'il y a une concordance entre les résultats théoriques calculés à partir du modèle proposé (Langmuir-Freundlich) et les résultats expérimentaux, ce qui est présenté par le calcul de l'erreur relative absolue (ERA).

La figure ci-dessous (figure 43) représente les histogrammes groupés des erreurs relatives absolues (ERA), qui permettent de comparer les valeurs mesurées aux valeurs calculées à partir du modèle Langmuir-Freundlich à différentes concentrations initiales.

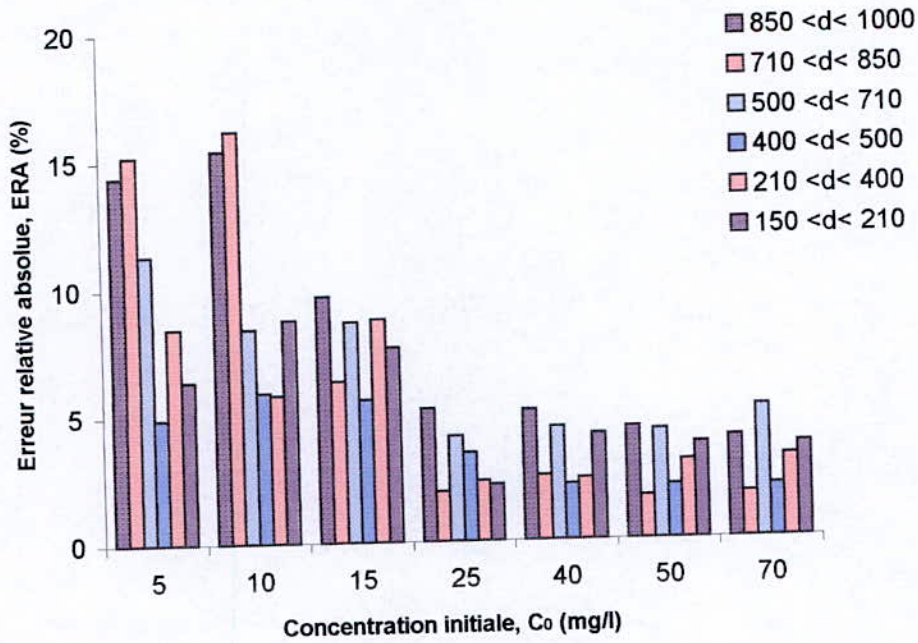


Figure 43. Histogramme d'erreur relative absolue $\left(ERA = \left(\frac{(q_{ads})_{mesurée} - (q_{ads})_{calculée}}{(q_{ads})_{mesurée}} \right) \cdot 100 \right)$ des isothermes d'adsorption pour les différentes classes granulométriques.

II.2.3. Effet du pouvoir hydrogène

Le pH est un nombre qui représente conventionnellement la concentration en ions hydrogène d'une solution aqueuse. Afin de pouvoir disposer des données relatives à l'effet du pH sur le taux d'adsorption, différentes solutions sont préparées allant de pH de 2 à 8,5.

Les essais réalisés ont donné les résultats représentés sur le *tableau 18* et schématisés sur la *figure 44* :

Tableau 18. Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes pH ($m_s = 1g, V = 50 ml, T = 25 °C, t = 120 min, \omega = 480 tr/min, 150 <d < 50 \mu m$).

C_0 (mg/l)	Quantité adsorbée (mg/g)					
	pH = 2,18	pH = 3,09	pH = 4,11	pH = 6,14	pH = 7,09	pH = 8,5
0	0	0	0	0	0	0
5	0,15	0,2	0,47	0,74	0,82	1,46
10	0,38	0,47	0,98	1,53	1,75	3,21
15	0,71	0,82	1,47	2,29	2,67	4,06
25	1,48	1,75	2,35	3,71	4,53	5,65
40	2,01	2,48	3,04	4,83	6,21	6,52
50	2,09	2,62	3,25	5,08	6,31	6,83
70	2,17	2,69	3,39	5,33	6,47	7,20

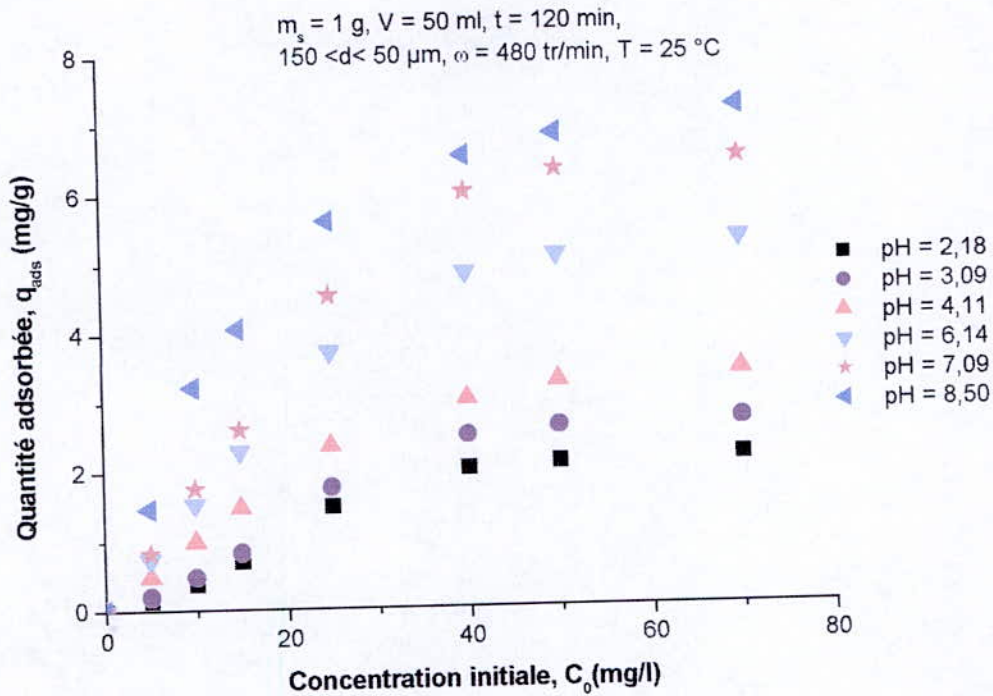


Figure 44. Effet du pH sur la quantité adsorbée de phénol au contact de la B.M.T.C.

La figure 44, montre que la quantité adsorbée de phénol s'élève avec l'augmentation du pH initial de la solution. Ceci peut s'expliquer par la relation entre l'adsorption et le nombre de charges négatives à la surface de la biomasse liée aux groupements fonctionnels suivant l'analyse du potentiel zêta. L'augmentation des quantités de phénol adsorbés a été observée pour des pH supérieurs à 7 et peut s'expliquer par la dissociation de la liaison O-Na et la déprotonation des groupes fonctionnels de la biomasse mycélienne au-delà du pH = 7.

En milieu basique, l'ion phénate est plus réactif, ce qui permet une substitution dans le noyau, par suite de la conjugaison d'un doublet libre de l'oxygène avec le système π du cycle, ce dernier présente une importante réactivité vis-à-vis des groupements électrophiles. Alors que pour des pH inférieurs à 7, le phénol est moins réactif.

II.2.3.1. Modélisation

Les modèles adimensionnels choisis pour la simulation des résultats de la quantité adsorbée en fonction du pH sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 19. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de C_0 à différents pH.

Modèle	pH	2,18	3,09	4,11	6,14	7,09	8,50
$q_{ads} = a \cdot C_0^b$ (Modèle de Freundlich)	a	0,125	0,144	0,302	0,486	0,545	1,084
		±	±	±	±	±	±
		0,069	0,079	0,101	0,169	0,216	0,282
	b	0,702	0,719	0,593	0,587	0,610	0,466
		±	±	±	±	±	±
		0,144	0,142	0,088	0,091	0,104	0,070
R^2	0,900	0,909	0,937	0,931	0,921	0,928	
$q_{ads} = \frac{P_1 \cdot C_0}{1 + P_2 \cdot C_0}$ (Modèle de Langmuir)	P_1	0,072	0,085	0,142	0,226	0,263	0,449
		±	±	±	±	±	±
	P_2	0,015	0,018	0,016	0,028	0,040	0,039
		±	±	±	±	±	±
	R^2	0,953	0,955	0,985	0,982	0,975	0,991
	$q_{ads} = \frac{\alpha \cdot C_0^\beta}{1 + \gamma \cdot C_0^\beta}$ (Modèle de Freundlich-Langmuir)	α	0,001	0,0017	0,029	0,042	0,032
±			±	±	±	±	±
0,0007			0,0012	0,007	0,016	0,018	0,019
β		2,523	2,448	1,653	1,683	1,837	1,484
		±	±	±	±	±	±
		0,224	0,251	0,105	0,152	0,215	0,053
γ		0,0005	0,0006	0,007	0,007	0,004	0,019
		±	±	±	±	±	±
R^2	0,997	0,996	0,998	0,997	0,995	0,999	

Après l'examen du tableau 19, nous constatons que le modèle qui permet de mieux décrire l'adsorption du phénol sur la biomasse *S. Rimosus* est le modèle de Langmuir-Freundlich, car il présente un nombre de paramètres admissibles avec un coefficient de corrélation (R^2) acceptable.

Nous allons chercher une relation pour les différents paramètres du modèle retenu (α , β et γ) en fonction du pH, pour cela, nous avons tracé les différentes valeurs des paramètres du modèle en fonction du pH (figures : 45, 46 et 47).

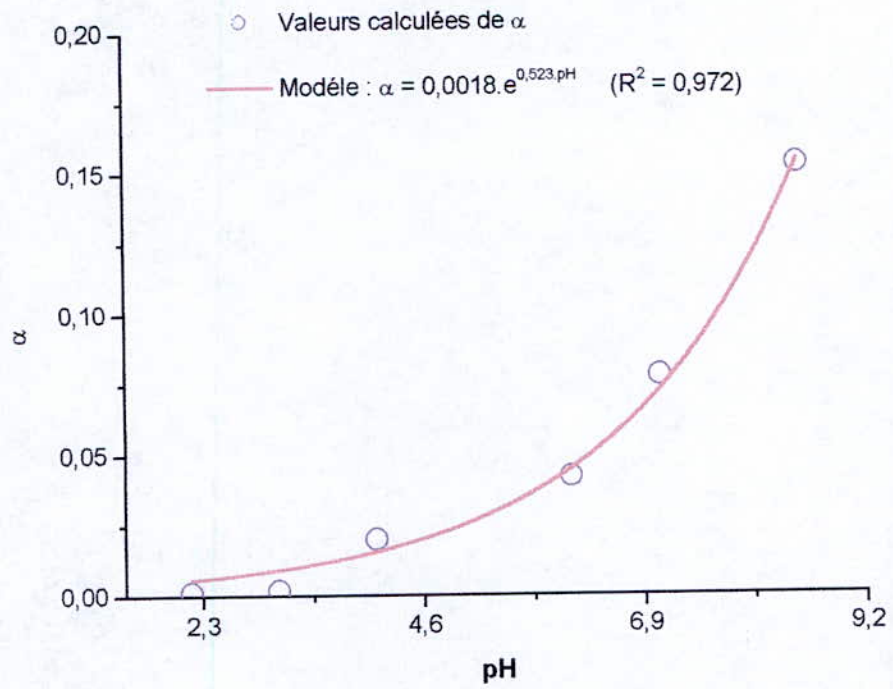


Figure 45. Variation du paramètre α du modèle Langmuir-Freundlich en fonction du pH.

