



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES
en Génie de l'Environnement

TITRE

**Elimination de polluants organiques par
biosorption sur support combiné**

Wassila LAZLI épouse HEZIL

Sous la direction de Mme Amina HELLAL Professeur

Présentée et soutenue publiquement le (28/01/2019)

Composition du Jury :

Président	M. Toudert AHMED ZAID	Professeur	ENP
Examineurs	Mme Faroudja MOHALLEBI	Professeur	ENP
	Mme Nacera YEDDOU	Professeur	USTHB
	M. Salah HANINI	Professeur	Univ. de Médéa
	Mme Faiza ZERMANE	MCA	Univ. de Blida

ENP 2019



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES
en Génie de l'Environnement

TITRE

**Elimination de polluants organiques par
biosorption sur support combiné**

Wassila LAZLI épouse HEZIL

Sous la direction de Mme Amina HELLAL Professeur

Présentée et soutenue publiquement le (28/01/2019)

Composition du Jury :

Président	M. Toudert AHMED ZAID	Professeur	ENP
Examineurs	Mme Faroudja MOHALLEBI	Professeur	ENP
	Mme Nacera YEDDOU	Professeur	USTHB
	M. Salah HANINI	Professeur	Univ. de Médéa
	Mme Faiza ZERMANE	MCA	Univ. de Blida

ENP 2019

Dédicaces

À la mémoire de mon défunt grand père : « tu étais et tu resteras à jamais un exemple pour moi »

À mon adorable mère qui m'a tant aidée, soutenue et encouragée

À mon époux pour sa compréhension et sa présence affectueuse à mes côtés

À mes enfants

À mon père et mes frères pour leur soutien et complicité

À ma belle maman pour sa présence et ses encouragements

À mes belles sœurs

À toute ma famille

À mes amies

Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Les travaux de recherches qui ont fait l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Madame A. *HELLAL*, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique. Je tiens à lui adresser mes vifs remerciements pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et d'avoir bien voulu diriger ma thèse. Je la remercie également pour son encadrement rigoureux, sa disponibilité, son écoute et ses conseils avisés, mais aussi pour la confiance qu'elle m'a témoignée et pour la compréhension dont elle a fait preuve durant toutes ces années.

Mes remerciements vont également à :

Monsieur T. *AHMED ZAID*, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude.

Madame F. Mohellebi, Professeur à l'ENP ; Madame N. *YEDDOU*, Professeur à l'USTHB, Madame F. *ZERMANE*, Maitre de Conférence A à l'université de Blida I, et à Monsieur S. *HANINI*, Professeur à l'Université de Médéa, qui ont accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont à l'encontre de toutes ces personnes qui m'ont apporté leur aide tout au long de ce travail. Je veux citer tous les membres du laboratoire et en particulier Soumia et Hamida. Ainsi que mes amies Imene, Soumia, Samira et Oumessaad.

Mes remerciements vont également à mon cher frère Hassen qui a été d'une aide exceptionnelle.

Enfin, il me serait impossible de ne pas remercier mes parents, mon époux et toute ma famille pour le soutien et les encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer tout au long de ce parcours.

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تطهير المياه الملوثة بالفنول عن طريق البيوامتزازا ثم تطبيق تقنية مزدوجة بين الإمتزاز والتحلل البيولوجي.

المادة المدمصة المستعملة حضرت انطلاقا من أوراق ميتة لبوزيدونيا اوسينكا وذلك عن طريق معالجتها كيميائيا باستعمال حمض الكبريت. الشروط التجريبية الأمثل لعملية التنشيط حددت بتطبيق مخطط تجريبي خاص.

إضافة مرحلة التكليل بعد المعالجة الكيميائية للمادة المدمصة سمحت برفع مردودها ازاء الإمتزاز حيث النتائج المحصل عليها أحسن بعشرة أضعاف مقارنة بتلك المسجلة من غير إضافة مرحلة التكليل.

ان تثبيت الفحم المنشط و بكتيريا بسودوموناس أيروجينوزا بتقنية الإحتواء داخل بلورات من ألجينات الكالسيوم سمحت بالجمع بين الإمتزاز والتحلل البيولوجي من أجل إزالة الفنول نهائيا من السائل المعالج. إن تطبيق مخططا تجريبيا سمح بوضع نموذج رياضي مطابقا للنتائج المحصل عليها والذي من خلاله تم استنتاج المدة الأمثل للتحلل الكلي للفنول والتي قدرت ب22.6 سا.

كلمات مفاتيح: إمتزاز، تحل لبيولوجي، فنول، بوزيدونيا اوسينكا، مخطط تجريبي

Abstract:

This study reports the biosorption of phenol using dead leaves of *Posidonia oceanica* pretreated with sulfuric acid. The optimal pretreatment operating conditions were optimized using a central composite design. The calcination of the chemically pretreated biosorbant increased considerably its performance, indeed the maximum adsorption capacity calculated using the Langmuir-isotherm model is ten times superior to that obtained for the not calcined biosorbant.

A hybrid process combining adsorption and biodegradation was studied, to this end, a combined support was obtained by the immobilization of the powder activated carbon and *Pseudomonas aeruginosa* in calcium alginate beads. The study of the phenol elimination by the composite beads using a full factorial design allowed ending in a modeling of the experimental results. The minimum time of phenol elimination obtained from the optimization procedure was 22.6 h.

Keywords: biosorption, biodégradation, phenol, *Posidonia oceanica*, design of experiments

Résumé :

L'objectif de cette étude est le traitement de solutions phénoliques par biosorption et par un procédé hybride adsorption-biodégradation.

Le biosorbant utilisé est préparé à partir de feuilles mortes de *Posidonia oceanica*, ayant subi un prétraitement chimique à l'acide sulfurique. Les conditions optimales du prétraitement ont été déterminées par un plan composite central.

La calcination du biosorbant prétraité chimiquement a augmenté considérablement sa performance, en effet la capacité d'adsorption maximale de Langmuir est dix fois supérieure à celle obtenue pour le biosorbant non calciné.

Le procédé hybride adsorption-biodégradation permet une élimination totale du phénol. Pour ce faire, un support combiné constitué de billes d'alginate de calcium enfermant du charbon actif en poudre et des bactéries *P. aeruginosa* est réalisé. Un plan factoriel complet est appliqué afin de modéliser la réponse obtenue, le temps de traitement optimal estimé par le modèle est de 22,6 h.

Mots clés : biosorption, biodégradation, phénol, *Posidonia oceanica*, plan d'expérience.

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	15
I.1 Phénol : Généralités, problématique environnementale, toxicité et méthodes de traitement	19
I.2 Adsorption solide-liquide	22
I.2.1 Définition de l'adsorption.....	22
I.2.2 Equilibre Adsorption-désorption	22
I.2.3 Cinétique d'adsorption	27
I.2.4 Thermodynamique d'adsorption	29
I.2.5 Les matériaux adsorbants.....	29
I.3 Biodégradation du phénol	33
I.4 Procédé hybride adsorption – biodégradation	34
I.5 Immobilisation par inclusion dans l'alginate de calcium.....	34
I.5.1 Principe de la technique.....	34
I.5.2 Structure des alginates	35
I.5.3 Mécanisme de la gélification	36
I.5.4 Propriété de diffusion	37
I.6 Méthode des plans d'expériences	37
I.6.1 Principe de la méthode et terminologie.....	37
I.6.2 Plan factoriel complet à deux niveaux 2k	40
I.6.3 Plan composite centré.....	42
I.6.4 Analyses statistique des résultats	45
I.6.5 Optimisation	47
II. Matériels et méthodes	50
II.1 Matériels	50
II.1.1 Biosorbant	50
II.1.2 Charbon actif	50
II.1.3. Matériel biologique	51
II.1.4 Produits et réactifs	51

II.1.5 Appareils	51
II.1.6 Dispositif expérimental	51
II.2 Méthodologie expérimentale	53
II.2.1 Préparation et prétraitement du matériau biosorbant	53
II.2.1.1 Prétraitement sans calcination	53
II.2.1.2 Prétraitement avec calcination.....	54
II.2.2. Caractérisation du biosorbant	54
II.2.3. Synthèse des billes d'alginate de calcium par la technique d'extrusion	57
II.2.3.1 Synthèse des billes alginate de calcium-biosorbant	57
II.2.3.2 Synthèse des billes alginate de calcium-charbon actif-bactéries (ACCAB)	57
II.2.4. Dosage du phénol.....	60
II.2.5. Analyse statistique	60
III. Résultats et discussion.....	62
III.1 Biosorption du phénol sur <i>Posidonia oceanica</i> (PO).....	62
III.1.1 Optimisation des conditions de prétraitement du matériau brute	62
III.1.2 Caractérisation des biosorbants prétraités avec et sans calcination.....	70
III.1.2.1 Caractérisation physicochimiques.....	71
III.1.2.2 Analyses instrumentales.....	73
III.1.3 Biosorption du phénol sur PO non calcinée	82
III.1.3.1 Influence de la taille des particules sur la capacité d'adsorption.....	83
III.1.3.2 Influence de la concentration du biosorbant sur la capacité d'adsorption	84
III.1.3.3 Cinétique d'adsorption.....	85
III.1.3.4 Isotherme de biosorption du phénol par PO non calcinée	89
III.1.4 Biosorption du phénol par PO calcinée	91
III.1.4.1 Influence de la concentration du biosorbant sur la capacité d'adsorption	91
III.1.4.2 Cinétique de biosorption du phénol par PO calcinée	92
III.1.4.3 Isotherme de biosorption du phénol par PO calcinée	95
III.1.4.4 Biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée dans des billes d'alginate de calcium.	97
III.2. Elimination du phénol par le couplage adsorption-biodégradation	113
III.2.1 Cinétique d'élimination du phénol par les billes d'alginate de calcium-charbon actif-bactéries (ACCAB).....	113
III.2.2 Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'élimination du phénol par les billes ACCAB.....	114

Conclusion générale	122
Références bibliographiques	125
Annexes	133

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Principales propriétés physico-chimiques du phénol.....	19
Tableau I. 2 : Matrice d'expérience d'un plan 23	41
Tableau I. 3 : Matrice d'expérience du plan composite à faces centrées	44
Tableau II. 1 : Facteurs et domaine d'étude considérés pour le PCC1	53
Tableau II. 2 : Paramètres considérés pour l'élaboration des billes.....	59
Tableau III. 1: Matrice d'expérience pour le plan composite centré PCC1	63
Tableau III. 2: Estimation des coefficients et test statistique pour le CCP1	64
Tableau III. 3: Analyse de la variance par JMP pour le PCC1	65
Tableau III. 4 : Comparaison entre la valeur mesurée et estimée de la réponse aux conditions optimales du PCC1	70
Tableau III. 5: Teneur en humidité et taux de cendres des biosorbants préparés.....	71
Tableau III. 6: Fréquences des bandes d'absorption caractéristiques du spectre IRTF des biosorbants	76
Tableau III. 7 : Les composés associés aux valeurs 2θ des pics DRX les plus intenses et les distances inter-réticulaires correspondantes.....	78
Tableau III. 8: Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire du phénol sur PO non calcinée.....	89
Tableau III. 9: Constantes obtenues par les modèles linéarisés de Langmuir et Freundlich appliqués à l'isotherme de biosorption du phénol par PO non calcinée	90
Tableau III. 10: Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire du phénol sur PO calcinée.....	94
Tableau III. 11: Constantes obtenues par les modèles linéarisés de Langmuir et Freundlich appliqués à l'isotherme de biosorption du phénol par PO calcinée.	96
Tableau III. 12: Capacité d'adsorption q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de quelques biomatériaux pour la biosorption du phénol.....	97
Tableau III. 13: Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire du phénol sur PO calcinée immobilisée.....	100
Tableau III. 14: Constantes obtenues par les modèles linéarisés de Langmuir et Freundlich appliqués à l'isotherme de biosorption du phénol sur PO calcinée immobilisée.....	102
Tableau III. 15: Facteurs et domaine d'étude considérés pour le PCC2	103
Tableau III. 16: Matrice d'expérience pour le PCC2	103

Tableau III. 17: Estimation des coefficients et test statistique du PCC2	105
Tableau III. 18 : Analyse de la variance par JMP pour le PCC2	106
Tableau III. 19: Paramètres thermodynamiques relatifs à la biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée	112
Tableau III. 20: Facteurs et domaine d'étude considérés pour le PFC	114
Tableau III. 21: Matrice d'expérience pour le PFC	115
Tableau III. 22: Estimation des coefficients et test statistique du PFC.....	116
Tableau III. 23:Analyse de la variance par JMP pour le PFC.....	117

Liste des figures

Figure I. 1 : Structure de la molécule de phénol	19
Figure I. 2 : Adsorption en surface d'un solide poreux.....	23
Figure I. 3 : Classification des isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC.....	24
Figure I. 4 : Représentation des différentes étapes de la cinétique d'adsorption	27
Figure I. 5 : Structure en feuillet de graphène du charbon actif.....	31
Figure I. 6 : Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif	31
Figure I. 7 : Structure des alginates.....	36
Figure I. 8 : Mécanisme de gélification des alginates.....	37
Figure I. 9 : Représentation du domaine d'étude	40
Figure I. 10 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 23	41
Figure I. 11 : Disposition des points expérimentaux d'un plan composite à faces centrées	43
Figure II. 1 : Photographie des feuilles mortes de PO.....	50
Figure II. 2 : P.aeruginosa en coloration de Gram	51
Figure II. 3 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.....	52
Figure II. 4 : Dispositif expérimental utilisé pour l'élimination du phénol par adsorption- biodegradation.....	52
Figure II. 5 : Illustration des étapes d'élaboration des billes alginate-CA-bactéries par la méthode d'extrusion.....	59
Figure III. 1: Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour le PCC1	66
Figure III. 2: Surface de réponse pour le PCC1	67
Figure III. 3: Diagramme des profils d'interaction pour le PCC1	68
Figure III. 4: Profileur de prévision pour le PCC1.....	69
Figure III. 5: Détermination du pHPzc des biosorbants.....	72
Figure III. 6: Spectre infrarouge pour PO brute	73
Figure III. 7 : Spectre infrarouge pour PO non calcinée	73
Figure III. 8: Spectre infrarouge pour PO calcinée	74
Figure III. 9 : Spectres DRX des biosorbants : (a). PO ; (b). PO non calcinée ;.....	77
Figure III. 10 : Images MEB des matériaux, (a)PO brute, (b) PO non calcinée,.....	80
Figure III. 11 : images MEB à fort grandissement de PO prétraitée.....	81

Figure III. 12 : Influence de la taille des particules de PO non calcinée sur la capacité d'adsorption.....	83
Figure III. 13: Influence de la quantité de PO non calcinée sur la capacité et le rendement d'adsorption.....	84
Figure III. 14: Cinétique de biosorption du phénol sur PO non calcinée.....	85
Figure III. 15 : Modèle de pseudo-premier ordre linéarisé de la biosorption du phénol sur PO non calcinée.....	86
Figure III. 16: Modèle de pseudo-second ordre linéarisé de la biosorption du phénol sur PO non calcinée.....	87
Figure III. 17: Modèle de diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO non calcinée.....	87
Figure III. 18: tracé de la partie linéaire du modèle de la diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO non calcinée.....	88
Figure III. 19: Isotherme de biosorption du phénol par PO non calcinée	89
Figure III. 20: Influence de la quantité de PO calcinée sur la capacité et le rendement d'adsorption.....	91
Figure III. 21: Cinétique de biosorption du phénol sur PO calcinée.....	92
Figure III. 22 : Modèle cinétique de la biosorption du phénol sur PO calcinée :.....	93
Figure III. 23 : Modèle de diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO calcinée.....	93
Figure III. 24: tracé de la partie linéaire du modèle de la diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO calcinée.....	94
Figure III. 25: Isotherme de biosorption du phénol par PO calcinée	95
Figure III. 26: Modélisation de l'isotherme de biosorption sur PO calcinée :	95
Figure III. 27: Cinétique de biosorption du phénol par les billes de PO calcinée.....	98
Figure III. 28:Modèles linéarisés de la cinétique de biosorption du phénol sur PO calcinée immobilisée : (a) pseudo-premier ordre ; (b) pseudo-second ordre	99
Figure III. 29:Modèle de diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO calcinée immobilisée.	99
Figure III. 30: tracé de la partie linéaire du modèle de la diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO calcinée immobilisée	100
Figure III. 31: Isotherme de biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée	101
Figure III. 32: Modélisation de l'isotherme de biosorption du phénol sur PO calcinée immobilisée	101

Figure III. 33: Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour le PCC2	106
Figure III. 34: Surfaces de réponses pour le PCC2	108
Figure III. 35: Diagramme des profils d'interaction pour le PCC2.	110
Figure III. 36: Profileur de prévision pour le PCC2.....	111
Figure III. 37: Variation de ΔG° en fonction de la température.....	112
Figure III. 38: Cinétique d'élimination du phénol par les billes ACCAB	113
Figure III. 39: Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour le PFC	118
Figure III. 40: Profil des interactions pour le PFC	119
Figure III. 41: Profileur de prévision pour le PFC	120

Liste des abréviations

APE : Agence américaine de Protection de l'Environnement ;

OMS : Organisation Mondiale de la Santé ;

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry ;

PO : *Posidonia oceanica* ;

ANOVA : Analyse of Variance ;

PCC : Plan Composite Centré ;

PFC : Plan Factoriel Complet ;

IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier ;

DRX : Diffraction des Rayons X ;

MEB : Microscope Electronique à Balayage ;

BET : Brunauer-Emmett-Teller ;

CAP : Charbon Actif en Poudre ;

ACCAB : Alginate de Calcium Charbon Actif Bactéries.

Introduction générale

Introduction générale

Apporter une eau de bonne qualité et en quantité suffisante, à l'ensemble de la population mondiale, est l'un des grands enjeux du XXI^e siècle. Il est plus qu'essentiel de préserver cette ressource des conséquences désastreuses voir irrémédiables de certaines activités industrielles et agricoles. Il faut réduire la pollution à la source, si possible, par la conception de procédés intrinsèquement propres, et en aval, par la mise en œuvre de procédés de traitements efficaces et durables adaptés aux divers effluents industriels avant leur rejet.

Dans les effluents industriels, le phénol et ses dérivés figurent parmi les polluants organiques les plus fréquents. Le phénol est un composé toxique utilisé dans différentes industries chimique, pétrochimique et pharmaceutique [1]. Il est utilisé dans la production de coke [2], de résines synthétiques, de colorants, d'explosifs, de plastiques, de fibre de verre, de vernis [3], de textiles, du cuir, d'insecticides [4], de pesticides, de médicaments [5], et dans bien d'autres procédés de fabrication.

En raison de sa toxicité et de son caractère mutagène et cancérigène, le phénol est classé comme polluant prioritaire par l'agence américaine de protection de l'environnement APE[5,6]. Ainsi, le traitement des eaux polluées s'impose afin de préserver la vie aquatique et de permettre l'usage de l'eau en aval. De nombreuses techniques physicochimiques sont utilisées dans le traitement des effluents pollués par le phénol, notamment l'oxydation chimique [7,8] l'extraction par solvant, la distillation [6,9], les procédés membranaires [10,11], l'échange d'ions, la coagulation et la précipitation chimique [9,12]. Mais l'adsorption demeure de loin le procédé le plus utilisé car elle permet l'élimination d'un grand nombre de composés chimiques et cela même à de très faibles concentrations [13]. Cependant, les charbons actifs commerciaux, adsorbants par excellence, sont relativement onéreux et sont donc peu accessibles à grande échelle. Ainsi, la recherche de nouveaux matériaux adsorbants bon marché, abondants, renouvelables et ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, a constitué un important thème de recherche ces dernières décennies [14]. Les polymères organiques, les sous-produits de l'industrie agroalimentaire et les déchets agricoles, constituent, avec ou sans prétraitement, de bons matériaux adsorbants pour le traitement des eaux chargées en différents polluants tels que le phénol [15,16]. Aussi, la biomasse issue des mers et des océans, principalement les algues, a fait l'objet de plusieurs études concernant le traitement par biosorption des effluents pollués.

Introduction générale

Par ailleurs, en plus d'être un procédé relativement coûteux, l'adsorption ne permet pas l'élimination totale des polluants, elle déplace la pollution en la concentrant. Par contre, les procédés de traitements biologiques permettent potentiellement, une minéralisation totale de la matière organique [17]. En effet, plusieurs bactéries sont capables de dégrader le phénol mais ce dernier, même dilué, forme des solutions toxiques qui peuvent inhiber sa biodégradation [1].

Plusieurs solutions sont proposées afin de pallier à l'inhibition de la croissance bactérienne par les composés toxiques, comme l'adaptation des bactéries aux fortes concentrations, l'utilisation de microorganismes génétiquement modifiés et l'immobilisation des cellules [1]. Le couplage de procédés est lui aussi très utilisé pour améliorer la dégradation des composés difficilement biodégradables, notamment le couplage adsorption-biodégradation, qui consiste à ajouter des adsorbants dans le réacteur biologique. Les composés difficilement biodégradables s'adsorbent sur les particules adsorbantes ce qui diminue considérablement leur concentration dans le milieu et permet un contact plus prolongé de la biomasse avec les composés adsorbés [18].

Dans la présente étude, afin de s'inscrire dans une démarche d'éco-conception, le choix de la méthode de traitement de solutions phénoliques est porté sur la biosorption. L'élaboration d'un biosorbant à partir d'un matériau naturel, renouvelable et abondant permet de réduire l'impact que peut avoir sa production sur l'environnement. Le biosorbant proposé dans cette étude est obtenu à partir de feuilles mortes d'une plante aquatique très répandue en mer Méditerranée, il s'agit de *Posidonia oceanica* (PO). Ces feuilles ont subi un prétraitement chimique dans le but d'augmenter la performance du traitement.

Cette thèse est organisée en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique qui aborde la problématique de la pollution par le phénol, des généralités sur le phénomène d'adsorption en phase liquide, la biodégradation du phénol, l'essentiel de la technique d'immobilisation par inclusion et en dernier lieu, une présentation des principaux aspects de la méthodologie des plans d'expérience est proposée.

Le deuxième chapitre présente les procédures expérimentales mises en œuvre dans cette thèse pour la préparation et la caractérisation des biosorbants étudiés, ainsi que pour l'évaluation de leur potentiel d'utilisation pour l'adsorption du phénol.

Introduction générale

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux et à leur discussion. Les principaux points abordés dans cette partie sont : la caractérisation des biosorbants prétraités, l'étude de la biosorption du phénol par les différents biosorbants et l'étude de l'élimination du phénol par le procédé adsorption-biodégradation.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Phénol : Généralités, problématique environnementale, toxicité et méthodes de traitement

Le phénol est un composé hydroxy-aromatique de formule générale C_6H_6O appartenant au groupe des phénols monohydriques non chlorés. Les synonymes du phénol incluent l'acide carbolique, l'hydroxybenzène, l'oxybenzène, l'acide phénique, l'hydroxyde de phényle, l'acide phénylique et l'hydrate de phényle [19].

Le phénol est un solide cristallin de couleur qui varie entre le blanc et le rose pâle, il est essentiellement produit à partir du procédé au cumène selon la méthode de Hock et Lang découverte en 1944 [19].

La structure du phénol est donnée dans la figure I.1.

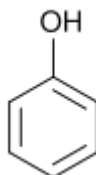


Figure I. 1 : Structure de la molécule de phénol [20]

Le tableau I.1 résume les principales propriétés physico-chimiques du phénol.

Tableau I. 1 : Principales propriétés physico-chimiques du phénol

Paramètre	Valeur	Référence
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	94,11	[20]
Densité/eau	1.071	[20]
Point de fusion ($^{\circ}C$)	40.9	[20]
Point d'ébullition ($^{\circ}C$)	181,8	[20]
Pression de vapeur (Pa)	28,7 à $20^{\circ}C$ 54,4 à $25^{\circ}C$	[21]
Solubilité dans l'eau ($mg.L^{-1}$)	83 500 à $20^{\circ}C$ 85 700 à $25^{\circ}C$	[21]
Coefficient de diffusion dans l'air ($cm^2.s^{-1}$)	$8,2.10^{-2}$	[21]
Coefficient de diffusion dans l'eau ($cm^2.s^{-1}$)	$8,8.10^{-6}$	[21]

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Le phénol constitue un des grands intermédiaires de l'industrie chimique, pétrochimique et pharmaceutique. Il rentre dans la fabrication de nombreux produits tels que pesticides, coke, plastiques, résines synthétiques, colorants, peintures et laques, dissolvants, textiles, médicaments, etc. [3,5]. Le phénol est souvent rencontré dans les effluents industriels à des concentrations variables entre 50 et 2000 mg.L⁻¹ en fonction de l'activité industrielle [22], mais pour les effluents les plus pollués cette concentration peut atteindre 6800 mg.L⁻¹ [6].

Bien qu'il existe des sources d'émission naturelles du phénol, sa présence dans l'environnement provient principalement des eaux résiduaires industrielles. Le devenir et le comportement du phénol dans l'environnement varient selon le milieu, les principales voies de son élimination sont la biodégradation dans l'eau et le sol et la photo-oxydation dans l'air.

Dans les milieux aquatiques, le phénol forme des solutions toxiques même à de faibles concentrations [23]. La biodégradation du phénol diminue en raison inverse de sa concentration, ce qui dénote l'inhibition du processus par le composé même. Certains phénols peuvent réagir dans l'eau et donner des composés encore plus toxiques menaçant ainsi la vie des organismes aquatiques [24].

Dans le sol, certaines propriétés physico-chimiques, notamment le pH, la capacité d'échange, la teneur en matière organique et la teneur en argile influent sur le devenir et le comportement du phénol. Ce dernier est facilement adsorbé aux argiles mais faiblement aux matières organiques, cette adsorption réduit le taux de biodégradation dans les sols. Aussi, comme le phénol est soluble dans l'eau et modérément volatil, il est très mobile dans les sols. Par conséquent, il peut être facilement lessivé et contaminer la nappe phréatique [19].

Dans l'atmosphère, le phénol existe principalement en phase vapeur, sa demi-vie dans l'air est généralement courte et dépend des conditions météorologiques. Le phénol absorbe les rayonnements ayant des longueurs d'onde de 290 à 330 nm et peut donc être sujet à la photodégradation. Les produits de la transformation photochimique atmosphérique du phénol comprennent plusieurs sous-produits provenant du clivage de l'anneau aromatique [19,25].

Dans l'organisme, le phénol est facilement absorbé par inhalation, par ingestion ou par voie cutanée, Il est connu qu'une exposition aiguë au phénol provoque des troubles gastro-intestinaux, des maux de tête, des troubles neurologiques et des atteintes rénale et hépatique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

[20,26].Le contact avec la peau provoque des brûlures tandis que le contact oculaire provoque de graves lésions pouvant résulter en une cécité [27].

Les organismes aquatiques sont particulièrement sensibles au phénol, la dose létale pour les poissons est estimée entre 5 et 25 ppm et une concentration inférieure à 0.1 ppm peut altérer le gout du poisson [17].

En raison de sa toxicité élevée, le phénol est classé comme polluant prioritaire par l'agence américaine de la protection de l'environnement APE ainsi que par l'organisation mondiale de la santé OMS, qui fixent la concentration maximale admissible de phénol dans l'eau potable à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ [24].

Les effluents pollués par le phénol doivent faire l'objet d'un traitement spécifique afin de préserver la vie aquatique et de permettre l'usage de l'eau en aval.

Deux types de traitements se distinguent :

- Les traitements physicochimiques : ils regroupent des techniques séparatives telles que, l'adsorption, l'extraction par solvants, les techniques membranaires, la coagulation, la floculation ..., et des techniques destructives comme la photo-dégradation, l'oxydation chimique et électrochimique. Ces procédés physico-chimiques permettent un traitement rapide de la pollution mais la plupart d'entre eux sont onéreux et générateurs de sous produits. Les techniques séparatives ont aussi l'inconvénient de déplacer la pollution en la concentrant [28].

- les traitements biologiques : permettent, par l'action des microorganismes, une minéralisation totale de la matière organique. De plus, Ils sont peu coûteux comparés aux procédés physicochimiques. Cependant, leurs principaux inconvénients sont souvent rencontrés lorsque des cellules libres sont utilisées. En effet, l'inhibition de la croissance des microorganismes est souvent observée aux fortes concentrations ainsi que le lavage des réacteurs (perte de la biomasse) [29,30].

Récemment, le recours aux procédés hybrides est de plus en plus utilisé, cette technique consiste à considérer deux procédés ou plus dans le même procédé ce qui va permettre de bénéficier des avantages des différentes techniques employées.

I.2 Adsorption solide-liquide

I.2.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique au cours duquel des molécules s'accumulent et se fixent à la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [31].

L'adsorption proprement dite résulte des liaisons qui se forment entre l'adsorbat et l'adsorbant. La nature de ces interactions détermine le type d'adsorption. En effet, deux types d'adsorption peuvent être distingués [32]:

- L'adsorption physique : implique des forces intermoléculaires faibles de type Van der Waals (10 à $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Elle est faiblement spécifique, se fait en monocouche ou multicouche, elle est significative seulement à des températures relativement basses. Le procédé est généralement réversible. Elle se caractérise par son caractère exothermique et par un équilibre atteint assez rapidement ;
- La chimisorption : Elle est hautement spécifique, se fait en mono couche seulement, a lieu sur des sites spécifiques de l'adsorbant et les molécules chimiquement adsorbées sont liées sur la surface réactive de l'adsorbant. Les énergies de liaison sont généralement élevées et similaires à celles des réactions chimiques (100 à $1000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

I.2.2 Equilibre Adsorption-désorption

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un transfert des molécules solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation dans la surface du solide, en considérant que la concentration du soluté dans la solution est en équilibre dynamique avec celle accumulée dans le solide. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Il est considéré que la distribution du soluté entre les phases liquide et solide est bien définie et peut donc être modélisée [33].

Le recouvrement de la surface d'un adsorbant par un adsorbat peut être représenté en 4 étapes : En premier lieu (a) une adsorption localisée sur des sites préférentiels, suivie de la formation d'une monocouche (b), ensuite le remplissage des micropores et formation de

multicouches (c), puis en dernier, une condensation capillaire [34]. La figure I.2 illustre l'augmentation du recouvrement de la surface d'un solide par un adsorbat.

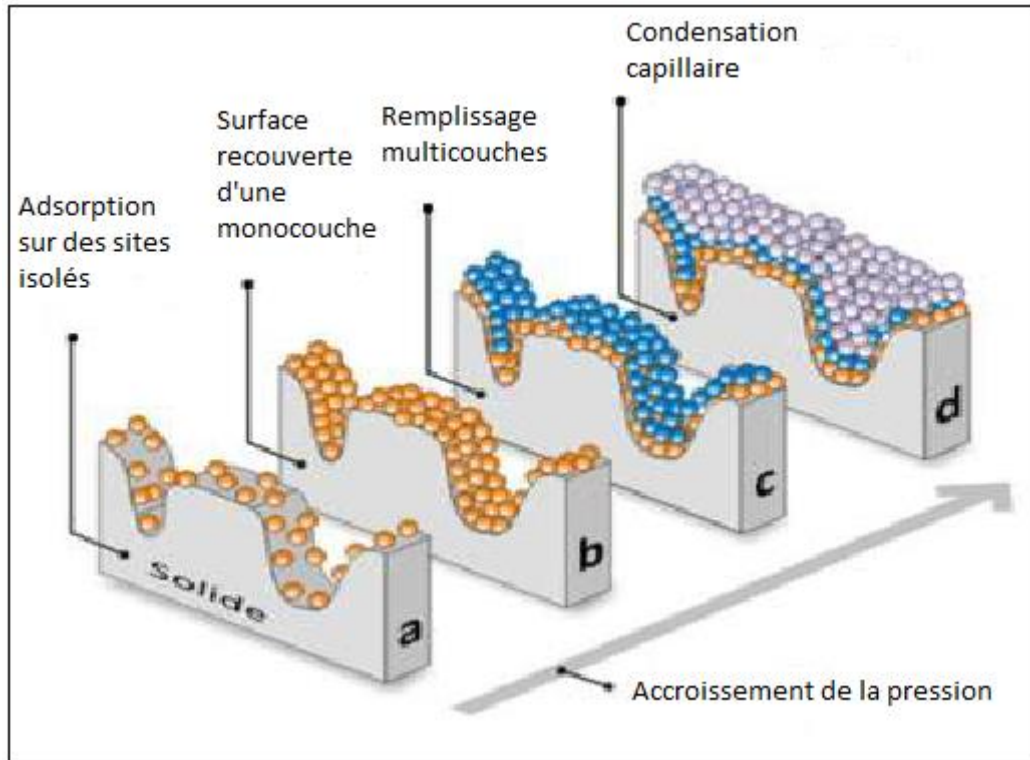


Figure I. 2 : Adsorption en surface d'un solide poreux.

Les isothermes d'adsorption d'un monocomposé peuvent présenter plusieurs formes; elles sont classées en six groupes suivant la classification établie par l'IUPAC en 1985 en fonction d'une première classification proposée par Brunauer et al. en 1940. Cette classification théorique permet une interprétation des isothermes expérimentales, qui sont généralement une combinaison de ces différentes isothermes théoriques. La figure I.3 montre la classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [35].