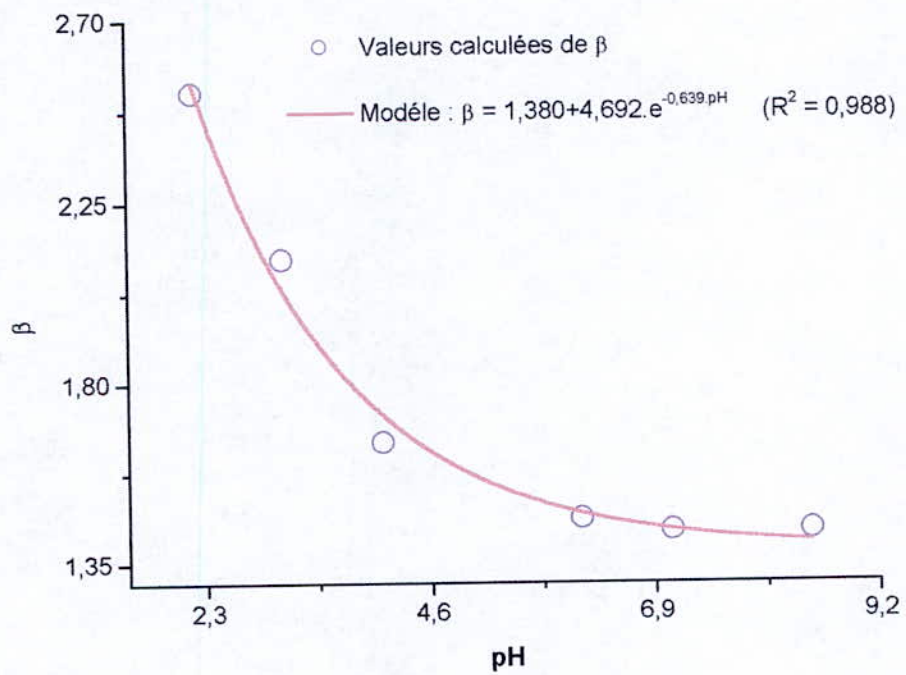


Figure 46. Variation du paramètre β du modèle Langmuir-Freundlich en fonction du pH.

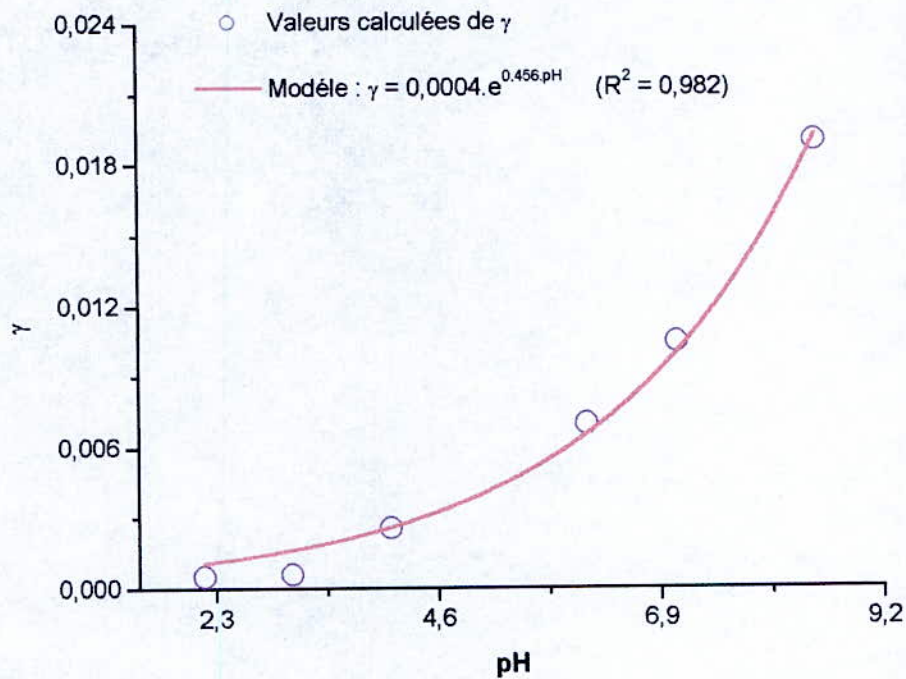


Figure 47. Variation du paramètre γ du modèle Langmuir-Freundlich en fonction du pH.

Ceci nous permettra d'écrire la quantité adsorbée en fonction du pH et de la concentration initiale :

$$q_{ads} = \frac{(0,0018 \cdot \text{pH}^{0,523}) \cdot C_0^{1,380 + 4,692 \cdot e^{-0,639 \cdot \text{pH}}}}{1 + (0,0004 \cdot \text{pH}^{0,456}) \cdot C_0^{1,380 + 4,692 \cdot e^{-0,639 \cdot \text{pH}}}} \quad (73)$$

La comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle de Langmuir-Freundlich retenu est indiquée par la *figure 48*.

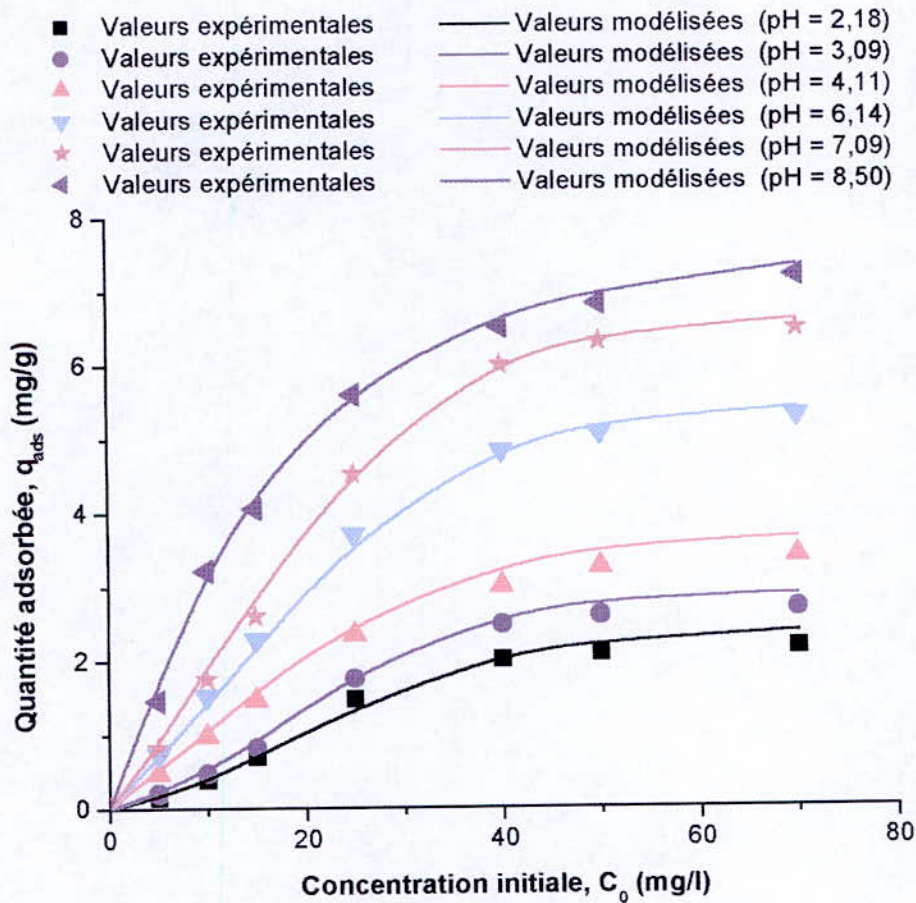


Figure 48. Comparaison des valeurs du modèle de Langmuir-Freundlich aux valeurs expérimentales pour différents pH.

D'après la *figure 48*, nous constatons qu'il y a un bon accord entre les résultats théoriques calculés à partir du modèle proposé et les résultats expérimentaux pour des temps de contact supérieurs à 20 minutes, ce qui est confirmé par le calcul de l'erreur relative absolue (ERA) qui ne dépasse guère 14 %.

La figure ci-dessous (*figure 49*) représente l'évolution de l'erreur relative absolue calculée à partir des résultats expérimentaux et théoriques interprétés par le modèle mathématique choisi.

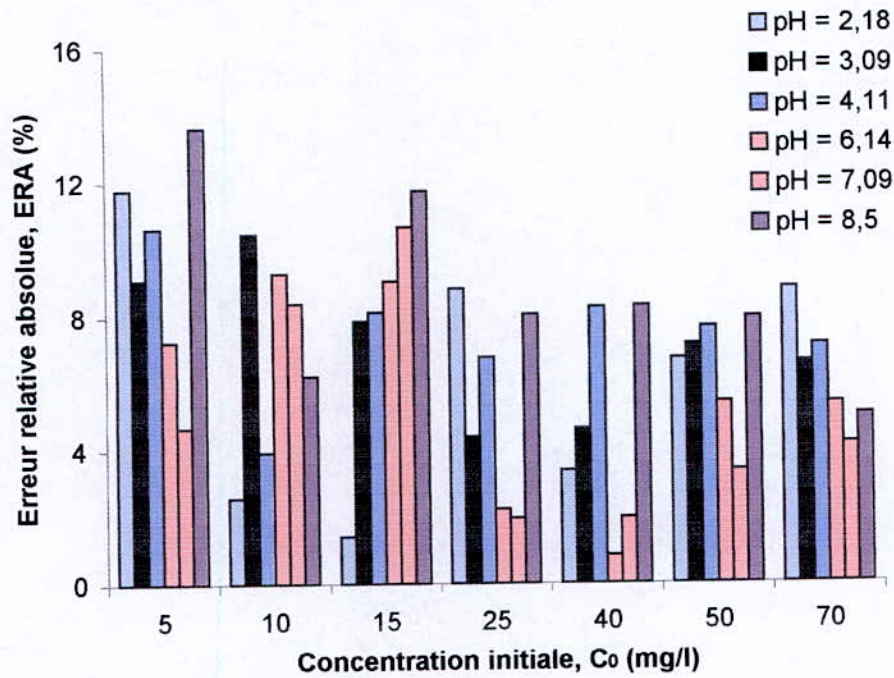


Figure 49. Histogrammes d'erreur relative absolue $\left(ERA = \left| \left(\frac{(q_{ads})_{mesurée} - (q_{ads})_{calculée}}{(q_{ads})_{mesurée}} \right) \cdot 100 \right| \right)$ des isothermes d'adsorption pour les différents pH.

II.2.4. Effet de la température

La quantité du liquide adsorbée de façon physique, décroît avec l'augmentation de température [9] ; cette quantité est généralement portée en fonction de la concentration, quand la concentration est faible, la quantité adsorbée est très faible dans le cas des solides poreux. L'élévation de la concentration conduit à la formation de la monocouche, c'est-à-dire à une couche ayant une épaisseur d'une molécule sur toute la surface, à ce moment des couches polymoléculaires peuvent s'établir (*isotherme de type II*).

Pour mettre en évidence l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption, nous avons effectué des essais à différentes températures : 04, 17, 23, 30 et 90 °C.

Les résultats obtenus sont consignés sur le *tableau 20* et illustrés par la *figure 50*.

Tableau 20. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale à différentes températures ($m_s = 1 \text{ g}$, $V = 50 \text{ ml}$, $t = 120 \text{ min}$, $150 < d < 50 \mu\text{m}$, $\omega = 480 \text{ tr/min}$, $\text{pH} = 8,5$).