Les équilibres d'adsorption sont représentés par les courbes donnant la quantité adsorbée (n^a) par gramme d'adsorbant (m^s), en fonction de la pression relative d'équilibre p/p^0 à une température T donnée

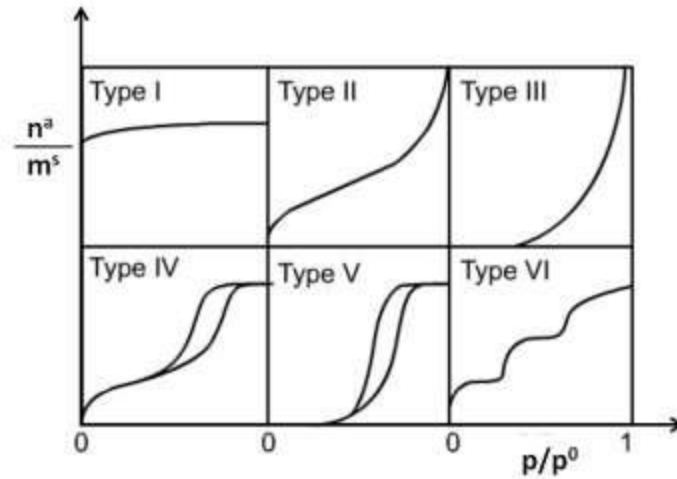


Figure I. 3 : Classification des isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC.

- L'isotherme d'adsorption de type I est une courbe de Langmuir, elle est caractérisée par l'existence d'un palier traduisant une saturation de l'adsorbant, elle est obtenue avec des adsorbants microporeux qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

- L'isotherme d'adsorption de type II est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Elle présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption, il est obtenu après le remplissage complet de la première monocouche adsorbée, puis, avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que, à saturation, le nombre de couches soit infini. Cette isotherme est obtenue pour des adsorbants non poreux ou macroporeux.

- L'isotherme d'adsorption de type IV présente la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses. Mais pour des pressions relatives élevées, un palier de saturation est observé. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire qui n'est pas réversible et une hystérèse est généralement observée.

- Les isothermes de type III et V sont assez rares et sont caractérisées principalement par des chaleurs d'adsorption inférieures ou égales à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. Ces isothermes d'adsorption diffèrent des isothermes de type II et IV aux pressions les plus faibles. En effet, une faible progression est constatée au début de l'isotherme, puis, au cours

Chapitre I : Synthèse bibliographique

du processus, l'adsorption complémentaire est facilitée. Cela s'explique par le fait que l'interaction de l'adsorbat avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante.

- L'isotherme d'adsorption de type VI présente des "marches". Cette isotherme est observée dans le cas de formation de couches adsorbées successives sur des surfaces énergétiquement homogènes.

La modélisation mathématique des isothermes d'adsorption fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse « q_e », appelée aussi capacité d'adsorption (exprimée en gramme d'adsorbat par gramme d'adsorbant).

La capacité d'adsorption peut être déterminée par le bilan de matière suivant (eq.I.1) :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (\text{I.1})$$

Où C_e est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (g.L^{-1}) ;

C_0 est la concentration initiale de l'espèce (g.L^{-1}) ;

V est le volume de solution introduit au départ (L) ;

m est la masse de l'adsorbant (g).

Il existe un nombre important de modèles mathématiques disponibles dans la littérature, les modèles les plus utilisés sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Modèle de Langmuir

Une isotherme de type I est à rapprocher du modèle de Langmuir qui repose sur les hypothèses suivantes [36] :

(a) l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche d'où une capacité d'adsorption limitée (q_m);

(b) la surface de l'adsorbant est uniforme et tous les sites actifs sont énergiquement équivalents;

(c) absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'isotherme peut être modélisée par l'équation I.2:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.2)$$

Avec :

q_e est la quantité adsorbée par masse d'adsorbant en (mg.g^{-1}) ;

C_e est la concentration à l'équilibre dans la phase liquide en (mg.L^{-1}) ;

K_L est la constante de Langmuir (L.mg^{-1}), elle décrit l'énergie d'adsorption, qui dépend de la température et donne une indication sur l'affinité adsorbat-adsorbant: plus elle est élevée et plus l'affinité est forte.

q_m est la quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption (mg.g^{-1}).

Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. Il s'applique dans le cas où l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important et des surfaces hétérogènes.

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation I.3 [37].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.3)$$

Où K_F et n sont des constantes à déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

La constante $1/n$ (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$).

I.2.3 Cinétique d'adsorption

L'adsorption à l'interface liquide-solide comprend cinétiquement trois étapes importantes (Fig. I.4), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité [38] :

- la diffusion à travers une couche entourant les particules solides d'adsorbant, appelée diffusion de film ou encore diffusion extra-particulaire,
- la diffusion dans les pores de l'adsorbant, il s'agit de la diffusion intra-particulaire,
- la fixation du soluté sur les sites adsorbants, c'est la réaction d'adsorption proprement dite. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique.

L'importance relative de ces étapes dépend de la structure de l'adsorbant (diamètre des particules, diamètre et longueur des pores), des propriétés de la solution (diffusivité des solutés) et de l'hydrodynamique au voisinage de l'adsorbant [39].

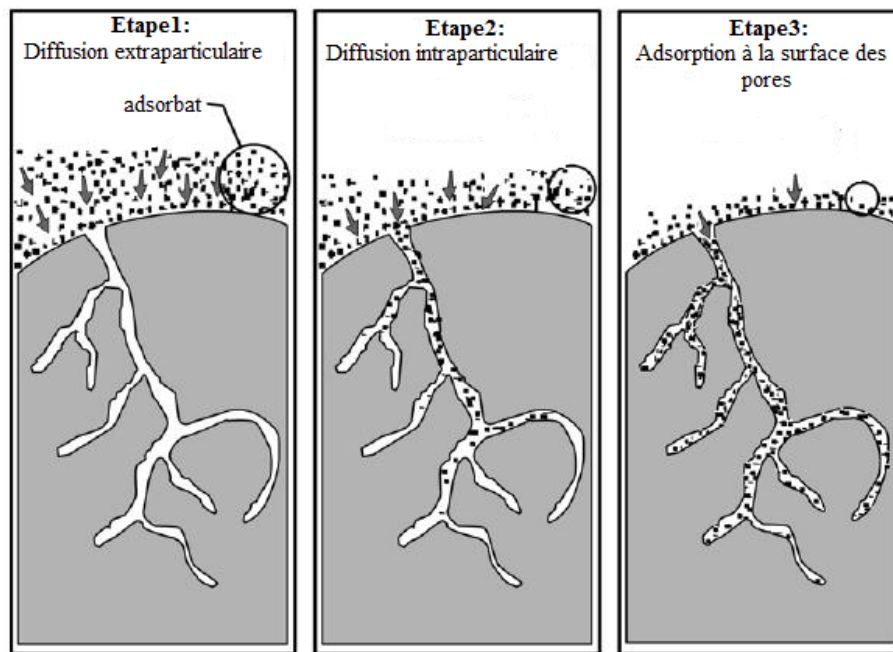


Figure I. 4: Représentation des différentes étapes de la cinétique d'adsorption [40]

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut (peuvent) être cinétiquement déterminante ou limitante. La réaction de surface étant quasi instantanée, elle n'est pas considérée comme une étape cinétique globale de l'adsorption. Il est donc considéré que seules les diffusions extra et intra-particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption [41].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. Elle peut être modélisée suivant plusieurs modèles mathématiques, les plus utilisés sont le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du second ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire.

a) Modèle de pseudo premier ordre :

Proposé par Lagergren [42], il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Ainsi, la loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.4})$$

K_1 est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse du temps (t) ;

L'intégration de l'équation (I.4) donne:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{I.5})$$

b) Modèle de pseudo deuxième ordre :

Ce modèle est représenté par la formule suivante [43] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.6})$$

L'intégration de l'équation (I.6) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.7})$$

K_2 est la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre.

c) Modèle de la diffusion intra-particule :

Le modèle de diffusion intra-particulaire est souvent appliqué afin d'identifier le mécanisme de diffusion, l'expression de ce modèle est donnée dans l'équation suivante [44] :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{I.8})$$

Où:

K_{int} est la constante de la diffusion intra particule en $(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$;

C est l'ordonnée à l'origine, elle fournit une indication sur l'épaisseur de la couche limite [45].

La constante K_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

1.2.4 Thermodynamique d'adsorption

L'adsorption peut avoir pour conséquence de diminuer ou d'augmenter l'énergie de surface du matériau adsorbant. L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres qui peuvent décrire la thermodynamique d'adsorption sont l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) [46,47]. Ces paramètres peuvent être estimés à partir des constantes d'équilibres à différentes températures. Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées en utilisant l'équation suivante en traçant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.9})$$

Où : R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

T : température absolue de solution (K);

K_d : coefficient de distribution égale à q_e/C_e (L.g^{-1}).

Les valeurs de ΔG° sont calculées en utilisant la formule suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{I.10})$$

1.2.5 Les matériaux adsorbants

En théorie, tous les solides peuvent être considérés comme adsorbants mais seuls les adsorbants développant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les surfaces spécifiques des adsorbants industriels sont généralement supérieures à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [47]. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux, son efficacité est due essentiellement à sa grande affinité pour un grand nombre de composés chimiques et à

sa grande surface spécifique. Cependant de nouveaux matériaux adsorbants bon marché, abondants, renouvelables et ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs sont de plus en plus utilisés.

1.2.5.1 Le charbon actif

Le charbon actif est un terme général associé à toute substance carbonée présentant un très grande porosité et une grande surface spécifique ($500 - 2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Il peut être préparé à partir de sources carbonées fossiles diverses, charbon et résidus de son extraction (coke) par exemple, mais aussi à partir de ressources renouvelables, en particulier la biomasse issue de déchets agricoles comme le bois, les coques de fruits, les noyaux de fruits, les bambous, le lignite, la tourbe, les résidus pétroliers... [38,41]. Les résidus agricoles doivent subir un traitement supplémentaire de façon à transformer la matière organique en charbon actif. Ceci se fait à l'aide d'une étape de pyrolyse à des températures de l'ordre de 600°C sous atmosphère inerte. Au cours de cette étape, les hétéroatomes sont éliminés ce qui augmente la teneur en carbone. Les atomes de carbone restants s'arrangent d'une manière irrégulière en feuillets aromatiques laissant ainsi des interstices entre eux. Ces derniers donnent naissance à une porosité primaire du matériau carbonisé [41].

Une fois la pyrolyse effectuée, une étape d'activation est réalisée afin de développer la structure poreuse de l'adsorbant. Deux voies d'activation sont couramment employées [48,49] :

- L'activation physique : le carbonisat subit une oxydation par un courant de gaz, air ou CO_2 , à des températures élevées entre 800°C et 1000°C , durant 1 à 2 heures.
- L'activation chimique : Elle consiste à imprégner la matière première d'agents chimiques activants très oxydants et/ou déshydratants (acide phosphorique, chlorure de zinc, acide sulfurique...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C sous atmosphère inerte, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. Ces traitements d'activation ont pour but de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique.

La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, l'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon. La figure I.5 illustre la structure graphite du Charbon actif [48].

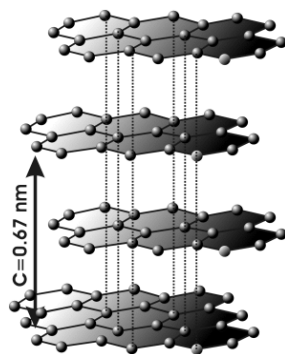


Figure I. 5: Structure en feuillet de graphène du charbon actif.

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique [49]. Les pores sont généralement classés suivant leur taille en trois catégories, macropores, mésopores et micropores (Fig. I.6).

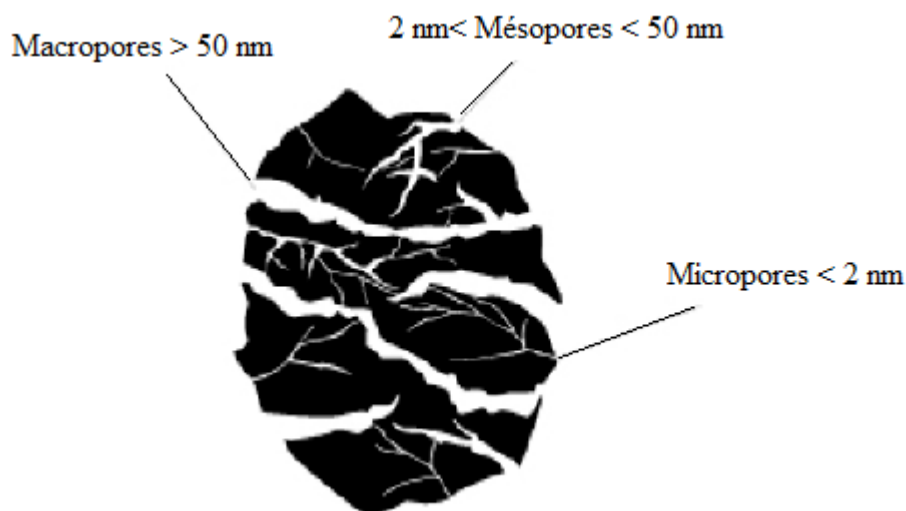


Figure I. 6: Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif [41].

Le développement important de la surface spécifique du charbon actif engendre une forte capacité d'adsorption, la fixation des molécules solutés sur le charbon actif résulte des interactions développées avec cette surface.

Ces interactions peuvent être faibles de type Van der Waals entre les électrons π délocalisés de la structure graphène de la surface du charbon actif et les nuages électroniques des molécules solutés. Ou bien un peu plus fortes, de nature électrostatique, lorsque la surface du charbon

actif comporte des fonctions acides et basiques. Ces interactions électrostatiques se rajoutent aux interactions de type Van der Waals lorsque les conditions de pH permettent l'ionisation des fonctions présentes en surface [48].

1.2.5.2 Les biosorbants

Ces dernières décennies, une attention particulière est accordée aux biomatériaux qui incluent les polymères naturels et les déchets ou sous-produits agricoles en raison de leur abondance et de leur faible coût [50].

Le terme biosorbant ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de fixer par adsorption des polluants organiques ou inorganiques. Ils sont constitués pour la plupart de polysaccharides dont les principaux sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc...[14].

Dans la catégorie des biosorbants figurent, les polymères organiques, les sous-produits de l'industrie agroalimentaire, les déchets agricoles, les algues et les cellules microbiennes.... Dans le cas des biosorbants issus de l'industrie agroalimentaire, plusieurs sous-produits ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux de recherches, notamment les coquilles d'œufs utilisées dans la biosorption de colorants organiques et les cations de métaux lourds [51], les coquilles de noix [52], l'écorce de riz [53] les coquilles de moules [54] ainsi que les fibres de palmiste [55] ont été utilisés pour le traitement de solutions contaminées par des colorants organiques. D'autres déchets agricoles ont été utilisés comme supports d'adsorption pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert [56].

Les biosorbants d'origine aquatiques ont été largement étudiés comme support d'adsorption dans le traitement de divers effluents contaminés. De nombreuses études concernant l'usage du chitosan comme adsorbant ont été menées. Il s'agit d'un polysaccharide obtenu à partir de la chitine, qui est un polymère naturel abondant extrait des carapaces de crustacés tels que les crevettes et les crabes. Les chaînes de chitosan ont été utilisées comme un support pour éliminer différents anions inorganiques et des colorants organiques [47].

Par ailleurs, beaucoup de travaux ont traité de l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement d'effluents chargés en ions métalliques et en colorants. Nous pouvons citer le cas

des macro-algues vertes utilisées comme adsorbants pour le traitement de colorants et de métaux lourds [16].

D'autres travaux ont étudié le potentiel adsorbant des feuilles mortes d'une plante aquatique, *Posidonia oceanica* (PO), très répandue en mer méditerranée. Sur les plages, les feuilles mortes peuvent localement s'accumuler en quantités considérables, sur une épaisseur pouvant atteindre 1 à 2m. Ces accumulations de feuilles sont nommées "banquettes" et sont considérées comme des déchets de la mer [57]. Cette biomasse abondante et renouvelable peut être valorisée en biosorbant. Cavas et al. [58] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les feuilles mortes de PO.

I.3 Biodégradation du phénol

Beaucoup de microorganismes, essentiellement les bactéries aérobies, peuvent utiliser le phénol comme source unique de carbone et d'énergie. Il s'agit des *Pseudomonas*, *Vibrions*, *Enterobacteries*, *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Rhodococcus*, *Phanerochaete* et des *Cryptococcus* [30,59].

Le catabolisme des substances aromatiques se fait par action successive de diverses enzymes facilement induites chez certains microorganismes par les substrats phénolés.