$C_0 \text{ (mg/g)}$	Quantité adsorbée (mg/g)				
	04 °C	17 °C	23 °C	30 °C	90 °C
0	0	0	0	0	0
5	0,44	0,40	0,84	1,46	0,22
10	0,89	1,23	1,82	2,88	0,38
15	1,44	2,00	2,88	4,00	0,60
25	2,48	3,22	4,64	5,60	1,27
40	2,91	4,20	5,71	6,52	1,91
50	2,97	4,45	6,15	6,83	2,01
70	2,99	4,56	6,52	7,20	2,08

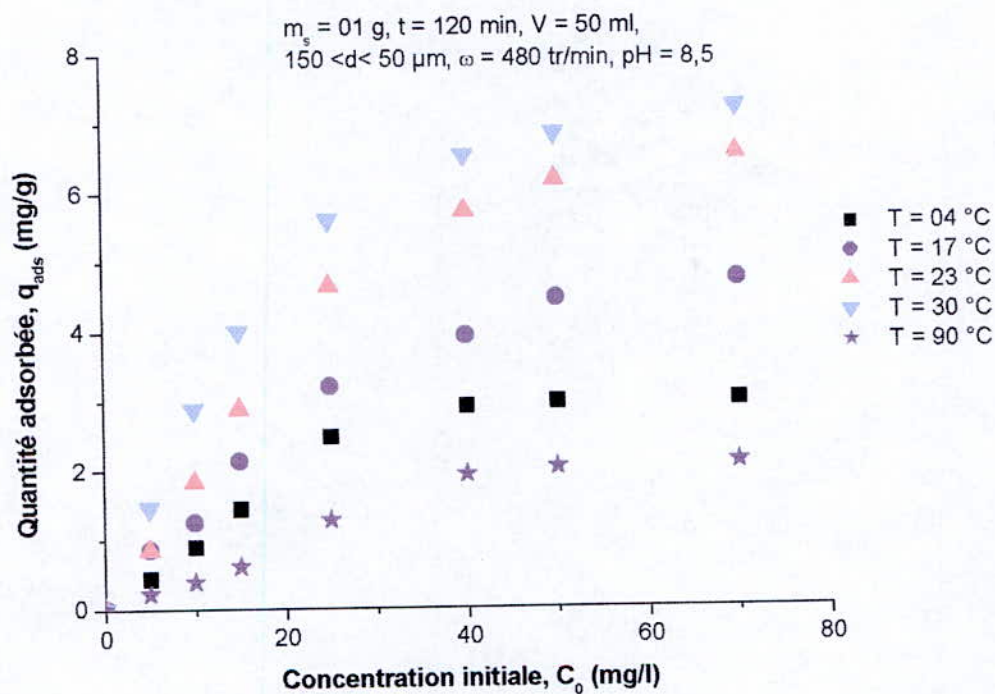


Figure 50. Effet de la température sur la quantité adsorbée de phénol au contact de la B.M.T.C.

D'après l'allure des courbes d'adsorption, nous constatons que l'adsorption du phénol sur la biomasse mycélienne dépend de la température du milieu où s'effectue l'expérience, ainsi de la température de la solution. Dans notre cas, nous observons que le taux d'adsorption du phénol sur la biomasse augmente progressivement avec l'élévation de la température ; cette situation est en contradiction avec les lois de la thermodynamique, alors que l'adsorption est un phénomène exothermique [9].

Ce cas précis démontre clairement que les expériences antérieures constituent des résultats apparents et ne peuvent aucunement être considérées comme étant un phénomène d'adsorption. Les expériences exécutées précédemment n'ont pas fait apparaître une adsorption au motif que ces dernières ont été réalisées sous l'effet d'une faible vitesse d'agitation. Cela s'explique, que l'étape de transfert de masse externe limite l'adsorption et à cette vitesse d'agitation, le soluté ne peut pas pénétrer à travers la couche limite.

Pour les différentes températures, l'isotherme *d'adsorption apparente* commence par la formation de la monocouche jusqu'à la concentration de la solution de l'adsorbat de 50 mg/l, par la suite on constate la formation de la monocouche qui se termine par la saturation de celle-ci.

Nous pouvons interpréter ce phénomène par le fait que les molécules de phénol à des températures inférieures à 30 °C et à une vitesse d'agitation $\omega = 480$ tr/min, n'atteignent pas le niveau de la surface extérieure du grain (biomasse mycélienne). C'est-à-dire qu'elles rencontrent une certaine résistance que l'on admet généralement concentrée dans un film mince, film limite ou couche limite, et adjacent à la paroi du grain, à travers lequel le transport de matière s'effectue par diffusion ordinaire.

Par voie de conséquence, ce que nous avons obtenu jusqu'ici ne représente pas une adsorption dans le sens propre du terme, mais nous pouvons l'appeler une *adsorption apparente*, puisque nous avons des résultats contradictoires (l'augmentation de l'adsorption avec la température) avec les lois de la thermodynamique. Ceci nous amène à étudier l'effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène d'adsorption (§ II.2.5).

A des températures élevées ($T = 90$ °C), nous pouvons dire que certaines molécules d'eau se libèrent de la paroi de la biomasse pour laisser leurs places aux particules de phénol. A ce niveau de température, le taux d'adsorption diminue, ceci trouve l'explication que l'augmentation de la température a un effet direct sur l'épaisseur de la couche limite qui provoque l'augmentation de la fluidité des particules de phénol ; ce qui facilite l'arrivée des molécules du phénol au niveau de la surface extérieure du grain où elles diffusent à travers un pore jusqu'à réaliser un choc actif avec la paroi du solide, soit adsorption.

II.2.4.1. Modélisation

Nous chercherons à obtenir, pour le couple adsorbant-adsorbat étudié, une expression de la quantité adsorbée en fonction de la concentration, mais aussi de la température.

C'est pourquoi nous nous attachons aussi à décrire les variations des paramètres des isothermes en fonction de la température.

Les valeurs des paramètres de modèles choisis dimensionnant l'adsorption apparente du phénol sur la biomasse pour l'écriture mathématique de la quantité adsorbée en fonction de la température et la concentration initiale sont présentés dans le *tableau 21*.

Tableau 21. Valeurs des différents paramètres des modèles proposés en fonction de la concentration initiale à différentes températures.

Modèle	T (°C)	04	17	23	30	
$q_{ads} = a \cdot C_0^b$ (Modèle de Freundlich)	a	0,345	0,384	0,589	1,073	
		±	±	±	±	
		0,150	0,161	0,202	0,279	
	b	0,540	0,611	0,588	0,468	
		±	±	±	±	
			0,115	0,110	0,090	0,070
R ²		0,877	0,914	0,934	0,930	
$q_{ads} = \frac{P_1 \cdot C_0}{1 + P_2 \cdot C_0}$ (Modèle de Langmuir)	P ₁	0,154	0,153	0,276	0,445	
		±	±	±	±	
			0,023	0,020	0,033	0,038
	P ₂	0,032	0,017	0,026	0,045	
		±	±	±	±	
			0,011	0,005	0,006	0,006
R ²		0,961	0,981	0,984	0,991	
$q_{ads} = \frac{\alpha \cdot C_0^\beta}{1 + \gamma \cdot C_0^\beta}$ (Modèle de Freundlich-Langmuir)	α	0,009	0,044	0,060	0,155	
		±	±	±	±	
		0,007	0,030	0,012	0,023	
	β	2,146	1,760	1,619	1,474	
		±	±	±	±	
		0,304	0,264	0,097	0,063	
	γ	0,0028	0,003	0,007	0,019	
		±	±	±	±	
		0,002	0,004	0,001	0,002	
R ²		0,993	0,990	0,999	0,999	

Après avoir examiner le *tableau 21* ci-dessus, nous avons opté pour le modèle de Langmuir-Freundlich qui est le plus adéquat pour bien décrire l'isotherme d'adsorption (*adsorption apparente*) du phénol sur la biomasse mycélienne ; car il présente un nombre de paramètres tolérable (*03 paramètres*) avec un coefficient de corrélation très proche de l'unité ($R^2 \approx 1$).

Les variations des paramètres (α , β , et γ) de l'équation de Langmuir-Freundlich sont monotones et caractérisées par des équations bien définies, que l'on peut développer en les traçant en fonction de la température tout en utilisant un logiciel de calcul précédemment cité (*voir page 61*).

Les figures suivantes représentent les variations des différents paramètres (α , β , et γ) du modèle de Langmuir-Freundlich en fonction de la température ainsi que leurs expressions mathématiques.

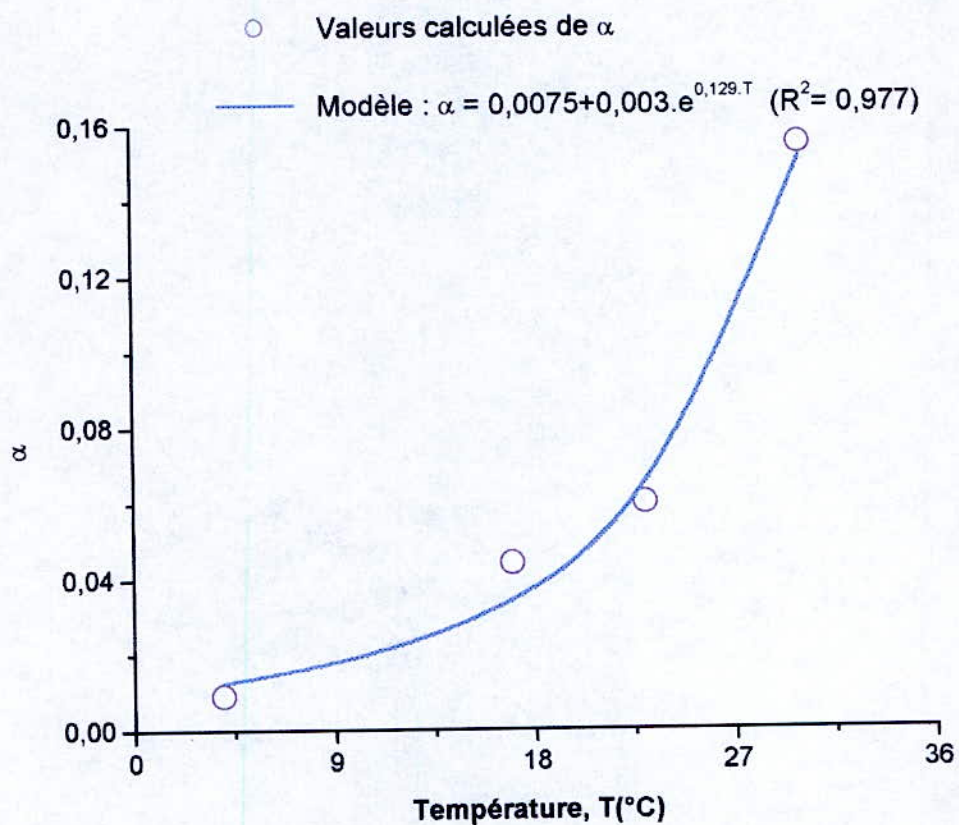


Figure 51. Variation du paramètre α du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la température.

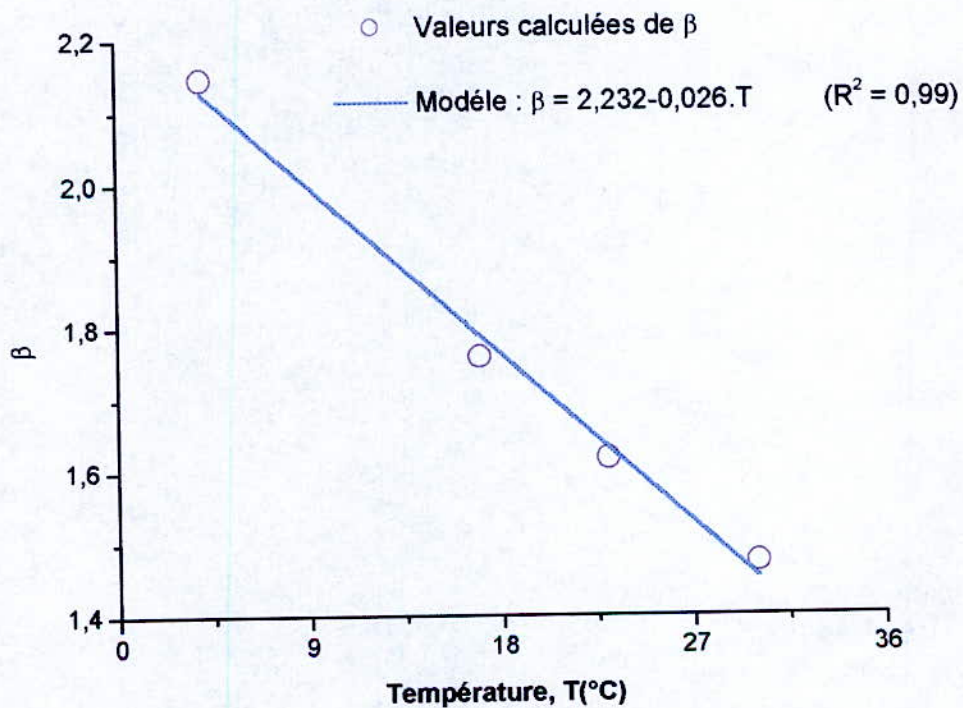


Figure 52. Variation du paramètre β du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la température.

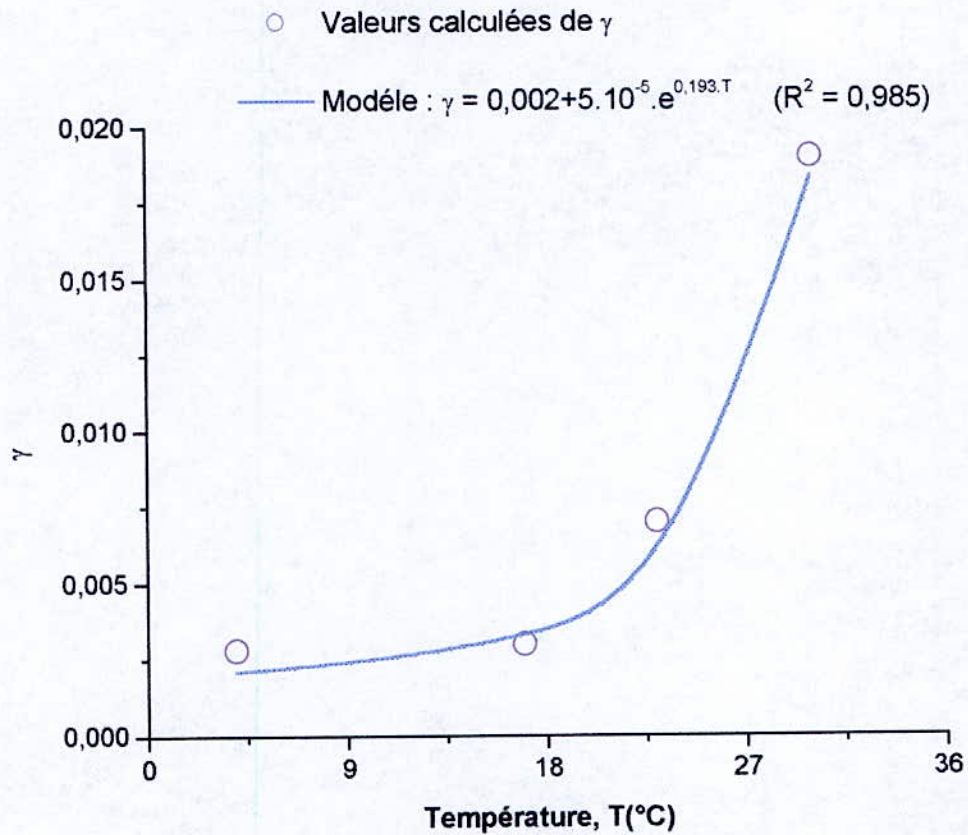


Figure 53. Variation du paramètre γ du modèle Langmuir-Freundlich en fonction de la température.

Ceci nous permettra d'exprimer la quantité adsorbée en fonction de la température et de la concentration initiale par l'équation suivante :

$$q_{ads} = \frac{(0,007 + 0,003 \cdot e^{0,129 \cdot T}) \cdot C_0^{2,232 - 0,026 \cdot T}}{1 + (0,002 + 5 \cdot 10^{-5} \cdot e^{0,193 \cdot T}) \cdot C_0^{2,232 - 0,026 \cdot T}} \quad (74)$$

La comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle de Langmuir-Freundlich adopté est indiquée par la figure 54.

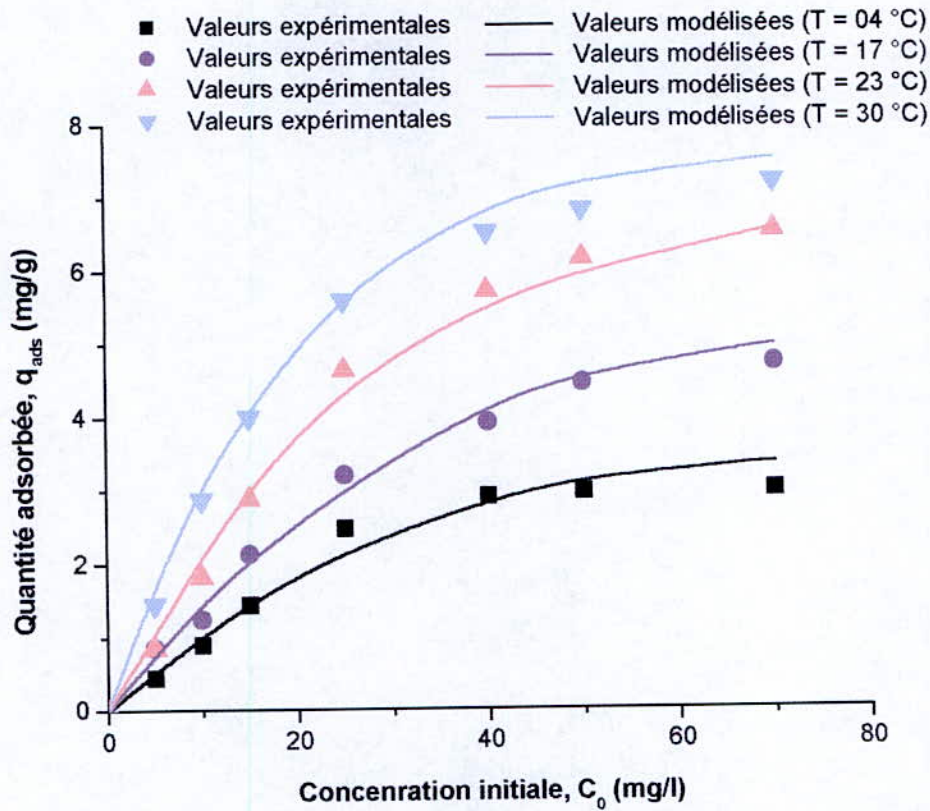


Figure 54. Comparaison des valeurs calculées (modèle de Langmuir-Freundlich) aux valeurs expérimentales pour les différentes températures.

D'après la *figure 54*, nous remarquons qu'il y a un bon accord entre les résultats théoriques calculés à partir du modèle de *Langmuir-Freundlich* et les résultats expérimentaux, ce qui est démontré et prouvé par le calcul de l'erreur relative absolue (*ERA*). La figure ci-dessous (*figure 55*) représente des histogrammes dont l'erreur ne dépasse guère les 22 %.

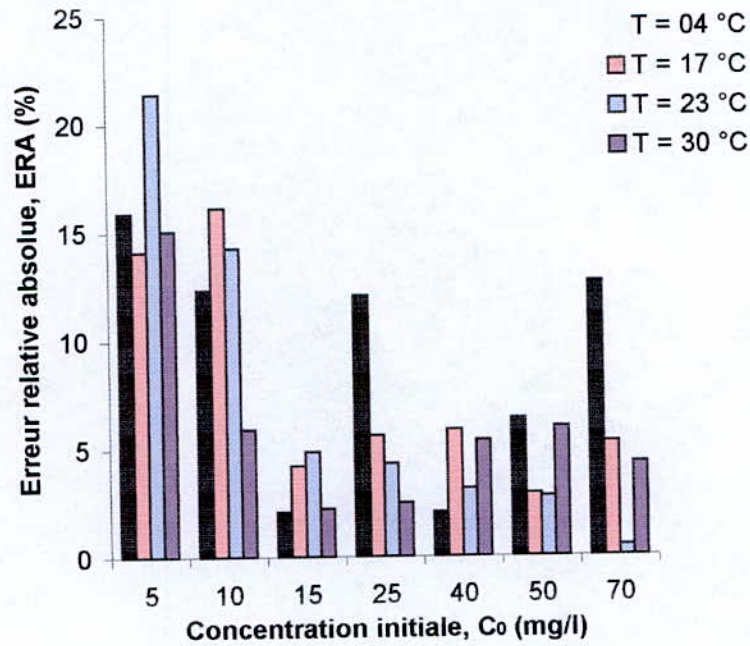


Figure 55. Histogrammes d'erreur relative absolue $\left(ERA = \left[\frac{(q_{ads})_{mesurée} - (q_{ads})_{calculée}}{(q_{ads})_{mesurée}} \right] \cdot 100 \right)$ des isothermes d'adsorption pour les différentes températures.

II.2.5. Effet de la vitesse d'agitation

La méthode retenue consiste à déterminer la vitesse d'agitation convenable à une meilleure adsorption qui permet d'atteindre le régime turbulent, celui-ci favorise le phénomène d'adsorption. Nous avons mesuré la quantité adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation pour un temps de contact constant ($t = 120$ mn) et pour différentes vitesses d'agitation. Les valeurs de mesure sont regroupées dans le *tableau 22* et schématisés sur la *figure 56*.

Tableau 22. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation ($m_s = 1g$, $V = 50 ml$, $t = 120 min$, $150 < d < 50 \mu m$, $T = 20 \text{ °C}$, $C_0 = 70 ppm$, $pH = 8,5$)

ω (tr/min)	240	320	480	520	600	650	750	950
q_{ads} (mg/g)	5,16	6,8	8,66	9,25	9,38	9,57	9,62	9,61

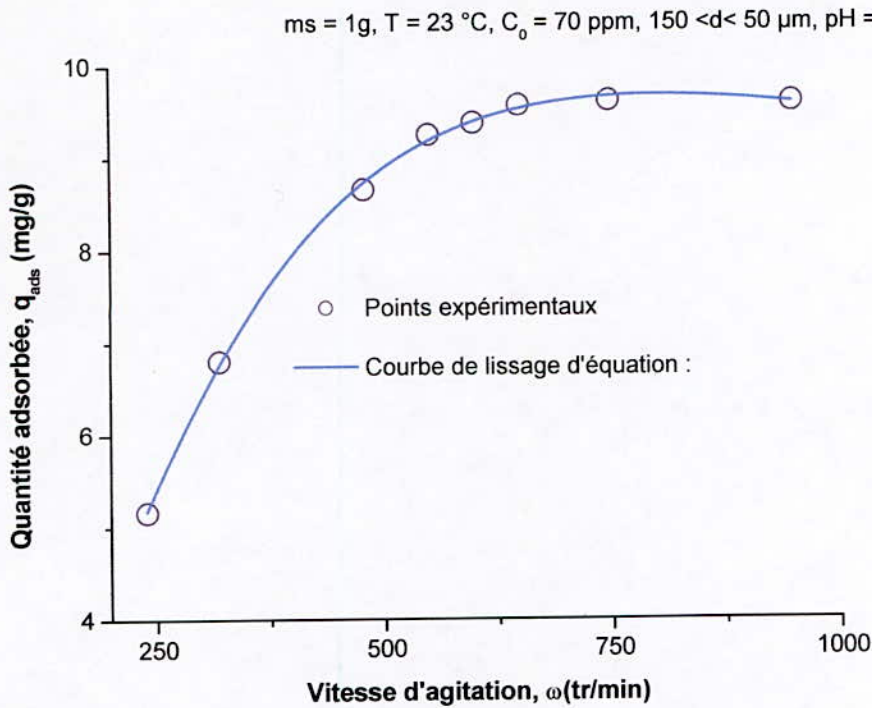


Figure 56. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation.

L'étude de l'influence de la vitesse d'agitation (ω) sur les capacités d'adsorption de la biomasse montre que la valeur optimale est obtenue pour une vitesse d'agitation $\omega = 750$ tr/min (figure 56). Une vitesse d'agitation modérée donne une meilleure suspension homogène du mélange solution – particules de biomasse.