Dans un premier temps, le phénol est oxydé en catéchol par création d'une seconde fonction phénol ; puis on observe une rupture du noyau avec formation d'acide muconique lui-même transformé en acide β -cété adipique. Ce dernier s'hydrolyse en acide acétique et en acide succinique qui entrent dans le cycle normal de métabolisation [60].

La minéralisation complète du phénol pour produire le dioxyde de carbone (en conditions aérobies) ou le dioxyde de carbone et le méthane (en conditions anaérobies) survient lorsque les conditions environnementales, en termes de température, pH, substrat, facteurs de croissance...) sont propices.

Cependant, le phénol est un composé toxique pour les microorganismes et l'ensemble des êtres vivants. Par conséquent, lorsqu'il est présent à des concentrations élevées, il inhibe sa dégradation suite à une inhibition de l'activité microbienne [18].

Pour pallier à cette inhibition, plusieurs solutions sont proposées, notamment l'adaptation des bactéries aux fortes concentrations, l'utilisation de microorganismes génétiquement modifiés, l'immobilisation des cellules et le couplage de procédés [1].

I.4 Procédé hybride adsorption – biodégradation

Un procédé hybride consiste en la mise en place de plusieurs opérations unitaires au sein du même procédé. Ce qui implique des interactions entre tous les phénomènes impliqués et une synergie globale du procédé est recherchée [18].

Le procédé hybride adsorption-biodégradation a fait l'objet d'une partie de ce travail. Il consiste à ajouter des adsorbants dans le réacteur biologique.

Plusieurs études font part de l'intérêt de l'ajout de charbon actif en poudre dans un réacteur biologique. La présence de CAP permet une meilleure stabilité du système lors de variations de la charge, une meilleure élimination des composés réfractaires et une meilleure décantabilité ou filtrabilité.

Les composés difficilement biodégradables s'adsorbent sur les particules adsorbantes ce qui diminue considérablement leur concentration dans le milieu et permet donc un contact plus prolongé de la biomasse avec les composés adsorbés [18].

L'ajout de CAP est cependant coûteux car celui-ci est difficilement séparable des boues biologiques et il y a donc une perte continue du charbon. Le temps de séjour du charbon n'est, de plus, pas dissociable de celui des boues et ceci minimise le phénomène de biorégénération [61]. L'inclusion du CAP au sein d'une matrice poreuse peut représenter une solution aux problèmes cités précédemment, ce qui permettrait une diminution considérable de la perte en CAP et une meilleure récupération.

I.5 Immobilisation par inclusion dans l'alginate de calcium

I.5.1 Principe de la technique

L'immobilisation par inclusion est la méthode la plus utilisée actuellement, elle consiste à retenir un composé solide dispersé ou des cellules libres piégés dans une matrice poreuse [61]. Cette dernière peut être un polymère naturel comme l'alginate, le chitosan, le gel d'amidon, ou bien synthétique (acrylamide, résines photoréactives, polyuréthanes ...) [62].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Le choix de l'alginate de sodium comme matrice d'inclusion reste le plus fréquent en raison, notamment, de son faible coût de production, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité, l'absence de toxicité, et de sa capacité à former un hydrogel en présence de cations divalents ou trivalents [47,48,63].

L'inclusion dans le gel d'alginate présente beaucoup d'avantages. Elle permet de maintenir une concentration élevée en biomasse cellulaire et d'améliorer les taux de production tout en réduisant les besoins complexes en nutriments des bactéries au niveau du milieu de culture et les inhibitions rencontrées lors de la fermentation. Un autre avantage est que l'activité est conservée pendant plusieurs semaines et après plusieurs cultures répétées. Le problème majeur retrouvé au niveau de la méthode est que l'inclusion à partir d'une matrice d'alginate est chimiquement instable en contact avec certains agents chélatants de cations tels que le phosphate, le citrate et le lactate lesquels peuvent causer une rupture ou une dissolution des billes formées [64].

I.5.2 Structure des alginates

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il est essentiellement produit par les algues brunes et certaines espèces bactériennes de la famille des *Pseudomonas* [65]. L'alginate est constitué d'un mélange de sel (sodium, potassium, calcium, magnésium) et d'acide alginique [61]. L'acide alginique est composé de deux chaînes linéaires de l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique (noté G) liés en 1-4 selon des propriétés et des arrangements variables. Des séquences homopolymériques de résidus D-mannuroniques (blocs M-M) et des séquences similaires de résidus guluroniques (blocs G-G), sont séparées par des séquences mixtes (blocs M-G). La composition en monomères M et G vont influencer les propriétés physiques des alginates [47,63].

La figure I.7 montre la structure chimique de l'alginate [47].

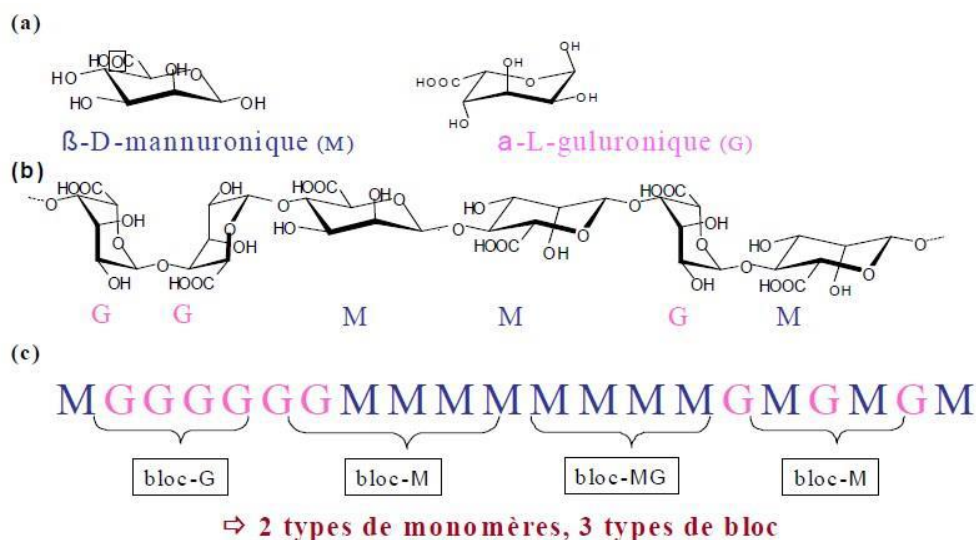


Figure I. 7: Structure des algines

I.5.3 Mécanisme de la gélification

Les algines peuvent former des hydrogels au contact de cations divalents ou trivalents. Les interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylate portées par les monomères (M) ou (G) des chaînes d'alginate sont à l'origine du mécanisme de gélification de l'alginate de sodium qui se fait selon le modèle de la « boîte à œufs ». Plusieurs cations peuvent être utilisés pour la gélification, tel que Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} ... Généralement, le sel de cation divalent le plus souvent utilisé est le chlorure de calcium qui est très soluble dans l'eau et qui offre une bonne disponibilité des ions calcium.

Par ailleurs, les motifs M et G jouent des rôles différents au sein du gel ; ses propriétés physiques dépendent donc du rapport G/M , de la quantité et de la répartition des motifs M et G en blocs MM ou GG ou en blocs hétérogènes MG. Ainsi, les blocs MM forment des structures en ruban souple, conférant au gel une certaine élasticité, et les blocs GG forment des zones de jonction rigides. Le matériau final peut donc être plus ou moins élastique ou mécaniquement résistant selon l'alginate utilisé [47,48].

Le mécanisme de gélification des algines est décrit en Figure 1.8 [47].

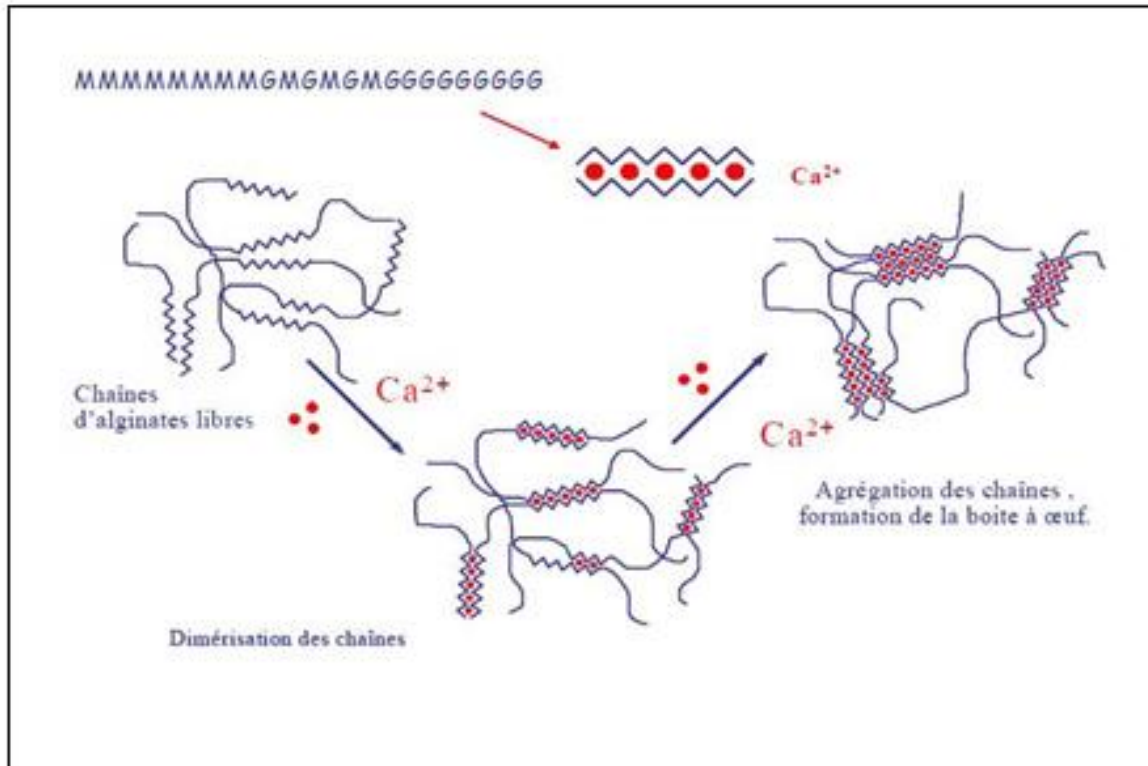


Figure I. 8: Mécanisme de gélification des alginate.

I.5.4 Propriété de diffusion

La porosité du gel d'alginate est influencée par la concentration du calcium utilisé lors de la réticulation, une augmentation de la concentration en calcium conduit à la formation d'un gel plus compact et entraîne donc une diminution de la porosité du gel. La taille et la distribution des pores du gel influent directement sur la propriété de diffusion des espèces au travers de l'hydrogel. La taille des pores du gel d'alginate de calcium est comprise entre 50 et 1500 Å. La diffusion des molécules dépend aussi de leur masse molaire, ainsi de petites molécules comme le glucose et l'éthanol sont peu affectées par la structure hydrogel. Par contre, la diffusion des grosses molécules, comme les protéines, est relativement moins aisée [47].

I.6 Méthode des plans d'expériences

I.6.1 Principe de la méthode et terminologie

La méthode des plans d'expériences consiste à sélectionner et ordonner les essais qui accompagnent une expérimentation afin d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences [66]. Les plans d'expériences permettent d'identifier, à moindre coûts, les effets de divers paramètres sur une réponse et de les optimiser dans des domaines

Chapitre I : Synthèse bibliographique

expérimentaux bien déterminés. Il s'agit de méthodes statistiques faisant appel à des notions mathématiques simples [67].

Avant d'aborder le principe de la méthode des plans d'expériences, il convient de préciser le vocabulaire universellement employés dans ce domaine.

- Réponses, facteurs, niveaux

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée y , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse.

La réponse peut être modélisée sous la forme mathématique :

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

f étant la fonction mathématique exprimant le mieux les variations de la réponse selon les différentes valeurs des facteurs (x_i).

Les facteurs peuvent être des variables continues lorsqu'elles sont quantitatives et peuvent être exprimée par des valeurs numériques. Exemples : Longueur, concentration, pression... Ou bien des variables discrètes lorsqu'elles ne peuvent pas prendre des valeurs numériques mais d'autres valeurs bien spécifiques. Exemples : couleur, nature de solvant...

La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée *niveau*. Pour étudier l'influence d'un facteur donné, ses variations sont généralement limitées entre deux bornes : La borne inférieure est le niveau bas, noté -1 ; la borne supérieure est le niveau haut, noté +1 [66].

-Coordonnées centrées réduites

L'utilisation des variables centrées réduites (variables codées) présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus. Les variables codées résultent du rapport de deux grandeurs de même unité physique, elles sont donc sans dimension [68].

Les formules qui permettent le passage des variables courantes aux variables centrées réduites sont les suivantes :

$$X = \left(\frac{x-x_0}{\Delta x} \right) \quad (\text{I.11})$$

$$x_0 = \left(\frac{x_{+1} + x_{-1}}{2} \right) \quad (\text{I.12})$$

$$\Delta x = \left(\frac{x_{+1} - x_{-1}}{2} \right) \quad (\text{I.13})$$

X : la variable centrée réduite (codée) ;

x_0 : valeur centrale en unités courantes ;

Δx : le pas ;

x_{+1} et x_{-1} : les variables réelles aux niveaux haut et bas respectivement.

- *Domaine expérimental et domaine d'étude*

Un facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté. Le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur est l'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut.

La représentation d'un second facteur est faite aussi par un axe gradué et orienté. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. Un repère cartésien est ainsi obtenu, il définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental ou le *domaine expérimental* [66].

S'il y a un troisième facteur, son axe est disposé orthogonalement aux deux premiers. Au-delà de trois facteurs, la représentation graphique n'est plus possible et on a recourt dans ce cas aux tableaux.

Le regroupement des domaines des facteurs définit le *domaine d'étude* qui est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais [68].

La figure I.9 représente le domaine d'étude.

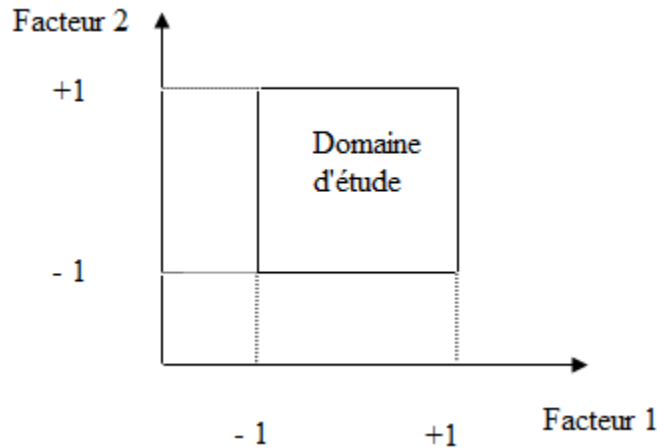


Figure I. 9: Représentation du domaine d'étude

Après avoir identifié la (ou les) réponse(s) ainsi que les facteurs et leur domaine de variation, un plan d'expérience peut être proposé, c'est-à-dire une liste d'expériences à réaliser afin de mieux comprendre le phénomène étudié. Dans l'absolu le choix d'un plan d'expérience n'a pas de sens tant qu'il n'est pas subordonné au choix préalable d'un modèle mathématique. Les modèles les plus classiques sont les modèles polynomiaux (le plus souvent de degré inférieur ou égal à deux) [69].

I.6.2 Plan factoriel complet à deux niveaux 2^k

Ces plans factoriels sont les plus simples et les plus utiles. Le nombre de niveaux pour chaque facteur est limité à deux. Au cours de l'expérimentation, toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes [64,66]. Il est toujours possible de compléter les premiers résultats obtenus à partir du plan factoriel complet par de nouvelles expériences afin d'atteindre le degré de précision et d'information recherché.

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont notés, 2^k , où le « k » en exposant indique le nombre de facteurs ; Le 2 indique le nombre de niveaux pris par chaque facteur.

Ainsi le nombre d'expériences à réaliser se calcule par : Nombre d'expérience = 2^k

Prenons pour ce qui va suivre le cas d'un Plan factoriel complet à 3 facteurs 2^3

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Points expérimentaux et matrice d'expérience

Pour trois facteurs l'espace expérimental est un cube. Les points expérimentaux sont situés aux sommets du cube (figure I.10) et la matrice d'expérience est un tableau traduisant l'emplacement de ces points en indiquant les trois coordonnées en variables centrées réduites (tableau I.2) [70].

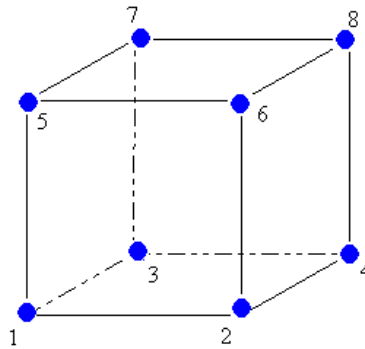


Figure I. 10: Disposition des points expérimentaux d'un plan 23

Les points expérimentaux sont arrangés de telle manière que la matrice d'expérience se présente selon une disposition particulière appelée « disposition classique » comme c'est indiqué dans le tableau I.2

Tableau I. 2: Matrice d'expérience d'un plan 23

N° de l'essai	Facteur 1	Facteur2	Facteur 3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

-Modèle mathématique

Le modèle mathématique associé aux plans factoriels complet est un polynôme du premier degré par rapport à chaque variable. Il est supposé que les effets des facteurs sont additifs et qu'il y a possibilité d'interactions entre les facteurs [70].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Pour un plan à trois facteurs, le modèle est le suivant :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (\text{I.14})$$

Où:

a_0 : Le coefficient constant du modèle. C'est la valeur de la réponse au point central du domaine expérimental ;

a_i : L'effet du facteur i ;

a_{ij} : L'interaction entre les facteurs i et j ;

a_{ijm} : L'interaction entre les facteurs i, j et m ;

X_i : Niveau du facteur i .

$$a_0 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 Y_i \quad (\text{I.15})$$

$$a_i = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_i Y_i \quad (\text{I.16})$$

$$a_{ij} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 \sum_{j=1}^m X_i X_j Y_i \quad (\text{I.17})$$

- Effet d'un facteur

On appelle effet d'un facteur le résultat qui est produit isolément par chaque facteur. Il est calculé par rapport à la moyenne générale qui correspond au centre du domaine d'étude [71].

- Interaction entre facteurs

C'est l'action combinée de deux ou plusieurs variables qui s'additionne à l'effet principal. Il s'agit de l'effet produit par la variation simultanée de deux ou plusieurs facteurs [71].

I.6.3 Plan composite centré

Il s'agit d'un plan pour surface de réponses du deuxième ordre, ce plan est une extension du plan factoriel à deux niveaux qui consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complétés par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile [67].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Le nombre total d'essais (N) à réaliser est la somme de :

2^k essais d'un plan factoriel complet ;

$2k$ essais en étoile sur les axes à une distance $\tilde{\alpha}$ du centre du domaine ;

N_0 essais au centre du domaine.

Si les points en étoile sont sur les faces du cube, ($\tilde{\alpha} = \pm 1$), le plan est dit plan composite à faces centrées.

- Points expérimentaux et matrice d'expérience

Les points expérimentaux du plan factoriel sont aux sommets du cube représentant le domaine expérimental, auxquels s'ajoutent les points en étoile (figure I.11) [72]

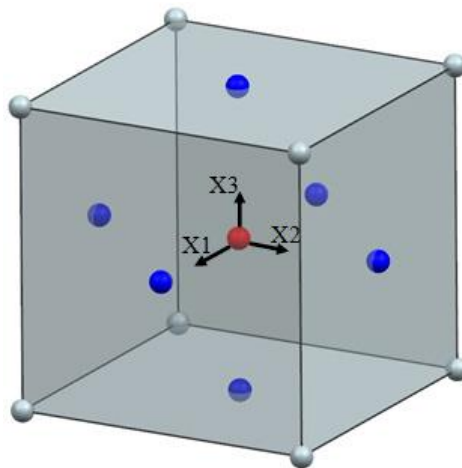


Figure I. 11: Disposition des points expérimentaux d'un plan composite à faces centrées

La matrice d'expérience pour un plan composite à faces centrées est donnée dans le tableau I.3.

Tableau I. 3: Matrice d'expérience du plan composite à faces centrées

N° de l'essai	Facteur 1	Facteur2	Facteur 3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	-	0	0
10	+	0	0
11	0	-	0
12	0	+	0
13	0	0	-
14	0	0	+
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

-Modèle mathématique

Le modèle mathématique construit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux. Pour un plan central composite à 3 facteurs le modèle est le suivant :

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 \quad (I.18)$$

Où:

a_{ii} : Composante quadratique du facteur i.

$$a_{ii} = \frac{1}{14} \sum_{i=1}^{14} X_i^2 y_i \quad (I.19)$$

L'étape qui suit la modélisation mathématique est l'étape de traitement et d'analyse statistique des résultats. Elle comprend les étapes suivantes :

- L'estimation de la variance de l'erreur de l'expérience;
- Le calcul des coefficients du modèle mathématique du 2^{ème} ordre ;
- La vérification de la signification statistique des coefficients du modèle mathématique ;
- La vérification de l'adéquation du modèle mathématique obtenu.

I.6.4 Analyses statistique des résultats

Un test d'hypothèse est une procédure statistique permettant d'aboutir, en fonction de certaines règles de décision, à l'acceptation (ou au rejet) d'une hypothèse statistique de départ nommée hypothèse "nulle" et notée H_0 au dépend (ou au profit) de l'autre hypothèse ("hypothèse alternative" notée H_1) [73]. L'hypothèse nulle est formulée dans le but d'être rejetée.

Toute la démarche du test s'effectue en considérant l'hypothèse H_0 comme vraie. La probabilité associée à cette hypothèse notée p-value est obtenue à partir d'un test statistique. Plus cette p-value est faible et plus le test est significatif car on l'interprète comme la probabilité d'obtenir "au hasard" un résultat "aussi extrême". En pratique, l'hypothèse nulle est rejetée lorsque cette p-value est inférieure au risque de première espèce α .

Analyse statistique des coefficients du modèle : test de Student

Les différents coefficients du modèle mathématique peuvent être analysés statistiquement par un test t de Student qui consiste à fournir une règle de décision permettant, sur la base des résultats obtenus, de faire un choix entre deux hypothèses statistiques [74] :

L'hypothèse H_0 , selon laquelle les coefficients sont nuls ($a_i = 0$).

L'hypothèse H_1 , pour laquelle les coefficients $a_i \neq 0$.

Pour ce faire, la statistique t de Student (t_{obs}) qui dépend de l'estimation de l'écart type de a_i ($\sigma(a_i)$) est alors calculée selon la formule :

$$t_{obs} = \frac{a_i}{\sigma(a_i)} \quad (I.20)$$

Chaque valeur de t_{obs} est à comparer avec la valeur critique de Student à $(N-p)$ degrés de liberté et au seuil de signification « α »,

Avec :

α : la probabilité d'erreur de première espèce, elle représente le risque de rejeter à tort l'hypothèse nulle H_0 . Le choix du niveau de signification ou risque α est lié aux conséquences pratiques de la décision ; en général on choisira $\alpha = 0, 05, 0, 01$ ou $0, 001$.

N : le nombre d'expériences du plan.

p : le nombre de coefficients à estimer.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Un coefficient est significatif pour un risque α donné, si sa valeur de Student (t_{obs}) est supérieure ou égale à la valeur critique de Student ($t_{\text{cri}} = t_{(\alpha/2, n-p)}$). Ou bien si la valeur de p-value est inférieure à α .

Analyse globale du modèle : analyse de la variance

D'une façon générale, le principe de l'analyse de la variance (ANOVA de l'anglais analyse of variance) est de subdiviser la variation totale en une composante factorielle relative à l'équation du modèle utilisé, et une composante résiduelle, la première devant être testée par rapport à la deuxième [75].

Les composantes factorielle et résiduelle seront mathématiquement représentées par des carrés moyens, c'est-à-dire des variances.

- Soit SCT la somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les résultats d'essais et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{I.21})$$

Avec :

y_i : Réponse mesurée (résultat expérimental) ;

\bar{y} : Moyenne des réponses mesurées.

- Soit SCM la variation des réponses calculées autour de leur moyenne:

$$SCM = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{I.22})$$

Où \hat{y}_i est la réponse estimée.

- Soit SCE la somme des carrés des résidus :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{I.23})$$

Un test statistique visant à rejeter l'hypothèse H_0 selon laquelle le modèle ne permet pas de décrire la variation de la réponse est ensuite réalisé. Il s'agit du test de Fisher-Snedecor qui permet de comparer 2 variances, par l'utilisation de la loi statistique de Fisher (loi F). La valeur observée de la statistique F (F_{obs}), se calcule en effectuant le ratio suivant :

$$F_{\text{obs}} = \frac{SCM/(p-1)}{SCE/(N-p)} \quad (\text{I.24})$$

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ainsi, l'hypothèse H_0 est rejetée avec une probabilité α si $F_{\text{obs}} > F_{(\alpha, p-1, N-p)}$. Ou bien, si la valeur p-value est inférieure à α .

$F_{(\alpha, p-1, N-p)}$ est le $(1-\alpha)$ quantile d'une loi de Fisher avec $(p-1)$ et $(N-p)$ degrés de liberté.

Coefficients de détermination :

Le coefficient de détermination R^2 est défini comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Le coefficient R^2 peut s'interpréter comme le rapport de la variance expliquée par la régression par la variance des réponses mesurées et donc se calcule comme suit :

$$R^2 = \frac{\text{SCM}}{\text{SCT}} = 1 - \frac{\text{SCE}}{\text{SCT}} \quad (\text{I.25})$$

Le coefficient R^2 prend ses valeurs entre 0 et 1. Une valeur proche de 1 indique un bon modèle avec un très bon pouvoir prédictif.

De la même façon, le coefficient de détermination ajusté R_a^2 , est défini comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul, relativement aux degrés de liberté correspondants. L'expression du coefficient R_a^2 est donnée dans l'équation (I.26).

$$R_a^2 = 1 - \frac{\frac{\text{SCE}}{N-p}}{\frac{\text{SCT}}{N-1}} \quad (\text{I.26})$$

Les valeurs du coefficient R_a^2 s'interprètent de la même manière que celles du coefficient R^2 . Cependant, il peut prendre des valeurs négatives si le coefficient R^2 est proche de 0.

Du fait de la prise en compte des degrés de liberté, on a toujours $R_a^2 \leq R^2$ [76].

1.6.5 Optimisation

La fonction désirabilité notée D est la méthode la plus couramment utilisée pour l'optimisation d'une ou plusieurs réponse(s), elle donne les conditions opératoires optimales qui permettent de maximiser, minimiser ou cibler une valeur donnée pour la réponse considérée. Les valeurs de cette fonction sont comprises entre 0 et 1, la valeur de 0 est

Chapitre I : Synthèse bibliographique

attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable et celle de 1 lorsque la réponse représente la performance maximale désirée pour les facteurs considérés [77,78].

Lorsque l'objectif est de maximiser la réponse, la désirabilité est exprimée comme suit :

$$D = \begin{cases} 0 & \text{si } y < y_{\min} \\ \frac{y - y_{\min}}{y_{\max} - y_{\min}} & \text{si } y_{\min} < y < y_{\max} \\ 1 & \text{si } y > y_{\max} \end{cases} \quad (\text{I.27})$$

Où y_{\min} et y_{\max} sont respectivement, la valeur minimale et maximale de la réponse y .

Chapitre II :

Matériels et méthodes

II. Matériels et méthodes

II.1 Matériels

II.1.1 Biosorbant

Les feuilles mortes de PO ont été récoltées sur une plage locale située à une quarantaine de Km à l'ouest d'Alger dans les environs de Tipaza, où des banquettes de feuilles de PO sont amassées le long de cette plage.

Les feuilles de PO sont de forme rubanée, larges de 8-11mm et longues de 20-80cm (Cette longueur peut toutefois atteindre 156 cm). Elles vivent entre 5 et 8 mois, plus rarement jusqu'à 13 mois. Leur chute comme leur formation, se produit tout au long de l'année [57].

La figure II.1 montre la morphologie des feuilles mortes de PO.



Figure II. 1: Photographie des feuilles mortes de PO.

II.1.2 Charbon actif

Le charbon actif en poudre (CAP) utilisé est le charbon actif commercial F400 dont les principales caractéristiques sont :

- Une structure micro poreuse ;
- Une surface spécifique de $1050 - 1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;
- Un indice d'iode de $1050 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;
- Une fonction de surface acide de 0.23 mEq g^{-1} .

II.1.3. Matériel biologique

La souche bactérienne utilisée pour la biodégradation du phénol est *Pseudomonas aeruginosa*. Elle a été fournie par l'Institut Pasteur d'Alger. Sa conservation se fait dans des tubes de gélose inclinée à une température de 4°C.

P. aeruginosa est une bactérie ubiquitaire, mobile, aérobie stricte, Gram négatif, de 2 à 4 µm de longueur, en forme de bâtonnets renflés, avec un flagelle polaire [79].

La figure II.2 représente *P. aeruginosa* en coloration de Gram.



Figure II. 2: *P.aeruginosa* en coloration de Gram (grossissement x 1000)

II.1.4 Produits et réactifs

Les différents produits et réactifs utilisés pour la préparation des milieux de culture, des billes d'alginate de calcium ainsi que pour les solutions utilisées dans le dosage du phénol sont présentés en annexe 1.

II.1.5 Appareils

L'essentiel du matériel ainsi que les différents appareils utilisés sont résumés en annexe 2.

II.1.6 Dispositif expérimental

Les essais d'adsorptions ont été réalisés dans des erlenmeyers de 100 ml contenant 50 ml de solution et placés sur une plaque d'agitation qui permet le réglage de la vitesse. Pour les isothermes d'adsorption, nous avons muni la plaque d'agitation d'une chambre d'incubation qui permet le réglage de la température.

Le dispositif expérimental utilisé lors des essais d'adsorption du phénol est présenté dans la figure II.3



Figure II. 3 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption

Les expériences d'élimination du phénol par le procédé adsorption-biodégradation ont été réalisées dans un erlenmeyer de 1 l contenant un volume réactionnel de 500 ml. Le réacteur est ensuite placé dans l'incubateur afin de fixer la température et la vitesse d'agitation. Toutes les opérations de préparation et de prélèvement ont été réalisées dans des conditions d'asepsie afin d'éviter toute contamination.

La figure II.4 montre une photographie du dispositif expérimental employé dans les expériences d'élimination du phénol par le procédé couplé adsorption-biodégradation.

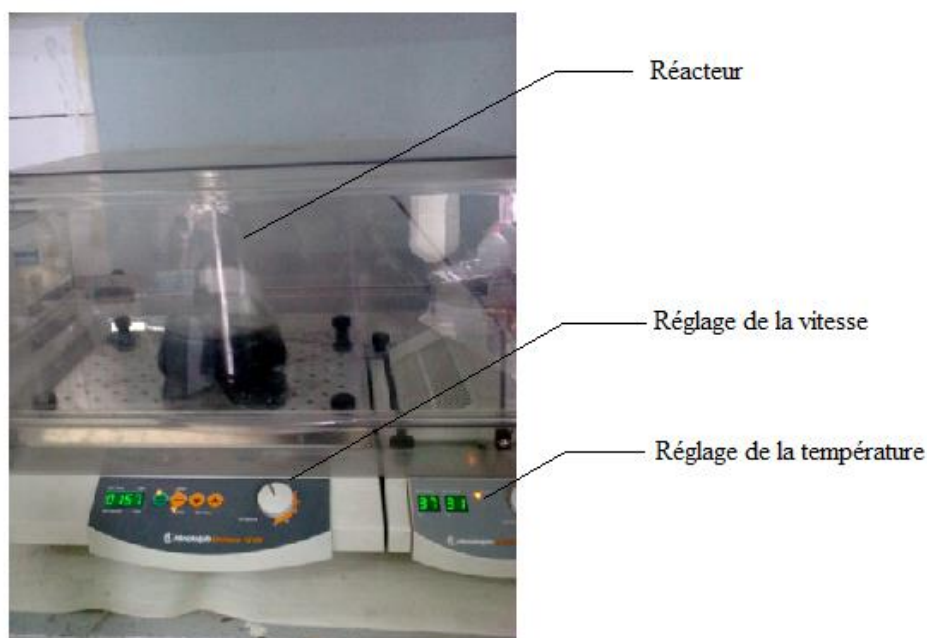


Figure II. 4 : Dispositif expérimental utilisé pour l'élimination du phénol par adsorption-biodegradation

II.2 Méthodologie expérimentale

II.2.1 Préparation et prétraitement du matériau biosorbant

Les feuilles de PO collectées sont lavées plusieurs fois à l'eau du robinet puis à l'eau distillée pour enlever le sable, le sel et les impuretés. Ensuite, elles sont séchées dans une étuve à 60°C pendant 72 heures. Après, elles sont broyées grossièrement puis lavées à l'eau distillée dans un autoclave à 120°C pendant 30 minutes. Finalement, elles sont séchées dans une étuve à 105°C pendant 24 heures.

Un prétraitement chimique des feuilles de PO broyées et préparées, est appliqué dans le but d'augmenter la performance et l'efficacité du biosorbant à fixer les molécules de phénol.