A des vitesses d'agitation élevées, nous pouvons expliquer la diminution de la capacité d'adsorption par le fait qu'elles peuvent produire le phénomène de vortex ; d'où la suspension n'est plus homogène, rendant l'adsorption du phénol sur la biomasse difficile.

La vitesse d'agitation optimale $\omega = 750$ tr/min est choisie pour l'ensemble de nos expériences qui suivent. Cette dernière nous permettra d'éviter les contraintes de la couche limite, ce qui va favoriser le phénomène d'adsorption. Pour vérifier ce concept, nous avons refait les essais d'adsorption où nous avons étudié la cinétique d'adsorption et réalisé des isothermes d'adsorption ($T = 17\text{ }^\circ\text{C}$, $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$). Les résultats obtenus sont consignés sur le tableau 30 (page 95) et schématisés sur la figure 60 (page 96).

III.1. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Pour confirmer l'influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption, nous avons établi la cinétique d'adsorption du phénol en solution aqueuse au contact de la biomasse mycélienne traitée chimiquement. Pour cela, nous avons étudié la variation de la quantité adsorbée de phénol pour une concentration initiale $C_0 = 70 \text{ ppm}$ en fonction du temps de contact et pour une vitesse d'agitation $\omega = 750 \text{ tr/min}$, cette dernière nous permettra d'éviter les contraintes de la couche limite (voir la figure 56). Les valeurs de mesure sont représentées sur le tableau ci-dessous et schématisées sur la figure 57.

Tableau 23. Cinétique d'adsorption

($m_s = 1 \text{ g}$, $V = 250 \text{ ml}$, $T = 23 \text{ °C}$, $C_0 = 70 \text{ ppm}$, $150 < d < 50 \text{ }\mu\text{m}$, $\omega = 750 \text{ tr/min}$, $\text{pH} = 8,5$).

Temps (min)	0	4	8	12	16	23	30	35	40	50	60
q_{ads} (mg/g)	0	2,76	4,89	6,62	7,82	9,16	9,96	10,18	10,27	10,31	10,29

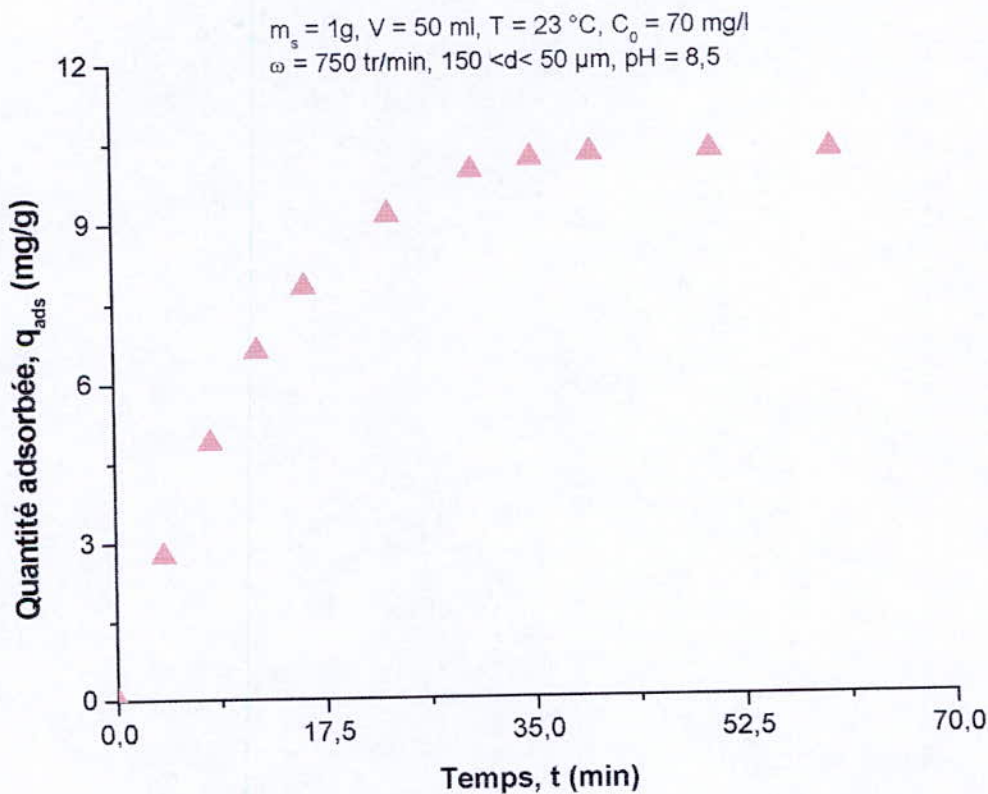


Figure 57. Cinétique d'adsorption ($\omega = 750 \text{ tr/mn}$).

D'après ces résultats, nous remarquons que l'élévation de la vitesse d'agitation a permis l'augmentation de la capacité d'adsorption, celle-ci est due à la diminution de la résistance au transfert de matière, ce qui est réaffirmé par le calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide ainsi que le coefficient de transfert en phase solide. Le coefficient de transfert dépend de deux catégories de paramètres [12] :

- les paramètres physico-chimiques du système étudié ;
- les paramètres hydrodynamiques liés à la turbulence du milieu.

Nous observons aussi que pour des vitesses d'agitation élevées, le temps d'équilibre est rapidement atteint.

Nous pouvons déterminer le coefficient d'adsorption initiale γ_0 définie par la relation suivante :

$$\gamma_0 = -\frac{V}{C_0 \cdot m} \cdot \left(\frac{dC}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (60)$$

où :

γ_0 est le coefficient d'adsorption initiale (l/mg/min) ;

V représente le volume de la solution (l) ;

m est la masse du solide (mg) ;

C_0 désigne la concentration initiale de la solution (mg/l) ;

C est la concentration de la solution au temps t (mg/l) ;

t représente le temps (min).

La représentation de la concentration en fonction du temps est donnée sur la figure ci-dessous :

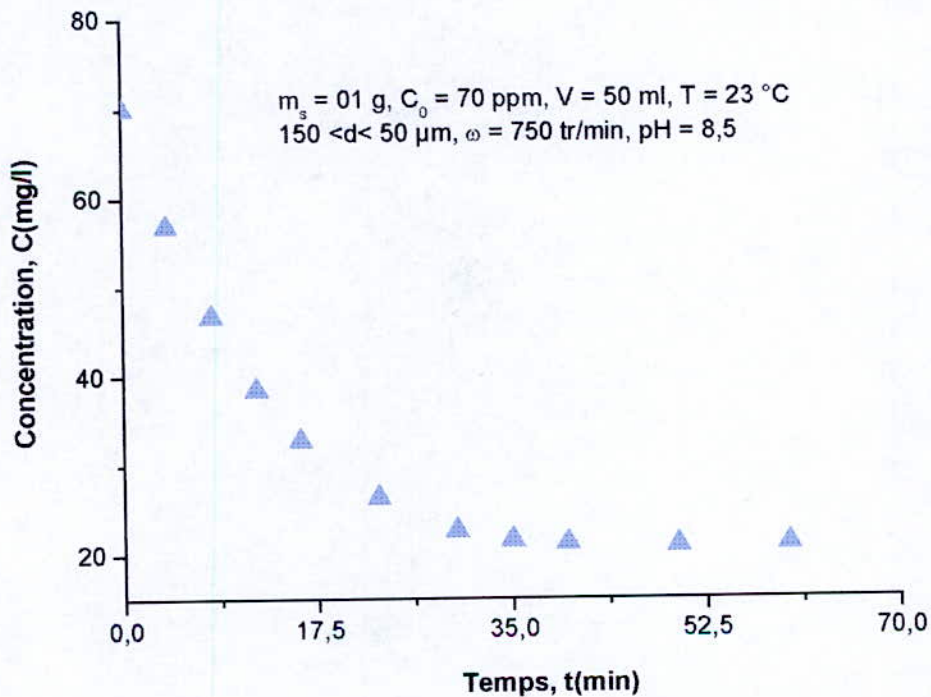


Figure 58. Variation de la concentration en fonction du temps de contact ($\omega = 750$ tr/min).

Le calcul du coefficient d'adsorption initiale γ_0 est donné sur le tableau suivant :

Tableau 24. Calcul du coefficient d'adsorption initiale ($\omega = 750$ tr/min).

ω (tr/min)	$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$	γ_0 (l/mg/min)
750	- 3,63	$2,59 \times 10^{-5}$
480	- 0,75	$5,35 \times 10^{-6}$

Le tableau ci-dessus montre que l'élévation de la vitesse d'agitation fait augmenter le coefficient d'adsorption initiale, l'allure de la courbe obtenue dans le cadre de la détermination de la cinétique d'adsorption et le calcul du coefficient d'adsorption initiale montrent que la vitesse d'adsorption est plus rapide lorsque la vitesse d'agitation est plus importante $\omega = 750$ tr/min. Celle-ci influe sur le temps d'équilibre, c'est-à-dire le temps au bout duquel la quantité adsorbée ne se modifie pas, nous entendons par là, que la capacité d'adsorption ne varie pas avec l'augmentation du temps.

III.1.1. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide

k_L

A $t = 0$, toute la résistance au transfert de masse est réduite au film entourant la particule [56], le calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide s'effectue en utilisant l'équation (62) à savoir :

$$k_L = -\frac{V}{A \cdot C_0} \left(\frac{dC}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} \quad (62)$$

avec :

k_L représente le coefficient de transfert de masse en phase liquide (m/s) ;

V est le volume de la solution de phénol (l) ;

C désigne la concentration de l'adsorbat (mg/l) ;

C_0 représente concentration initiale de l'adsorbat (mg/l) ;

A représente la surface des particules (m^2).

Les résultats de calcul sont consignés sur tableau ci-dessous :

Tableau 25. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide k_L ($\omega = 750$ tr/min).

	C_0 (mg/l)	ω (tr/min)	V (ml)	$k_L \times 10^5$ (m/s)
BM.T.C	70	750	50	1,28
Charbon actif [63]	70	750	50	19,81

D'après ces calculs, il est clair que le coefficient de transfert de masse en phase liquide k_L est en fonction de la vitesse d'agitation, tel que l'élévation de la vitesse d'agitation fait augmenter ce dernier, et par voie de conséquence, la diminution de la résistance au transfert de matière.

III.1.2. Calcul de la concentration à l'interface en phase liquide

La concentration à l'interface C_i peut être déterminée en l'exprimant en fonction de C . En effet, nous avons :

$$C_i = C + \frac{V}{A \cdot k_L} \cdot \frac{dC}{dt} \text{ avec } \frac{dC}{dt} < 0 \quad (75)$$

Les résultats obtenus sont consignés sur le tableau 26.

Tableau 26. Calcul de la concentration à l'interface en phase liquide ($\omega = 750$ tr/min).

t (min)	C (mg/l)	dC/dt (mg/l/min)	$V/A \cdot k_L$	C_i (mg/l)
4	56,86	2,500	115,7	52,36
8	46,71	1,600	115,7	43,83
12	38,48	1,500	115,7	35,78
16	32,76	1,330	115,7	30,37
23	26,38	0,800	115,7	24,94
30	22,57	0,430	115,7	21,80
35	21,52	0,090	115,7	21,36
40	21,10	0,016	115,7	21,07
50	20,90	0,015	115,7	20,88
60	21,00	0,001	115,7	21,00

III.1.3. Calcul de la concentration à l'interface en phase solide

On suppose que les concentrations à la surface du grain ou particule (C_i, q_i) restent en équilibre comme décrit par l'isotherme d'adsorption et ce durant toute la période d'adsorption.

Connaissant C_i , la concentration à l'interface en phase liquide, nous pouvons déterminer q_i , la quantité adsorbée à l'interface en phase solide, en se reportant sur l'isotherme d'adsorption (voir figure 60, page 96).

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau ci-dessous :

Tableau 27. Calcul de la concentration à l'interface en phase solide ($\omega = 750$ tr/min).

t (min)	C (mg/l)	C_i (mg/l)	q_i (mg/g)
4	56,86	52,36	11,21
8	46,71	43,83	11,13
12	38,48	35,78	10,95
16	32,76	30,37	10,81
23	26,38	24,94	10,51
30	22,57	21,80	10,45
35	21,52	21,36	10,39
40	21,10	21,07	10,35
50	20,90	20,88	10,33
60	21,00	21,00	10,32

III.1.4. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide k_S

Une fois les concentrations C , C_i , q et q_i sont connues à tout moment, le coefficient de transfert de masse interne s'obtient à partir de l'équation suivante :

$$k_S = \frac{k_L}{\rho_S} \cdot \frac{C - C_i}{q_i - q} \quad (94)$$

Les résultats obtenus sont enregistrés sur le tableau ci-dessous :

Tableau 28. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide ($\omega = 750$ tr/min).

t (min)	C (mg/l)	C_i (mg/l)	q (mg/g)	q_i (mg/g)	$k_S \cdot 10^8$ (m/s)
4	56,86	52,36	2,76	11,21	8,36
8	46,71	43,83	4,89	11,13	8,29
12	38,48	35,78	6,62	10,95	8,20
16	32,76	30,37	7,82	10,81	8,07
23	26,38	24,94	9,16	10,51	7,65
30	22,57	21,80	9,96	10,45	7,11
35	21,52	21,36	10,18	10,39	6,50
40	21,10	21,07	10,27	10,35	5,48
50	20,90	20,88	10,31	10,33	5,21
60	21,00	21,00	10,29	10,32	4,94

III.1.5. Détermination du coefficient effectif de diffusion

La vitesse d'adsorption dépend de la vitesse de transfert à la surface externe de la particule et de la vitesse de transfert à l'intérieur des particules, c'est généralement l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption.

Considérant les particules de l'adsorbant comme des sphères de rayon r_p , dans lesquelles le liquide diffuse selon les lois classiques de Fick et s'adsorbe selon une isotherme linéaire. Dans ces conditions assez restrictives [58], nous avons :

$$\left| \frac{q_t}{q_{eq}} = \frac{6}{r_p} \sqrt{\frac{D_e \cdot t}{\pi}} \right. \quad (95)$$

En portant l'avancement de l'adsorption, $(q_t/q_{eq})^2$ en fonction de t , on obtient une droite, pour les faibles valeurs de t , dont la pente permet de déterminer D_e/r_p^2 .

Les résultats des calculs sont illustrés par la figure ci-dessous :

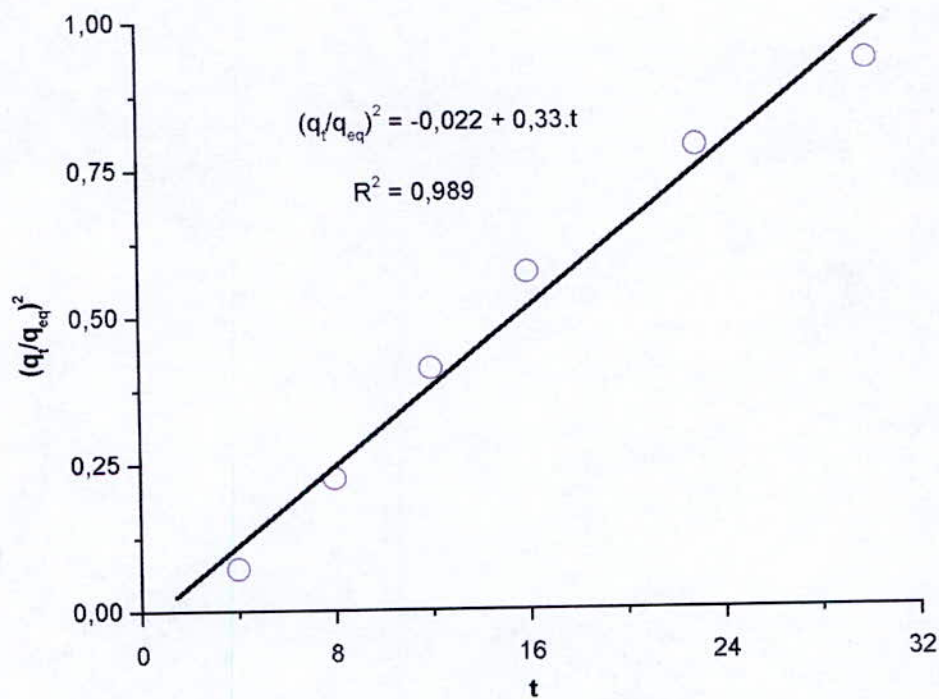


Figure 59. Obtention du coefficient effectif de diffusion D_e ($\omega = 750$ tr/min).

Utilisant l'équation (95) et connaissant le rayon des particules, nous pouvons déduire le coefficient effectif de diffusion. Le résultat est consigné sur le tableau ci-dessous :

Tableau 29. Obtention du coefficient effectif de diffusion D_e ($\omega = 750$ tr/min).

ω (tr/min)	Pente de la droite	r_p (m)	D_e (m ² /s)
750	0,33	50×10^{-6}	$4,32 \times 10^{-9}$
480	0,062	50×10^{-6}	$8,11 \times 10^{-10}$
Charbon actif [63]	-	-	$1,02 \times 10^{-8}$

A travers ces résultats, il est à remarquer que le coefficient de diffusion effectif D_e dépend de la vitesse d'agitation, tel que, il augmente avec l'accroissement de la vitesse d'agitation, cette dernière conduit à l'accélération du transfert au sein du solide.

III.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Afin de vérifier l'exothermicité du processus d'adsorption, nous avons mesuré la quantité du phénol adsorbé, qui apparaît comme fixée sur l'adsorbant (biomasse mycélienne), en fonction de la concentration du phénol et pour une température donnée, température qui doit être maintenue constante.

Les résultats des mesures sont consignés sur le tableau ci-dessous et schématisés sur la figure 60.

Tableau 30. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à $T = 17\text{ °C}$ et $T = 23\text{ °C}$.
($m_s = 1\text{ g}$, $V = 50\text{ ml}$, $t = 80\text{ min}$, $150 < d < 50\text{ }\mu\text{m}$, $\omega = 750\text{ tr/min}$, $\text{pH} = 8,5$).

$C\text{ (mg/l)}$	Quantité adsorbée $q_{ads}\text{ (mg/g)}$	
	17 °C	23 °C
0	0	0
5	4,67	2,33
10	10,96	4,95
15	13,47	7,13
25	15,77	9,17
40	16,59	10,06
50	16,75	10,22
70	16,8	10,24

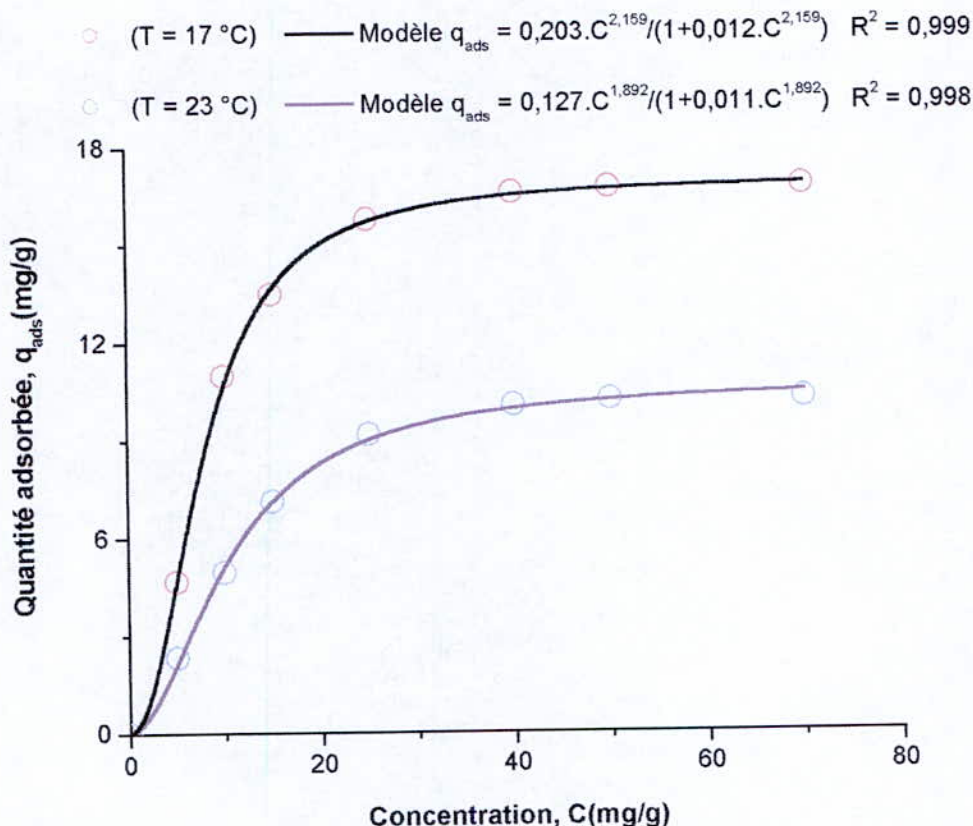


Figure 60. Isothermes d'adsorption ($\omega = 750$ tr/min).

De façon générale, l'allure des isothermes d'adsorption ressemble à la forme des isothermes d'adsorption de type "L" de la classification de Giles et all. A une température moins importante, en particulier à 17 °C, l'isotherme caractérisée par la formation de la monocouche a une allure ressemblant à l'isotherme gaz – solide *type I*.

Pour les différentes températures, l'isotherme d'adsorption commence par la formation de la monocouche jusqu'à la concentration de solution de 50 mg/l, par la suite on enregistre la formation de la monocouche, cette étape se termine par la saturation de la monocouche.

D'après l'allure des courbes d'adsorption, nous constatons que l'adsorption du phénol sur la biomasse mycélienne dépend de la température du milieu où le taux d'adsorption du phénol sur la biomasse augmente progressivement avec la diminution de la température. Ceci trouve l'explication que l'adsorption est un processus spontané qui tend à minimiser la tension superficielle du solide [9], et comme l'énergie libre de Gibbs doit décroître pour tout processus spontané, ainsi l'adsorption est un processus qui est toujours accompagné d'une diminution d'entropie et conformément au deuxième principe de la thermodynamique dont l'équation est :

$$|\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (101)$$

Où ΔH est l'enthalpie ou chaleur d'adsorption, cette dernière doit être négative, c'est-à-dire que l'adsorption est un processus exothermique.

Calcul de la surface spécifique

Nous allons maintenant calculer la surface spécifique de notre adsorbant ($T = 17^\circ\text{C}$) en utilisant une relation analogue à celle utilisée pour l'adsorption des gaz :

$$S = \Sigma(m^2 / g) = \frac{q_m}{M} \cdot N \cdot \sigma_m \cdot 10^{-20}$$

où :

q_m : quantité maximale d'adsorbant adsorbé à l'équilibre ;

M : masse moléculaire de l'adsorbant ;

N : nombre d'Avogadro ;

σ_m : l'aire moléculaire (\AA^2).

Les résultats se résument sur le tableau ci-dessous :

Tableau 31. Calcul de la surface spécifique ($\omega = 750 \text{ tr/min}$).

ω (tr/min)	q_m (g/g)	M (g/mol)	σ_m (\AA^2)	N	S (m^2/g)
750	$16,3 \times 10^{-3}$	94	38,4	$6,023 \times 10^{23}$	40,10
480	$6,15 \times 10^{-3}$	94	38,4	$6,023 \times 10^{23}$	15,13

Calcul du rayon moyen de pore

Le rayon moyen des pores est une grandeur qui peut s'exprimer à partir de valeurs expérimentales :

En effet, pour un pore cylindrique (relation de Gurvitch), nous avons [9, 12] :

$$r_p = 2 \cdot \frac{V_p}{A_p} = \frac{2 \cdot \pi \cdot r_p^2 \cdot L}{2 \cdot \pi \cdot r_p \cdot L} = 2 \cdot \frac{\varepsilon}{S \cdot \rho_s} \quad (73)$$

avec :

r_p : rayon moyen du pore ;

S : est la surface spécifique du solide (m^2/kg) ;

ρ_s : est masse volumique du solide (kg/m^3) ;

ε : représente la porosité.