II.2.1.1 Prétraitement sans calcination

Dans un premier temps, nous avons appliqué un prétraitement chimique à l'acide sulfurique, ce dernier étant l'acide le plus utilisé dans l'hydrolyse acide de la biomasses lignocellulosiques [80]. Le prétraitement est effectué à des températures relativement élevées. Un plan composite centré (PCC1) à deux facteurs est appliqué afin d'obtenir les conditions pour lesquelles la performance du biosorbant est maximale dans les intervalles considérés pour la concentration de l'acide sulfurique et pour la température.

Les deux facteurs considérés sont des facteurs quantitatifs, nous attribuons à chacun d'eux deux niveaux dont les valeurs sont citées dans le tableau II.1.

Tableau II. 1 : Facteurs et domaine d'étude considérés pour le PCC1

Niveau	X ₁ : T (°C)	X ₂ : [H ₂ SO ₄] en %
-1	100	10
+1	200	30

Ainsi, une masse donnée de poudre de PO est mise en suspension dans un certain volume de solution de H₂SO₄ (le rapport m/V étant égale à 1/10), et mise sous agitation à 150 tour.min⁻¹ pendant 1h à température ambiante. La suspension est ensuite placée dans une étuve et exposée à une température relativement élevée durant 24h. A l'issue de ce prétraitement chimique, le biomatériau est lavé plusieurs fois à l'eau distillée, jusqu'à élévation du pH, filtré et séché à l'étuve à 105°C pendant 24h. Puis conservé hermétiquement jusqu'à utilisation.

II.2.1.2 Prétraitement avec calcination

Le prétraitement avec calcination est obtenu en calcinant une quantité de PO ayant subi un prétraitement chimique optimal. Les conditions du prétraitement en termes de concentration d'acide sulfurique et de température, sont celles déduites par le PCC1, donnant la meilleure capacité d'adsorption. La calcination est ensuite réalisée dans un four à 550°C pendant 2h. Après refroidissement, le biosorbant est conservé hermétiquement jusqu'à utilisation.

II.2.2. Caractérisation du biosorbant

I.2.2.1 Caractérisation physicochimique

a- Humidité et matières sèches

Le taux d'humidité a été déterminé par pesée différentielle d'une quantité connue de matériau, avant et après dessiccation à 105°C jusqu'à poids constant [81]. Elle est calculée par la relation suivante :

$$H(\%) = \frac{(M_0 - M_1)}{M_0} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Avec :

H : humidité en fraction massique (%) ;

M_0 : Masse du biosorbant avant le séchage (g) ;

M_1 : Masse du biosorbant après le séchage (g).

b- Matière volatile et teneur en cendres

La teneur en cendres et la matière volatile ont été évaluées par la détermination de la perte de masse observée lors de la calcination d'une masse connue du matériau à 550°C dans un four à moufle pendant 2 heures [81]. Le taux de cendres en fraction massique (%) (T_c), s'obtient par la relation suivante :

$$T_c (\%) = \frac{P_2}{P_1} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec :

p_1 : masse du biosorbant mise dans le creusé avant calcination ;

p_2 : masse des cendres obtenue dans le creusé après calcination.

La teneur en matières volatiles (M_v) est exprimée par l'équation suivante :

$$M_v (\%) = 100 - T_c (\%) \quad (\text{II.3})$$

c- Détermination du pH du point de zéro charge

Le pH du point de zéro charge ou charge nulle (pH_{pzc}), correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. La méthode consiste à préparer plusieurs suspensions du matériau à caractériser en variant le pH du milieu de 2 à 12 et après une agitation prolongée, le pH final est mesuré pour chaque suspension.

Le tracé de $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$, pour les deux biosorbants (PO non calcinée et PO calcinée), nous donne le point isoélectrique. Il s'agit de l'intersection de la courbe avec la première bissectrice [56].

II.2.2.2 Techniques d'analyses instrumentales

a- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF

La structure des trois matériaux (PO brute, PO prétraitée non calcinée et PO prétraitée calcinée) a été observée par spectroscopie IRTF. L'absorption dans la région infrarouge est liée à des mouvements de rotation et de vibration de la molécule. Cette méthode permet d'identifier la nature des groupes fonctionnels de surface [82,83].

Les spectres IRTF ont été obtenus au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type "Perkin-Elmer Fourier Transform 310". Les spectres sont donnés dans un intervalle de nombre d'onde de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ qui correspond au domaine du moyen infrarouge.

b- Analyse par DRX

L'analyse des échantillons par un diffractomètre permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans le solide analysé. Les informations contenues dans un diffractogramme de poudre proviennent des angles auxquels sont observés les pics de diffraction, de leur intensité et de leur largeur. Les rayons X sont les plus employés pour étudier les systèmes cristallisés, car leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans la matière condensée [84].

Chapitre II : Matériels et méthodes

L'appareil utilisé est un diffractomètre XRD Siemens D5000 (rayonnement (λ ; Cu.K α_1) ; monochromateur arrière en graphite), le pilotage de la rotation du goniomètre se fait automatiquement grâce à un microordinateur qui permet, en même temps, l'acquisition et le traitement des données. La tension utilisée est de 30 kV et l'intensité est de 20 mA.

c- Observation au microscope électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage constitue une source importante d'informations morphologiques et topographiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface. C'est au cours du déplacement du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon (balayage) que se construit l'image de l'échantillon sur l'écran, à l'échelle microscopique [47].

Les images MEB ont été obtenues avec un appareil PHILIPS XL-30 en utilisant une tension d'accélération de 2 kV.

d- Analyse de la surface spécifique (analyse d'adsorption volumétrique d'azote)

L'adsorption de l'azote à 77 K a été effectuée à l'aide d'un appareil automatisé de type COULTRONIC Micrométriecs 2100 E. La surface spécifique des différents échantillons est calculée selon la méthode BET (Brunauer-Emmett Teller) à partir des isothermes d'adsorption de l'azote sur les différents supports adsorbants [85].

La surface spécifique peut être déterminée à partir de la capacité de recouvrement V_m selon l'équation suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{a V_m N}{W} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

a : Surface occupée par une molécule d'azote.

N : Nombre d'Avogadro.

W : Volume occupé par une mole de gaz.

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide.

Cette grandeur peut être déterminée par l'équation de BET suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.5})$$

Où :

P : Pression d'équilibre de la substance adsorbée.

P₀ : Pression de la saturation à la température d'adsorption.

V : Volume du gaz adsorbé.

C : Constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

V_m et C peuvent être déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe représentant $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$.

Cette équation est valable seulement dans le domaine pour lequel la pression relative $\frac{P}{P_0}$ est inférieure à 0,30 [85].

II.2.3. Synthèse des billes d'alginate de calcium par la technique d'extrusion

La technique d'immobilisation par extrusion dans l'alginate de calcium a été utilisée pour la réalisation des billes utilisées dans le traitement par biosorption et par couplage adsorption-bidégration.

II.2.3.1 Synthèse des billes alginate de calcium-biosorbant

Une quantité déterminée de biosorbant est ajoutée à une solution d'alginate de sodium à 3% (m/V). Cette suspension est ensuite extrudée dans une solution de chlorure de calcium CaCl₂ 0.2 M, maintenue sous agitation à température ambiante. A l'issue de l'écoulement de la suspension, les billes sont laissées sous agitation à température ambiante, puis rincées 3 fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès de CaCl₂. Les billes sont conservées à 4°C jusqu'à utilisation.

II.2.3.2 Synthèse des billes alginate de calcium-charbon actif-bactéries (ACCAB)

Les billes ACCAB sont préparées dans des conditions d'asepsie selon le protocole suivant : d'abord, la suspension alginate-CA ainsi que la solution de chlorure de calcium sont stérilisées à l'autoclave à 120°C pendant 20 minutes, la burette est stérilisée dans un four à

Chapitre II : Matériels et méthodes

180°C pendant 45 min. Par la suite, l'inoculum bactérien est ajouté, dans la zone stérile, à la première suspension avant de procéder à la fabrication des billes. Enfin, le lavage des billes se fait à l'eau distillée stérilisée.

- Préparation de l'inoculum

L'inoculum ajouté à la suspension stérile alginate-CA est obtenu comme suit :

Des colonies de *P. aeruginosa* sont prélevées à partir du tube de conservation à l'aide d'une pipette Pasteur stérile etensemencées dans un flacon qui contient le milieu de pré-culture dont la composition est donnée en annexe 1. Après 22 heures d'incubation à 37°C, un trouble témoigne de la bonne croissance bactérienne.

Les bactéries sont récupérées après centrifugation du milieu trouble à une vitesse de 6000 tours/min à une température de 4°C et pendant 10 min. Le culot contenant les bactéries est lavé avec le l'eau distillée stérilisée afin de le débarrasser de toute impureté comme les constituants du milieu par exemple, puis centrifugé une deuxième fois. Le culot est récupéré et mis en suspension dans 10 ml d'eau physiologique stérile : la moitié de ce volume est utilisé pour déterminer la concentration bactérienne après lecture de la densité optique DO à 600 nm au spectrophotomètre UV/VIS. La seconde moitié constitue l'inoculum qui sera ajouté au mélange alginate-CA préalablement stérilisé avant de procéder à la fabrication des billes.

Le rapport volumique inoculum/alginate/milieu réactionnel est égal à 1/10/100

La dimension des billes dépend du diamètre de l'orifice de la burette (orifice d'extrusion). Quant à leur sphéricité, elle dépend et de la hauteur de chute de la goutte et de la viscosité de la solution d'alginate de sodium. La hauteur de chute qui est la distance entre l'orifice d'extrusion et le niveau de la solution de CaCl₂ détermine la forme de la bille. Si cette hauteur est faible, la bille aura une forme plate. Par contre, si elle est importante les billes obtenues auront une forme étirée.

Lors de notre travail, nous avons réalisé des billes de différents diamètres (3, 4, et 5 mm)

Des essais préalables ont permis le choix des diamètres de l'orifice ainsi que des hauteurs de chute. Le tableau II.2 résume les paramètres considérés pour la réalisation des billes.

Tableau II. 2: Paramètres considérés pour l'élaboration des billes

Diamètre des billes (mm)	Diamètre de l'orifice (mm)	Hauteur de chute (cm)
3	0.8	15
4	1.7	15
5	3.5	10

La figure II.5 illustre les étapes d'élaboration des billes ACCA-bactéries par la méthode d'extrusion.

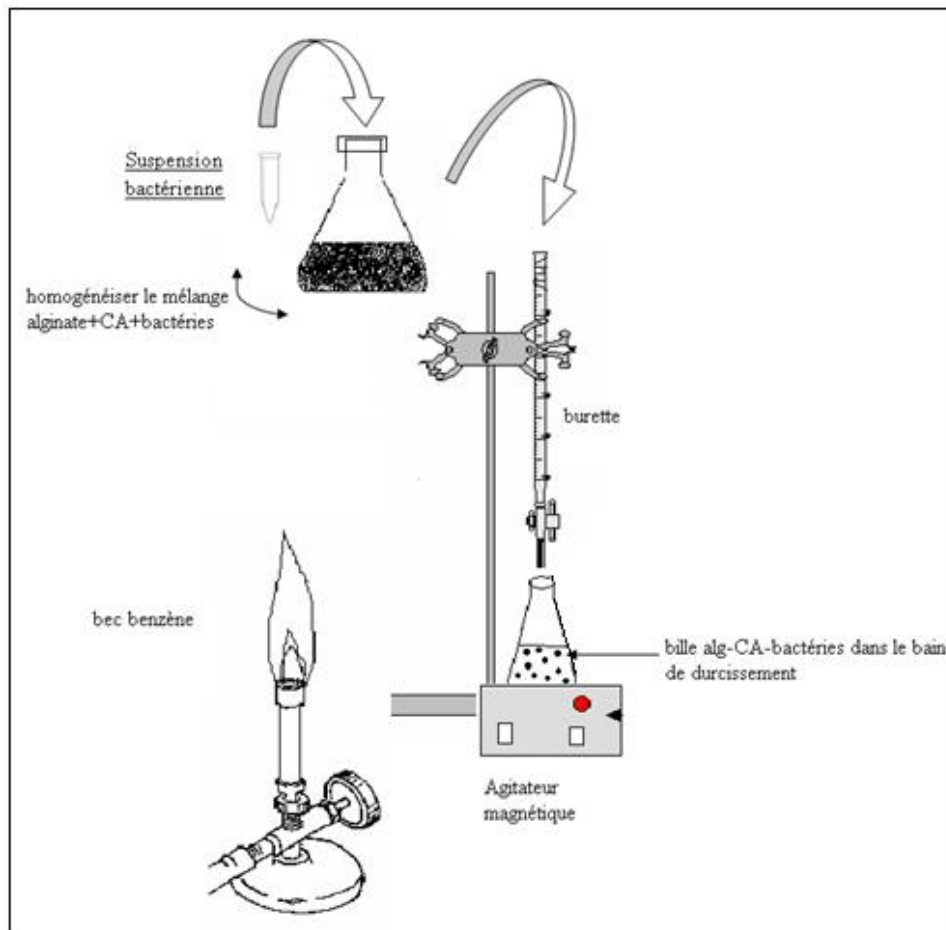


Figure II. 5: Illustration des étapes d'élaboration des billes alginate-CA-bactéries par la méthode d'extrusion

II.2.4. Dosage du phénol

Le phénol a été mesuré par méthode colorimétrique après réaction avec la 4-amino antipyrine. Le complexe formé est de couleur rouge, son intensité dépend de la concentration du phénol. La concentration en phénol résiduel est déterminée par le biais d'une courbe d'étalonnage préalablement établie présentée en annexe 4. La densité optique à 510 nm est mesurée au spectrophotomètre UV/visible [86].

II.2.5. Analyse statistique

Afin de traiter les résultats obtenus par application des plans d'expériences, le logiciel d'analyse statistique JMP[®] a été utilisé. Ce logiciel d'analyse offre des fonctionnalités de pointe pour la création de plans d'expériences optimaux. Il inclut en outre des fonctions d'analyse faciles à utiliser, ainsi que de nombreuses méthodes de modélisation.

Toutes les étapes de traitement et d'analyse statistique des résultats sont effectuées par le logiciel. A savoir, l'analyse de la variance, le calcul des coefficients du modèle mathématique, la vérification de la signification statistique des coefficients du modèle mathématique et la vérification de l'adéquation du modèle mathématique obtenu.

Chapitre III :

Résultats et discussion

III. Résultats et discussion

Cette partie est composée de deux volets, le premier concerne la biosorption du phénol sur un biomatériau préparé au laboratoire, tandis que le deuxième porte sur l'étude de l'élimination du phénol par un procédé hybride adsorption-biodégradation.

III.1 Biosorption du phénol sur *Posidonia oceanica* (PO)

III.1.1 Optimisation des conditions de prétraitement du matériau brute

Pour le prétraitement chimique du matériau préparé à partir des feuilles de PO, un plan composite centré, noté PCC1, est appliqué afin de déterminer la concentration de l'acide sulfurique H_2SO_4 et la température de prétraitement pour lesquelles la capacité d'adsorption du phénol est maximale.

Pour deux facteurs considérés, le plan composite centré prévoit le nombre d'essais suivant :

- 2^2 essais du plan factoriel complet à 2 niveaux ;
- 2×2 essais en étoile à une distance $\tilde{\alpha} = \pm 1$ du centre du domaine d'étude.

Donc 8 essais, auxquels sont ajoutés des essais au centre du domaine d'étude (2).

Ainsi nous avons réalisé 10 essais au total.

Tous les essais de biosorption ont été conduits à température ambiante dans les mêmes conditions opératoires :

Un volume réactionnel de 50 mL ;

Une concentration initiale en phénol de 100 mg.L^{-1} ;

Une masse de biosorbant de 1 g, soit une concentration de 20 g.L^{-1} ;

Une vitesse d'agitation de 175 tr.min^{-1} .

Après 24 heures d'agitation, temps jugé suffisant pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint, des prélèvements sont effectués puis filtrés. La concentration résiduelle en phénol est déterminée par dosage colorimétrique et lecture de la densité optique au spectrophotomètre UV-Visible.

Chapitre III : Résultats et discussion

La matrice d'expérience donnant les niveaux des facteurs en unités réelles et en unités codées ainsi que la réponse Y obtenue pour chacun des essais du plan est donnée dans le tableau III.1

Tableau III. 1: Matrice d'expérience pour le plan composite centré PCC1

Essai	X ₁ (T en °C)		X ₂ ([H ₂ SO ₄] en %)		Y (q _e en mg.g ⁻¹)
	Unité codée	Unité réelle	Unité codée	Unité réelle	
1	-1	100	-1	10	4,033
2	+1	200	-1	10	3,024
3	-1	100	+1	30	3,638
4	+1	200	+1	30	2,980
5	-1	100	0	20	4,473
6	+1	200	0	20	3,201
7	0	150	-1	10	3,991
8	0	150	+1	30	4,254
9	0	150	0	20	4,473
10	0	150	0	20	4,473

Après introduction des niveaux des deux facteurs et des valeurs de la réponse observée pour chaque essai du plan dans le logiciel JMP, ce dernier calcule les différentes valeurs des coefficients du modèle mathématique et effectue des tests statistiques qui permettent d'identifier les coefficients significatifs et de valider le modèle obtenu.

a) Modèle mathématique :

Le modèle mathématique est un modèle polynomial d'ordre 2 dont les coefficients sont calculés et donnés dans un tableau (tableau III.2).

Les valeurs obtenues permettent d'écrire la formule développée, en unités codées, du modèle postulé (eq. III.1), donnant la quantité adsorbée en fonction des niveaux des deux facteurs considérés :

$$Y = 4,4923571 - 0,489833X_1 - 0,029333 X_2 + 0,08775 X_1X_2 - 0,674714 X_1^2 - 0,389214 X_2^2 \quad (\text{III.1})$$

Ce modèle prend en compte les effets linéaires, les effets quadratiques ainsi que l'interaction entre les deux facteurs considérés.

Chapitre III : Résultats et discussion

En ce qui concerne la qualité de l'ajustement des estimations de l'équation de régression, elle est faite par le biais du coefficient de détermination R^2 et du coefficient de détermination ajusté R_a^2 . Ces deux paramètres étant proches de l'unité (0,956 et 0,901, respectivement), nous pouvons déduire que le modèle mathématique est représentatif du point de vue ajustement et prédiction.

b) Analyse statistique :

L'équation du modèle empirique n'est qu'une approximation de la réalité. L'estimation des coefficients du modèle polynomial du second degré s'appuie sur des résultats expérimentaux qui sont des valeurs particulières d'une variable aléatoire. Donc pour juger de la qualité du modèle, une série de tests statistiques sera menée. Elle comporte une analyse des coefficients du modèle et une analyse globale du modèle.

- Analyse statistique des coefficients du modèle : test de Student

La valeur choisie pour α est de 0,05 cela signifie qu'il est admis que dans 5% des cas, la variable d'échantillonnage peut prendre une valeur se situant dans la zone de rejet de H_0 , bien que H_0 soit vraie.

Le tableau III.2 donne les estimations des coefficients du modèle obtenu, un astérisque est placé à côté des coefficients significatifs qui répondent à des tests positifs.

Tableau III. 2: Estimation des coefficients et test statistique pour le CCP1

Terme	Estimation	Erreur standard	t_{obs}	Prob.> t
Constante	4,4923571	0,113515	39,58	<0,0001*
X1	-0,489833	0,077545	-6,32	0,0032*
X2	-0,029333	0,077545	-0,38	0,7244
X1*X2	0,08775	0,094973	0,92	0,4078
X1*X1	-0,674714	0,124349	-5,43	0,0056*
X2*X2	-0,389214	0,124349	-3,13	0,0352*

Rappelons qu'un coefficient est significatif pour un risque $\alpha = 5\%$ si sa valeur t de Student calculée (t_{obs}) est supérieure ou égale à la valeur critique de Student ($t_{cri} = t_{(\alpha/2, N-p)}$). Ou bien si la valeur de p-value est inférieure à 0,05.

Chapitre III : Résultats et discussion

La table de Student donne pour un risque $\alpha = 5\%$ et $(N - p) = 4$, $t_{(0,05/2; 4)} = 2,776$.

Ainsi un effet est significatif au risque de 5% si son t_{obs} (en valeur absolue) est supérieur à la valeur 2,776.

D'après le tableau III.2, le coefficient du facteur X_2 n'est pas significatif, donc la réponse (capacité d'adsorption) ne varie pas de manière significative lorsque la concentration de H_2SO_4 varie dans l'intervalle considéré. Par contre, le terme quadratique X_2^2 présente une influence sur la réponse Y puisque son coefficient est significatif. Le coefficient du terme X_1X_2 étant lui aussi non significatif cela traduit une absence d'interaction entre les deux facteurs concentration de H_2SO_4 et température de prétraitement.

En ne tenant compte que des coefficients significatifs, le modèle mathématique qui exprime la réponse Y en fonction des facteurs X_1 et X_2 est donné, en unités codées, dans l'équation suivante :

$$y = 4,4923571 - 0,489833 X_1 - 0,674714 X_1^2 - 0,389214 X_2^2 \quad (\text{III.2})$$

Seulement le facteur X_1 et les effets quadratiques X_1^2 et X_2^2 influent sur la réponse.

- Analyse globale du modèle : analyse de la variance

L'intérêt de l'analyse de la variance est de pouvoir tester de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée.

Cette étape de l'analyse statistique permet de calculer la probabilité p-value de refuser à tort l'hypothèse nulle H_0 qui est dans ce cas : « *le modèle de forme quadratique ne permet pas de décrire les variations de la réponse* ».

Les résultats de l'analyse de la variance obtenus par le logiciel sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III. 3:Analyse de la variance par JMP pour le PCC1

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F_{obs}	p-value
Modèle	5	3,1418149	0,628363	17,4159	0,0081*
Erreur	4	0,1443191	0,036080		
Total	9	3,2861340			

Chapitre III : Résultats et discussion

Lors de ce test, l'hypothèse H_0 est rejetée lorsque la valeur calculée F_{obs} est supérieure à la valeur critique F_{cri} , déduite de la table de Fisher-Snedecor. Cette dernière donne pour un risque $\alpha = 5\%$ fixé à (5,4) degrés de liberté, $F_{cri} = F_{(0,05;5,4)} = 6,2561$.

La valeur calculée de F est donnée dans le tableau précédent, $F_{obs}=17,4159$. Cette valeur étant supérieur à la valeur tabulée F_{cri} , l'hypothèse H_0 est donc rejetée. Par conséquent, les variations des réponses mesurées sont dues aux variations des facteurs ; ce qui permet de valider le modèle.

c) Analyse graphique :

Un des principaux avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique. De nombreux graphiques sont disponibles pour interpréter l'équation du modèle empirique. En particulier, les surfaces de réponses qui peuvent être obtenues uniquement dans le cas où des plans pour surfaces de réponses sont appliqués.

- Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues :

Afin d'examiner la qualité du modèle et des observations (Y mesurés), il est évident de tracer le graphe d'adéquation du modèle qui représente les valeurs mesurées (observées) en fonction des valeurs calculées. Comme il existe une incertitude dans les estimations, un intervalle de confiance de la droite est tracé (à 95%).

La figure III.1 est une représentation graphique des valeurs mesurées en fonction des valeurs estimées.

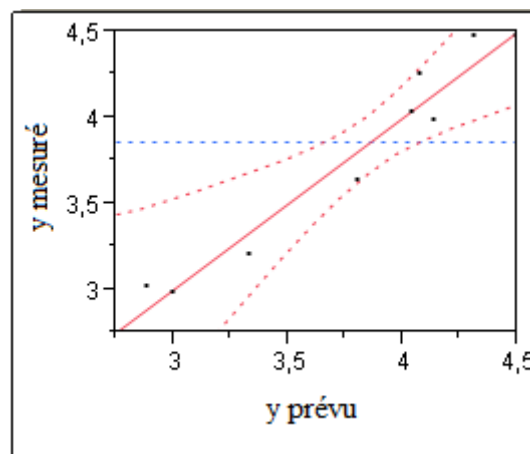


Figure III. 1: Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour le PCC1

Chapitre III : Résultats et discussion

La figure précédente montre que le nuage de points est presque aligné sur la droite d'équation $y = x$ et que tous les points sont situés à l'intérieur de l'intervalle de confiance. Ceci implique que les valeurs calculées par le modèle sont très proches des valeurs mesurées. Ainsi, la qualité descriptive du modèle est jugée satisfaisante.

- Graphique de la surface de réponse :

La surface de réponse matérialise la surface de régression à partir d'un graphique dans un espace à trois dimensions. La figure III.2 représente la surface de réponse de la réponse Y en fonction des deux variables X_1 et X_2 . La restitution sous forme graphique de l'équation du modèle permet d'illustrer les variations de la réponse et d'identifier une zone du domaine expérimental dans laquelle la réponse est intéressante.

Cette figure permet de visualiser l'évolution de la réponse capacité d'adsorption en fonction des facteurs retenus sur tout le domaine expérimental. On peut ainsi tirer directement à partir de ces graphiques, la valeur estimée de la réponse, à n'importe quel point du domaine d'étude.

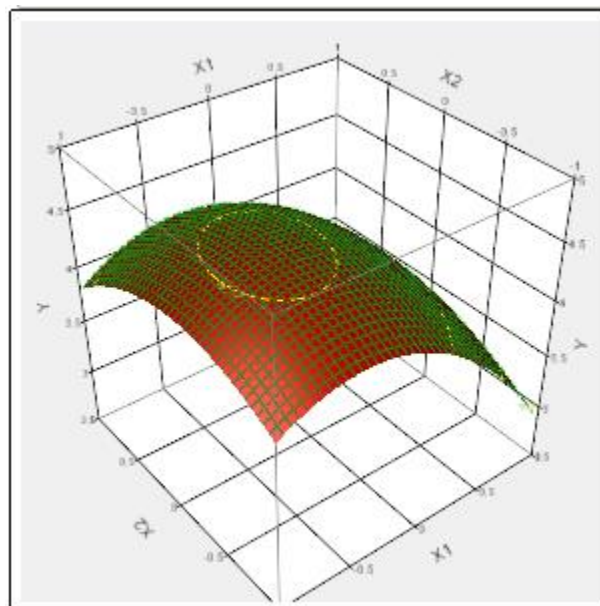


Figure III. 2: Surface de réponse pour le PCC1

Le graphique de la figure III.2 permet de déterminer la zone où la réponse y est proche de l'objectif fixé, qui est une capacité d'adsorption maximale. La surface de réponse illustre bien l'effet du facteur X_1 (température de prétraitement) sur la réponse. Il est montré que la

Chapitre III : Résultats et discussion

capacité d'adsorption augmente progressivement au début avec l'augmentation de la température de prétraitement (du niveau bas jusqu'au centre du domaine approximativement), puis diminue considérablement lorsque la température de prétraitement augmente. Cette tendance de variation est observée quelque soit le niveau du facteur X_2 (concentration de H_2SO_4). Ceci confirme l'absence d'interaction entre les deux facteurs X_1 et X_2 .

- Diagramme des profils d'interaction

L'absence d'interaction entre les deux facteurs considérés peut être vérifiée via le diagramme des interactions présenté dans la figure III.3. Ce diagramme illustre l'effet du premier facteur au niveau bas et au niveau haut du second facteur.

Ainsi, pour un facteur donné, lorsque les deux courbes représentant son effet au niveau bas et au niveau haut du second facteur sont parallèles, il y a absence d'interaction entre les deux facteurs.

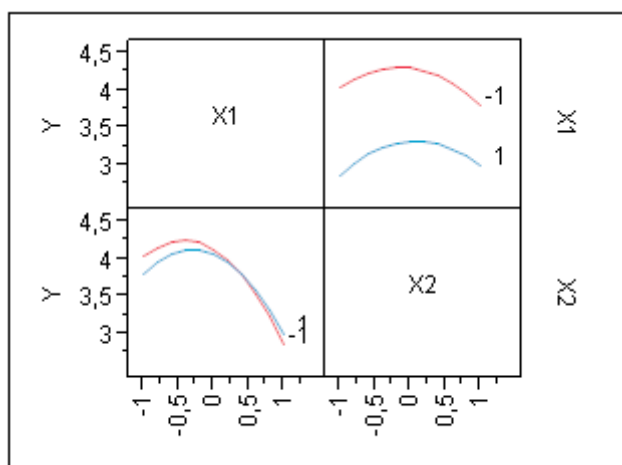


Figure III. 3: Diagramme des profils d'interaction pour le PCC1

Le diagramme ci-dessus montre que les courbes donnant l'effet du facteur X_1 au niveau bas (-1) et au niveau haut (+1) du facteur X_2 (courbes représentées en rouge et en bleu respectivement) se superposent, ce qui signifie que le facteur X_1 présente le même effet sur la réponse Y indépendamment du niveau du second facteur. Donc il n'y a pas d'interaction entre les deux facteurs.

Pour ce qui est du facteur X_2 , les courbes des effets aux niveaux (-1) et (+1) sont presque parallèles, ceci confirme une fois de plus l'absence d'interaction entre les facteurs X_1 et X_2 .

d) Optimisation

L'analyse des résultats, avec la fonction désirabilité, nous aide à déterminer les conditions optimales de prétraitement pour lesquelles la capacité d'adsorption du phénol est maximale.

Le profileur de prévision est représenté dans la figure III.4

Le diagramme donne les valeurs des facteurs X_1 et X_2 en unités centrées réduites, la conversion des valeurs en unités réelles se fait par le biais de la relation suivante :

$$x = X \Delta x + x_0 \quad (\text{III.3})$$

Rappelons que :

x est la variable en unité réelle ;

X est la variable en unités centrées réduites (codées) ;

Δx est le pas ;

x_0 est la valeur réelle de la variable au centre du domaine d'étude.

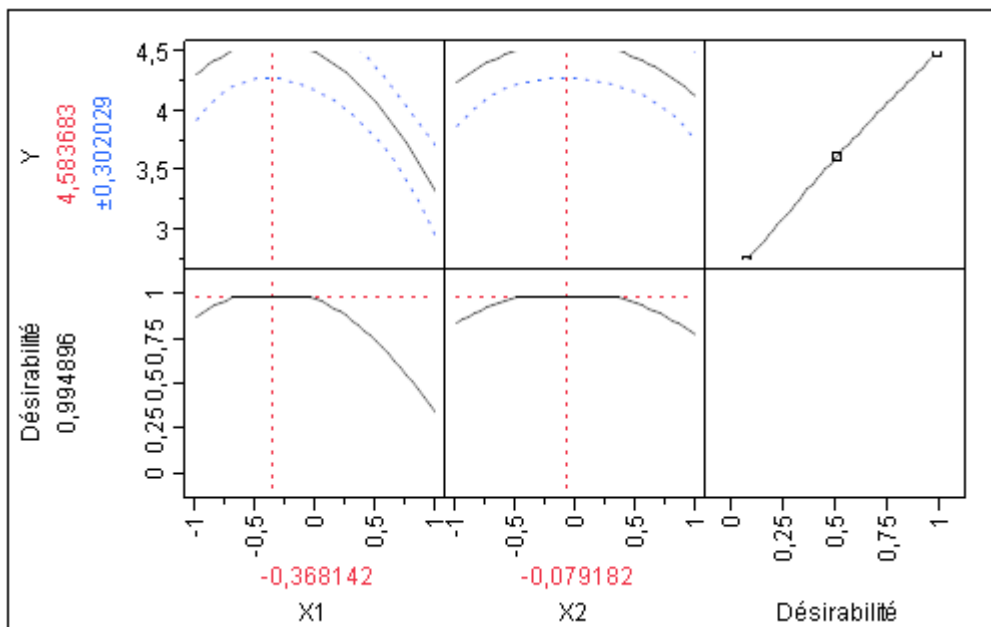


Figure III. 4: Profileur de prévision pour le PCC1

D'après le profileur de prévision donné par le logiciel, la quantité adsorbée maximale est égale à $4,58 \pm 0,30 \text{ mg.g}^{-1}$ avec une désirabilité correspondante $D = 0,995$.

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce maximum est obtenu pour les valeurs suivantes :

$$X_1 = -0,368142 ;$$

$$X_2 = -0,079182.$$

Ce qui correspond en unités réelles à :

Une température de prétraitement, $x_1 = 131,6^\circ\text{C}$;

Une concentration de H_2SO_4 , $x_2 = 19,6\%$.

Ainsi les conditions optimales de prétraitement retenues sont une température de prétraitement de 130°C et une concentration de H_2SO_4 de 20% .

Un essai d'adsorption réalisé aux conditions optimales de prétraitement permet de comparer la valeur de la réponse mesurée et celle prédite (estimée) par le modèle obtenu.

Le résultat est donné dans le tableau III.4

Tableau III. 4 : Comparaison entre la valeur mesurée et estimée de la réponse aux conditions optimales du PCC1

Capacité d'adsorption mesurée (mg.g^{-1})	Capacité d'adsorption estimée (mg.g^{-1})
4,51755	4,58368

Les valeurs des deux réponses estimée et mesurée étant presque égales, cela traduit encore une fois la bonne qualité descriptive du modèle mathématique obtenu.

Remarque : Comme la concentration de H_2SO_4 dans l'intervalle considéré n'a pas d'influence sur la capacité d'adsorption, nous avons appliqué une concentration de prétraitement de 10% en H_2SO_4 .