Le calcul est montré sur le tableau ci-dessous :

Tableau 32. Calcul du rayon moyen de pore ($\omega = 750$ tr/min).

ε	ρ_s (g/cm ³)	S (m ² /g)	r_p (Å)
0,21	1,305	40,10	8,08

IV. REALISATION DE LA DESORPTION

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption ; les atomes présents en surface, mais non constitutifs du substrat, passent dans la phase liquide [9]. La désorption est d'autant plus facile que les espèces superficielles sont moins liées, ce sont les molécules physisorbées qui désorbent en premier. La réalisation de la désorption nous renseigne sur la texture poreuse de notre adsorbant dont dépend la vitesse à laquelle l'adsorbat peut y diffuser.

Les résultats obtenus sont consignés sur le *tableau 33* et schématisés par la *figure 61*.

Tableau 33. Adsorption et désorption du phénol sur la biomasse mycélienne.

($m_s = 1g$, $t = 80$ min, $150 < d < 50 \mu m$, $V = 50$ ml, $T = 23$ °C)

C (mg/l)	5	10	15	25	40	50	70
q_{ads} (mg/g)	2,33	4,95	7,13	9,17	10,06	10,22	10,22
$q_{dés}$ (mg/g)	2,29	4,90	6,98	9,06	9,94	10,20	10,21

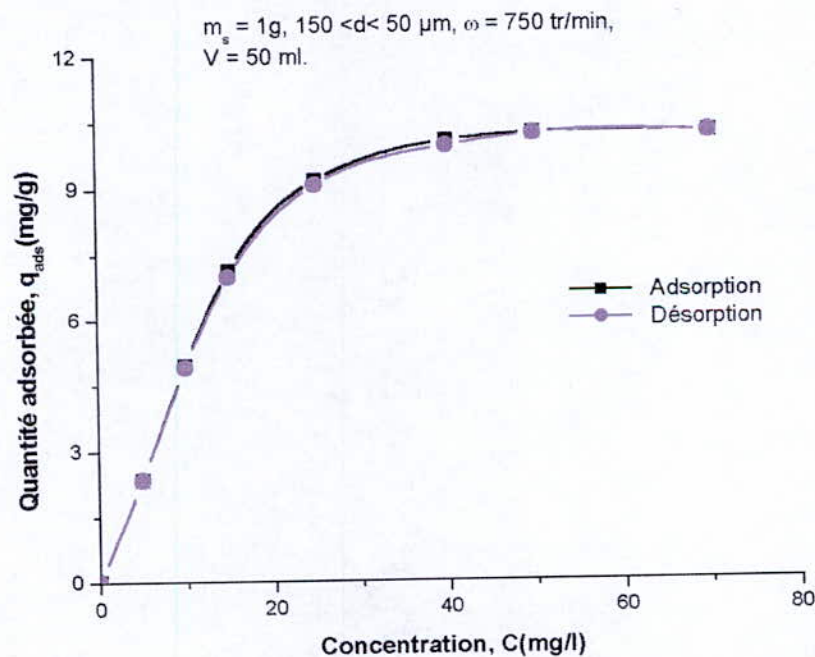


Figure 61. Adsorption et désorption du phénol sur la biomasse mycélienne.

On note que la désorption a été réalisée en faisant le contact, dans les mêmes conditions opératoires, eau et biomasse mycélienne chargée par l'adsorbat.

D'après ces résultats, il est parfaitement clair que la désorption suit le même chemin que l'adsorption, ceci nous renseigne que notre adsorbant présente une texture microporeuse et/ou macroporeuse.

V. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans cette partie nous allons comparer l'adsorption du phénol et de certains métaux lourds sur la biomasse mycélienne ainsi que l'adsorption du phénol sur le charbon actif. Ceci nous permettra de connaître l'affinité de la biomasse mycélienne aux adsorbats.

Pour cela, nous avons comparé nos résultats avec ceux de A. Selatnia et al. [59], et ceux de N. Mettouchi et al. [57]. Où ils ont étudié respectivement l'adsorption d'un métal lourd (Pb) sur la biomasse mycélienne dans un système fermé et l'adsorption du phénol sur le charbon actif. Les résultats obtenus par ces auteurs sont illustrés par la figure ci-dessous :

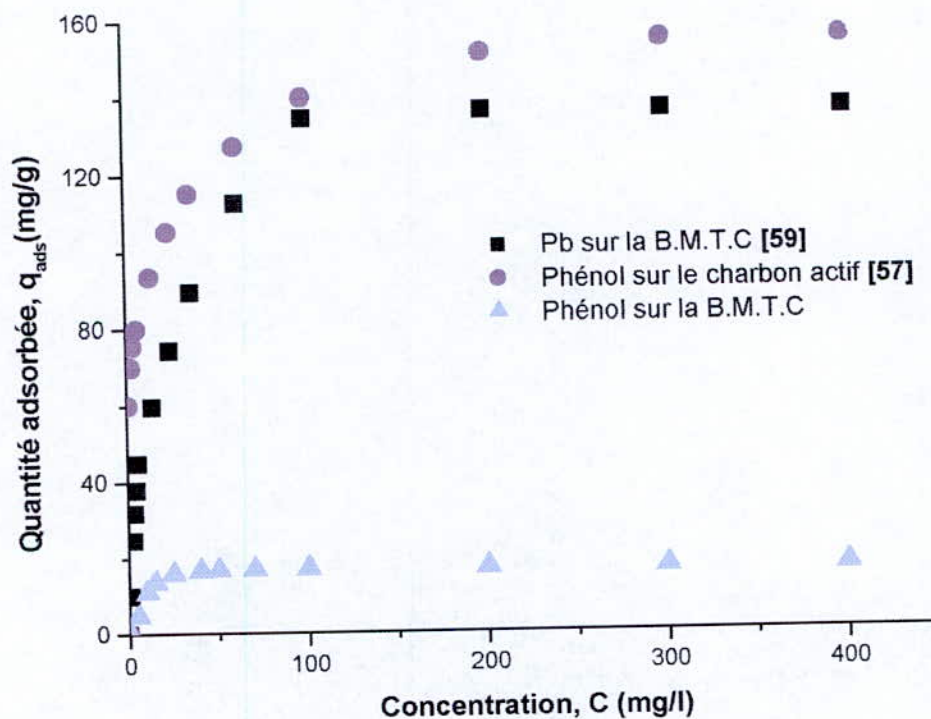


Figure 62. Comparaison des isothermes d'adsorption

D'après ces résultats, il est nettement établi que la biomasse morte *S. Rimosus* est un adsorbant efficace des ions Pb^{+2} en solution qui peuvent atteindre des concentrations de 134,9 mg de Pb^{+2} par gramme de biomasse traitée avec NaOH (0,1 N) à une température de 20 °C. Alors qu'en ce qui concerne l'adsorption du phénol (produit organique) sur la biomasse mycélienne, les concentrations obtenues sont nettement inférieures 16,75 mg de phénol par 1g de biomasse traitée chimiquement et à une température de 17 °C.

Donc nous considérons que l'utilisation de la biomasse mycélienne dans l'adsorption d'un métal lourd (plomb) est beaucoup plus efficace que dans le cas de l'adsorption du phénol [48, 59]. Cette comparaison s'explique par la forte relation entre les ions métalliques chargés positivement et le nombre de charges négatives à la surface de la biomasse liées aux groupements fonctionnels (sites d'adsorption).

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les produits organiques dissous dans les effluents aqueux, constituent un danger permanent et leur présence dans l'eau, même à des teneurs extrêmement faibles, peuvent provoquer une menace importante pour l'écosystème. Devant cette menace sérieuse, de nouveaux matériaux plus performants, moins coûteux, biodégradables et ne produisant pas de sous-produits plus gênants que les produits de départ sont la condition sine qua non pour y remédier à cette situation cruelle.

Pour cela l'emploi de la biomasse mycélienne, issue d'un déchet de fermentation industrielle d'un antibiotique, permet l'élimination des produits organiques dans des effluents aqueux tout en utilisant des procédés de séparation dont "**l'adsorption**". C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui a pour but l'étude de l'adsorption statique du système phénol/biomasse mycélienne.

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption du phénol et les effets des paramètres physico-chimiques sur les performances de l'adsorption, nous avons jugé utile et nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques, structurales et morphologiques de notre matériau (biomasse mycélienne), ce qui nous a conduit de mettre en évidence les résultats suivants :

- La biomasse est faiblement hygroscopique (taux d'humidité égal à 6,96 %) ;
- La poudre de granulométrie moyenne de 100 μm est un bon support filtrant avec une porosité interne $\varepsilon = 0,21$;
- La surface des particules dispersées est chargée négativement.
- La biomasse mycélienne présente une texture microporeuse et/ou macroporeuse.

Nous avons aussi effectué une analyse élémentaire qui consiste à établir la formule brute de la biomasse mycélienne. Cette analyse a rendu possible la détermination du pourcentage de chaque élément (carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre) entrant dans la composition de la biomasse mycélienne.

L'analyse des spectres infrarouge montre que la biomasse met en évidence des groupements fonctionnels spécifiques (*hydroxyles, méthyles, éthyles, carboxyles, amines et groupements phosphates*), responsables de l'adsorption du phénol.

L'observation au microscope électronique nous a montré l'existence d'agrégats dispersés, d'aspect floconneux dont les contours sont bien définis et irréguliers.

L'adsorption du phénol sur la biomasse mycélienne était fortement influencée par différents paramètres physico-chimiques, à savoir : la concentration initiale, la température, la granulométrie, le pH et la vitesse d'agitation.

Nous avons constaté que l'adsorption du phénol sur la biomasse mycélienne dépend de la température du milieu où s'effectue l'expérience. Dans notre cas, nous avons observé que le taux d'adsorption du phénol sur la biomasse augmente progressivement avec l'élévation de la température ; cette situation est en contradiction avec les lois de la thermodynamique. Alors que l'adsorption est un phénomène exothermique. Ce cas précis, démontre clairement que les résultats obtenus ne sont que des résultats apparents et ne peuvent aucunement être considérés comme étant un phénomène d'adsorption ; au motif que ces expériences ont été réalisées sous l'effet d'une faible vitesse d'agitation ($\omega = 480$ tr/min).

Cela s'explique, que l'étape de transfert de masse externe limite l'adsorption, et à cette vitesse d'agitation, le soluté ne peut pas pénétrer à travers la couche limite d'où la réalisation d'un choc solide – paroi.

La conjugaison des éléments précités, nous a permis d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur le taux d'adsorption. Nous avons relevé que l'élévation de la vitesse d'agitation a engendré l'augmentation de la capacité d'adsorption et facilité le transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide ; permettant à la vitesse d'agitation d'atteindre rapidement le temps d'équilibre, c'est-à-dire le temps au bout duquel la quantité adsorbée ne se modifie pas, nous entendons par là, que la capacité d'adsorption ne varie pas avec le temps.

L'élévation de la vitesse d'agitation fait augmenter le coefficient d'adsorption initiale. L'augmentation du coefficient dont-il s'agit montre que la vitesse d'adsorption est plus rapide, lorsque la vitesse d'agitation est plus importante ($\omega = 750$ tr/min). Ceci est due à la diminution de la résistance au transfert de matière ; ce qui est réaffirmé par le calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide ainsi que le coefficient de transfert en phase solide. Ces derniers dépendent de deux catégories de paramètres :

- les paramètres physico-chimiques du système étudié ;
- les paramètres hydrodynamiques liés à la turbulence du milieu (vitesse d'agitation).

L'élaboration des modèles mathématiques capables de simuler la capacité d'adsorption en faisant appel à deux modèles classiques à savoir : le modèle de Langmuir et le modèle de Langmuir-Freundlich qui donnent des résultats en bon accord avec les mesures expérimentales.

Les isothermes d'adsorption obéissent à l'équation de Langmuir-Freundlich. Chaque isotherme dispose de ses propres coefficients. De plus, après l'établissement de ces équations, il est confirmé que la biomasse traitée chimiquement donne une capacité d'adsorption plus grande. Ceci étant justifié par les constantes d'équilibre des équations ci-dessous, caractéristiques de l'adsorbant et des conditions opératoires :

$$- T = 17 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad q_{ads} = \frac{0,203 \cdot C^{2,159}}{1 + 0,012 \cdot C^{2,159}}$$

$$- T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad q_{ads} = \frac{0,127 \cdot C^{1,892}}{1 + 0,011 \cdot C^{1,892}}$$

La comparaison des résultats expérimentaux a démontré que l'utilisation de la biomasse mycélienne dans l'adsorption des métaux lourds (plomb) est beaucoup plus efficace que dans le cas de l'adsorption du phénol [48, 59]. Cette comparaison s'explique par la forte relation entre les ions métalliques chargés positivement et le nombre de charges négatives à la surface de la biomasse liées aux groupements fonctionnels (sites d'adsorption).

L'étude de la biomasse mycélienne offre des perspectives d'avenir dans le cadre de la protection du biotope.

Nous suggérons la continuité de ce travail dans le même ordre d'idée, en réfléchissant à améliorer d'une part le traitement chimique de la biomasse mycélienne pour une meilleure activation des sites sorptionnels et d'autre part, la méthode d'analyse. Ainsi, d'étudier l'adsorption dynamique du système phénol/biomasse mycélienne et de coupler d'autres adsorbants à la biomasse.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Meink, N. Stoof, H. Kolschütter. "Les eaux résiduaires industrielles". Ed. Masson, Paris 1982.
- [2] G. Jentschke, D. L. Goldbold. "Metal toxicity and ectomycorrhizas". *Physiologia Plantarum*, 109-116 (2000).
- [3] J. M. Modak et al. "Biosorption of copper and zinc using waste aspergillus niger biomass", *Miner. Metall. Process*, 13 (1996), 52-57.
- [4] D. Vuljaklija et al. "Streptomyces Rimosus GDS (L) Lipase", *Food Technol. Biotechnol.* 41: 89 – 93 (2003).
- [5] E. Fourest, C. Canal et J. C. Roux. "Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomass", *F.E.M.S. Microbial Rev.* 14, 4, 325-332 (1994).
- [6] B. Brandes et al. "Nitrogen and phosphorus adsorption by the mycelium of the ectomycorrhizal fungus *Paxillus* and its effect on host nutrition". *New Phytol* 140 : 735-743 (1998).
- [7] M. Wainwright, G. Gadd. "Fungi and industrial pollutants", *The Mycota IV. Environmental and Microbial Relationships*. Springer-Verlag, Berlin, pp 85-97 (1997).
- [8] M. D. LeVan, G. Carta, C. M. Yon. "Adsorption and ion exchange, Perry's Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill, Inc. (1999).
- [9] C. E. Chitour. "Physico-chimie des surfaces", Ed. OPU, Alger, (1992).
- [10] J. H. Bikerman. "Physical surfaces". Academic, New York Press, p. 317, 1970
- [11] J. Frippiat, J. Chaussidon et A. Jelli. "Chimie physique des phénomènes de surface". Paris 1971, Masson.
- [12] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure and Appl Chem*, 57, 603, (1985).
- [13] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma. "Active Carbon". Military Technical Academy, Warsaw, Poland 1991.
- [14] F. Stoeckli et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans* ; 90 , 3689, (1994).
- [15] F. Carrasco-Marin et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans* ; 93, 2211, (1997).
- [16] F. Stoeckli. "Introduction à la thermodynamique chimique". 2^{ème} édition, Novembre 1975.
- [17] G. M. Davies, N. A. Seaton. "*Langmuir*". 15, 6263, 1999.
- [18] M. V. Lopez-Ramon et all. "*Langmuir*", 13, 4435, 1997.
- [19] W. A. Steel. "The interaction of gases with solid surfaces". Pergamon, Oxford, 1974.
- [20] D. M. Ruthven. "Principles of adsorption process", J. Wiley, New York, 1984.
- [21] L. Robert. "Thermodynamique de l'adsorption sur les solides à partir de mélanges liquides binaires". C. R. Acad. Sci., 1971.
- [22] T. L. Hill. "Statistical Mechanics of Adsorption : Thermodynamics and Heat of Adsorption". *J. Chem. Phys*, Vol. 17, (507-520), 1949.
- [23] A. Deschamps, S. Lullian. "Procédés de séparation – Adsorption". Ed. Technip, Paris, 1998.
- [24] Site internet : www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/Adsorb/adsorb.htm
- [25] M. H. Chahbani. "Séparation de gaz par adsorption modulée en pression". Thèse de doctorat INPL. Nancy, 1996.
- [26] P. M. Mathias et all. "Correlation of multicomponent gas adsorption by the dual-site Langmuir model : Application to Nitrogen/Oxygen adsorption on 5A-Zeolite". *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 35, (2477-2483), 1996.
- [27] I. Rousar, D. Pavel. "Pressure swing adsorption. Analytical solution for optimum purge", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 48, N° 4, (723-734), 1993.
- [28] M. D. LeVan, T. Vermeulen. "Binary Langmuir and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solution", *J. Phys. Chem.*, Vol. 85, (3247-3250), 1981.
- [29] C. H. Liaw et al. "Kinetics of Fixed-Bed Adsorption – A New Solution". *A.I.Ch.E. J.*, Vol 25, N° 2, pp 376-381, 1979.

- [30] J. A. Ritter, R. T. Yang. "Equilibrium adsorption of multicomponent gas mixtures at elevated pressures". *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, N° 8, (1679-1686), 1987.
- [31] C. Peiling, R. T. Yang. "Separation of a five-component gas mixture by pressure swing adsorption". *Sep. Sci. Tech.*, Vol. 20, N° 9 & 10, (725-747), 1985.
- [32] W. Sievers, A. Mersmann. "Single and multicomponent adsorption equilibria of carbon dioxide, nitrogen, carbon monoxide and methane in hydrogen purification processes". *Chem. Eng. Tech.*, Vol. 17, N° 5, (327-337), 1994.
- [33] J. Toth. "Isotherm equations for monolayer adsorption of gases on heterogeneous surfaces". *Proc. of the 1st Int. Conf. on Fund. of Adsorption*, Germany, 1983.
- [34] D. K. Friday, M. D. LeVan. "Solute condensation in adsorption beds during thermal regeneration". *A.I.Ch.E. J.*, Vol. 28, N° 1, (86-91), 1982.
- [35] Biblirom Larousse 1996 Microsoft Corporation et Liris Interactive.
- [36] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).
- [37] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli. "Active Carbon". Marcel Dekker, New York, (1988).
- [38] B. Weber et al. "Surface des solides". *Techniques de l'ingénieur*, 1989, A 245.
- [39] C. E. Chitour. "Chimie des surfaces, introduction à la catalyse". OPU 1981.
- [40] P. V Danckwerts. "Gas-Liquid reactions". McGraw-Hill 1970.
- [41] J. G. Knudsen et al. "Heat and mass transfer", Perry's Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill, Inc. (1999).
- [42] A. Zoulalian. "Transfert de matière et de chaleur au sein des particules interactives poreuses". *Techniques de l'ingénieur*, 1989, J 1300.
- [43] A. Birth et al. "Genome reagement and genetic instability in streptomycetes". *J. Bacteriol*, Washington, 1990.
- [44] S. A. Waksman. "The actinomycetes". Vol. 1: Nature, Occurrence, and Activieties, Williams & Wilkins, 1959.
- [45] M. Goodfellow et al. "Actinomycetes in biotechnology", Londres, 1988.
- [46] G. Boneca. "Structure bactérienne". *Médecine/Sciences n° 3, vol. 18 : 124-134, janvier 2002*.
- [47] C. Cocito. "Mycobactéries". *Encyclopédie Universalis*, Paris, 1999.
- [48] I. Naumova. "The teichoïque acids of actinomycetes". *Micr. Sci.* 5, 1994, pp 275-278.
- [49] F. Pellerin. "La spectrométrie d'absorption dans l'UV-Visible". *Labo Pharma*, Paris, 1972.
- [50] M. Hamon et al. " Spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet". *J. Pharm. Belg.*, (p 339), 1989.
- [51] G. Schwedt. "Atlas de poche des méthodes d'analyse", Flammarion, 1993.
- [52] Granulométrie : "tamis et tamisage et autres méthodes d'analyse granulométrique, Recueil de normes françaises, Arnor, la défense, 3^{ème} éd. 1990.
- [53] A. Boudries. "Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne". Thèse de magister, ENP, Alger, 1997.
- [54] R. Bell. "Introduction Fourier transform spectroscopy". *Acad. Press*, Londres, 1972.
- [55] P. Bousquet. "Spectroscopie instrumentale". *Dunod*, Paris, 1967.
- [56] F. Maurice, L. Meny & R. Tixier. "Microanalyse et microscopie électronique à balayage". de Physique, Orsay, 1979.
- [57] Department of the army, U.S. Army Corps of Engineers, Engineering and Design, "Adsorption design guide", 1st March 2001.
- [58] P. Wuithier. "Raffinage et génie chimique", tome I, 1965.
- [59] H. Spahn, E. U. Schlunder. "The scale up of activated carbon columns for water purification". *Chem.Eng.* 30, 429 - 437 (1975).
- [60] L. Robert et al. "Opérations unitaires, Adsorption". *Techniques de l'ingénieur*, 1989, J 2730.
- [61] A. Selatnia et al. "Biosorption du nickel, cadmium et plomb par une biomasse morte streptomycetes rimosus", 9^{ème} congrès SFGP 2003.

[62] C. Brasquet et al. "Selective adsorption on fibrous activated carbon of organics from aqueous solution: correlation between adsorption and molecular structure". *Wat. Sci. Tech.* Vol. 35, pp 251- 259, 1997

[63] N. Mettouchi. "Etude cinétique de l'adsorption d'une solution aqueuse de phénol sur le charbon actif".
Thèse de magister, ENP 1986.

www.lakes-environmental.com/toxic/PHENOL

www.state.me.us/dep/air/beam/factsheets/phenol_fs.htm

www.pasteur.fr/recherche/unites/aspergillus/rech1-intro.htm

www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/Adsorb/adsorb.htm

www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/scat2_4a.htm

Annexe

ANNEXE 1

Densité apparente

L'appareillage est constitué par :

- un appareil de tassement pouvant provoquer par minute 250 ± 15 chutes d'une hauteur de $3 \pm 0,2$ mm. Le support de l'éprouvette, avec son dispositif de fixation, a une masse de 450 ± 5 g.
- une éprouvette de 250 ml graduée tous les 2 ml, dont la masse doit être de 220 ± 40 g.

La méthode consiste à introduire sans tasser dans une éprouvette graduée et sèche 50 g de substance à examiner. Fixez l'éprouvette sur son support. Lisez le volume apparent non tassé V_0 estimé à 1 ml près. Faites subir 10, 500 et 1250 chutes et lisez les volumes correspondants V_{10} , V_{500} et V_{1250} , estimés à 1 ml près. Si la différence entre V_{500} et V_{1250} est supérieure à 2 ml, effectuez 1250 autres chutes.

Expression des résultats

a) Volume apparent :

- volume apparent : V_{1250} ml ou V_{2500} ml.

b) Masse volumique apparente :

La masse volumique apparente est donnée par l'expression suivante :

- masse volumique apparente : m/V_{1250} ou m/V_{2500} (g/ml).