III.1.2 Caractérisation des biosorbants prétraités avec et sans calcination

Une quantité du biosorbant préparé à partir des feuilles mortes de PO prétraités chimiquement aux conditions optimales déduites du PCC1, a subi une étape de calcination. Les biosorbants non calcinés et calcinés seront indiqués par PO non calcinée et PO calcinée, respectivement.

III.1.2.1 Caractérisation physicochimiques

a) Teneur en humidité et taux de cendres

Les résultats d'analyses du taux d'humidité, de la teneur en matières sèches et volatiles ainsi que du taux de cendres du matériau brut et des biosorbants prétraités avec et sans calcination sont indiqués dans le tableau III.5.

Tableau III. 5: Teneur en humidité et taux de cendres des biosorbants préparés

Matériau	Humidité (%)	Matières sèches (%)	Matières volatiles (%)	Taux de cendres (%)
PO brute	12,76	87,24	84,29	15,71
P.O non calcinée	9,64	90,36	45,66	54,34
P.O calcinée	10,22	89,78	-	-

Les valeurs du taux d'humidité obtenues pour les deux biosorbants sont très proches et légèrement inférieures au taux d'humidité obtenue pour le matériau brut, cela suggère que le traitement appliqué avec ou sans calcination, diminue la quantité d'eau pouvant être retenue dans le biosorbant par rapport au matériau brut.

Les résultats du taux de cendres montrent que la teneur en matière minérale (cendres) du matériau brut est faible, ce qui témoigne de la nature organique de ce matériau. Le prétraitement chimique à l'acide sulfurique a conduit à une diminution de la teneur en matières organiques et donc à une augmentation de la proportion de la matière minérale par rapport à la masse totale du biosorbant. Khiari et al. (2010), ont trouvé presque le même taux de cendres (12%) lorsqu'ils ont travaillé sur des « balles » de PO, ces balles sont formées par les vagues et sont composées de fibres de PO [87]. Les matériaux qui présentent un taux de cendres élevé sont généralement considérés comme de bons précurseurs d'adsorbants, c'est-à-dire, plus la teneur en cendres est importante, plus le rendement en charbon actif est élevé [14].

b) Détermination du pH du point de zéro charge

La nature de l'adsorbant peut être acide, neutre ou basique selon la valeur du pH_{pzc} , ce dernier dépend du matériau précurseur et de la méthode de prétraitement (chimique ou bien physique). Le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels de surface. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les

Chapitre III : Résultats et discussion

groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront chargés positivement, suite à un excès de protons dans la solution. Tandis que pour des valeurs de pH supérieures au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels seront sous forme dissociée et prennent une charge négative qui confère un caractère basique à l'adsorbant [43].

Les valeurs des points isoélectriques (pH_{pzc}) des biosorbants prétraités avec et sans calcination sont déduits à partir des graphes représentés dans la figure III.5.

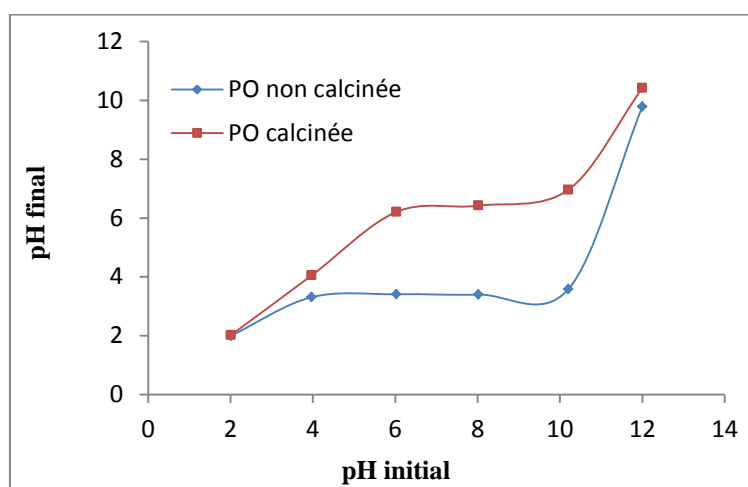


Figure III. 5: Détermination du pH_{pzc} des biosorbants

L'intersection des courbes $pH_{final} = f(pH_{initial})$ avec la première bissectrice nous donne les valeurs du pH_{pzc} . Les pH_{pzc} obtenus pour PO non calcinée et PO calcinée sont de 2.0 et 6.3 respectivement, la faible valeur du pH_{pzc} de PO non calciné indique le caractère acide de ce biosorbant qui est probablement dû à un degré élevé d'imprégnation en acide sulfurique. Par contre, la valeur de pH_{pzc} obtenue pour PO calcinée est plus élevée et suggère que l'étape de calcination peut engendrer une décomposition de l'acide sulfurique. D'une manière similaire, des valeurs basses de pH_{pzc} ont été obtenues par Martín-González et al. pour des biosorbants prétraités à l'acide phosphorique et calcinés à différentes températures [88]. Mais contrairement à notre étude, il n'a pas été constaté une élévation de la valeur du pH_{pzc} après la calcination, cela peut être dû à la nature et la concentration de l'acide utilisé.

III.1.2.2 Analyses instrumentales

III.1.2.2.1 Analyse des fonctions de surface par spectroscopie IRTF

Les spectres infrarouges des structures des trois matériaux : PO brute, PO non calcinée et PO calcinée sont représentés dans les figures III.6, III.7 et III.8 respectivement.

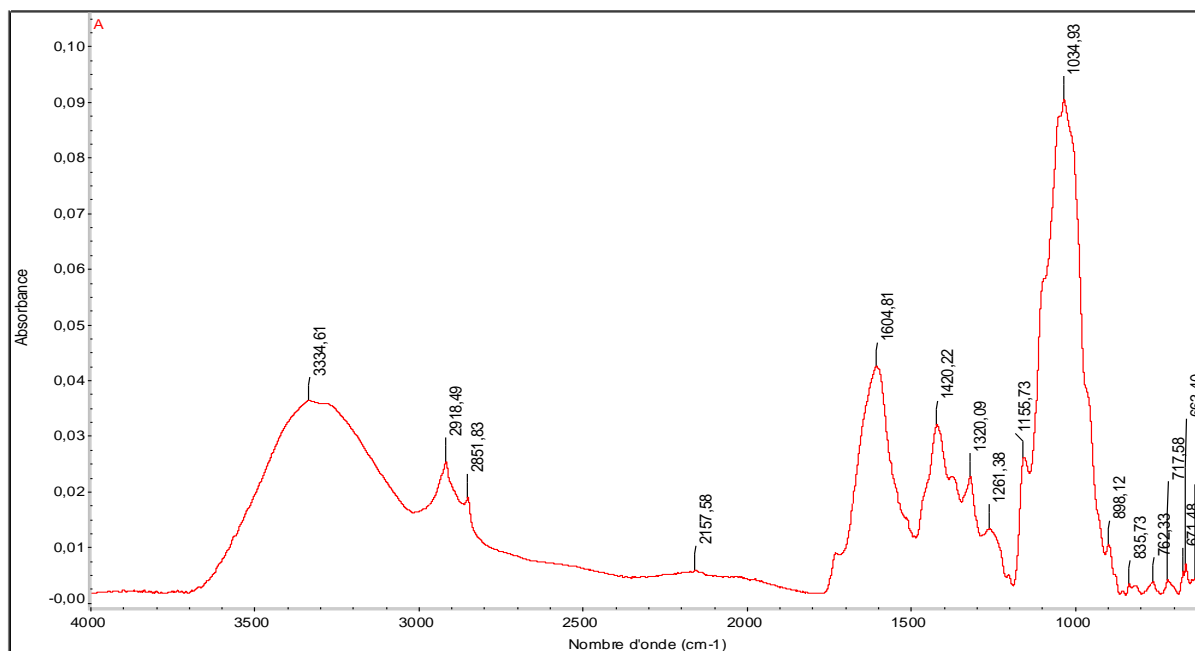


Figure III. 6: Spectre infrarouge pour PO brute

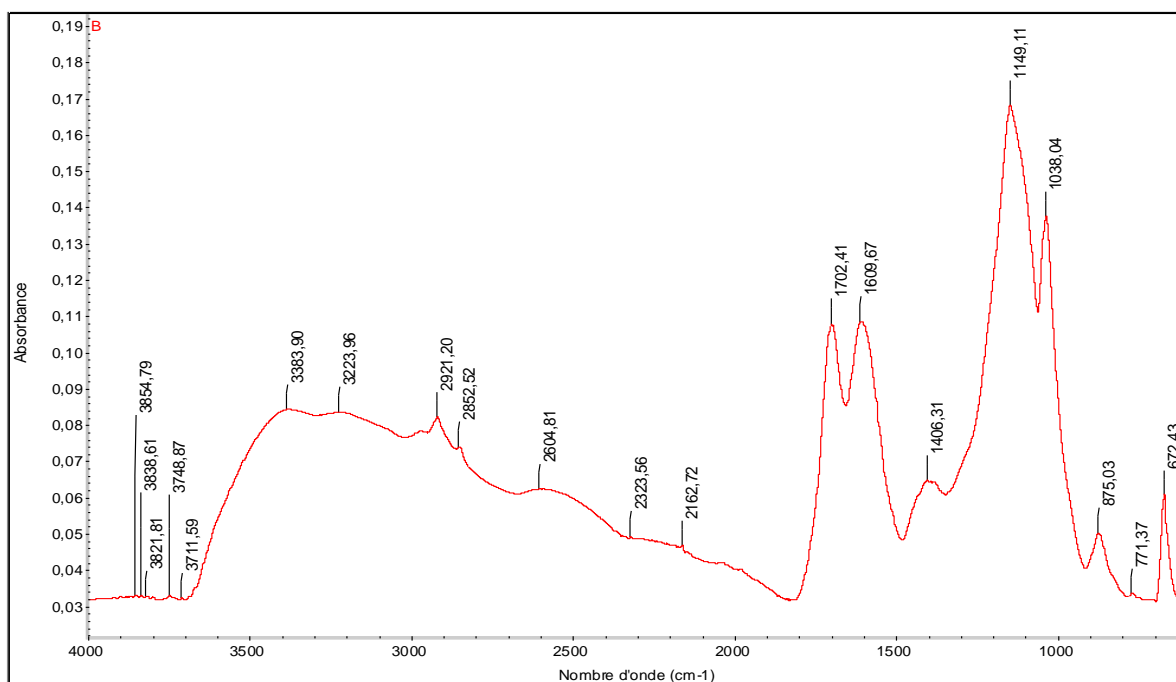


Figure III. 7 : Spectre infrarouge pour PO non calcinée

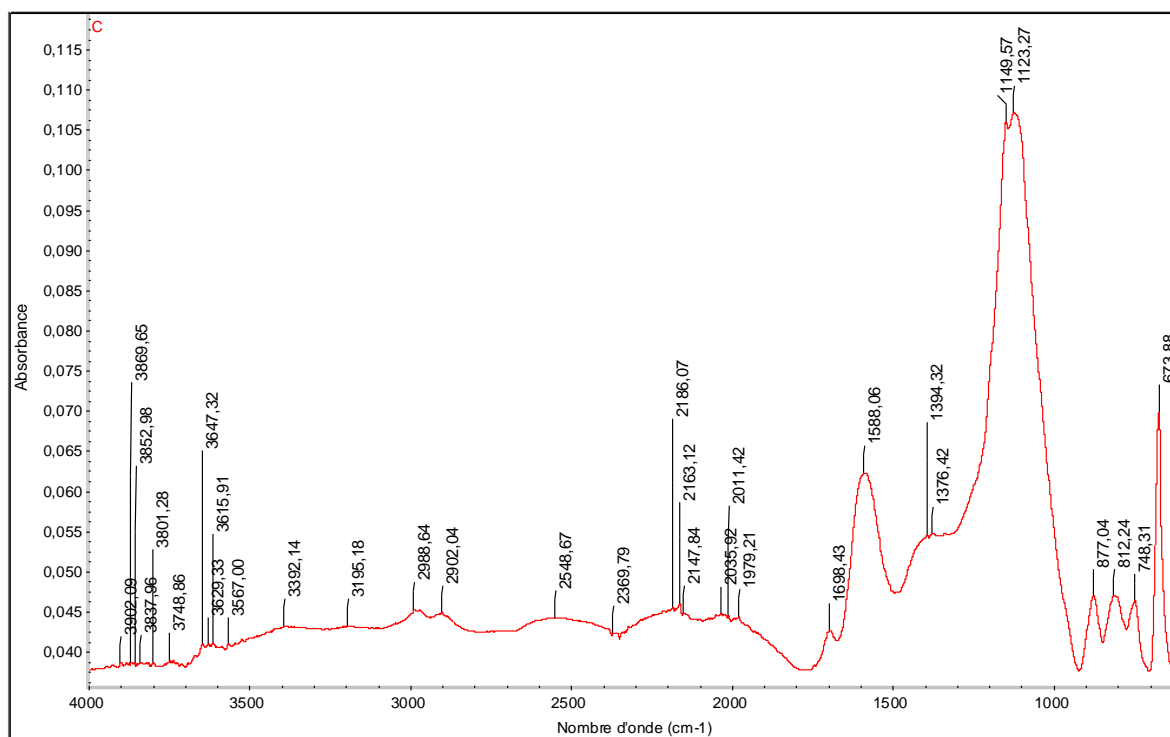


Figure III. 8: Spectre infrarouge pour PO calcinée

Les trois spectres obtenus présentent des bandes de vibrations et des pics différents, cela implique que les prétraitements appliqués ont modifié les groupements fonctionnels de surface du biosorbant. Les feuilles mortes de PO sont essentiellement composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine [89], ces biopolymères sont les principaux constituants des parois cellulaires végétales.

Les spectres infrarouges du matériau brut et de PO non calcinée sont légèrement semblables et révèlent la présence d'une large bande vers 3330 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des structures aromatiques et aliphatiques de phénol dans la lignine et la cellulose [90]. Les pics enregistrés vers 2918 et 2851 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison C-H [91], ceux observés vers 1604 et 1420 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation de la liaison C-C des cycles aromatiques présents dans la lignine [92,93]. Aussi, les pics obtenus dans le spectre de l'échantillon brut, à 1320 et 1261 cm^{-1} sont attribués à la vibration de la liaison C-O dans les groupements méthoxy de la lignine [90]. Tandis que le pic observé vers 1155 cm^{-1} peut être attribué à la vibration d'élongation de la liaison asymétrique C-O-C [94]. Aussi, la bande large enregistrée vers 1034 cm^{-1} pour le matériau brut et PO non calcinée confirme la présence du groupement fonctionnel C-O-C de la lignine et de la cellulose [14]. Le pic observé à 898 cm^{-1} et les bandes

Chapitre III : Résultats et discussion

qui apparaissent à la fréquence entre $720 - 500 \text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques du groupement C–H dans la cellulose [90]. Tandis que le pic obtenu à 663 cm^{-1} peut être dû à la vibration de C–OH [94].

Le spectre infrarouge enregistré pour PO calcinée est différent des deux premiers, les principales différences constatées sont relatives à l'intensité de certaines bandes d'absorption et aux fréquences d'absorption qui se trouvent être légèrement décalées par rapport aux valeurs obtenues dans le spectre du matériau brut. En effet, la bande d'absorption de la liaison O-H est beaucoup moins intense et est enregistrée à un nombre d'onde supérieur, vers 3392 cm^{-1} . La même observation est notée pour les pics attribués à la vibration C-H où l'absorption se fait à des nombres d'ondes légèrement supérieurs par rapport au matériau brut, 2988 et 2902 cm^{-1} au lieu de 2918 et 2851 cm^{-1} respectivement. La disparition des pics aux nombres d'onde suivants : 1604 , 1420 , 1320 , 1260 , 1155 et 1034 cm^{-1} indique une altération de la structure de la lignine après le prétraitement. Par ailleurs, l'apparition de certains pics peut être interprétée par la formation de nouveaux groupements fonctionnels. Ainsi, le pic obtenu à 1588 cm^{-1} peut être dû à la vibration d'élongation de la liaison C=C, tandis que celui enregistré à 1698 cm^{-1} peut être attribué à la vibration d'élongation de la liaison C=O des groupements carbonyles [16], ce qui peut indiquer une carbonisation du biosorbant. Aussi, il peut être constaté que les pics observés aux valeurs: 2548 cm^{-1} , 1394 et 1149 cm^{-1} et celui à 1123 cm^{-1} peuvent être attribués aux vibrations d'élongation des liaisons S–H, C=S et S=O respectivement, ceci peut indiquer une imprégnation de composés soufrés à la surface des biosorbants. Les bandes enregistrées entre 877 et 743 cm^{-1} , peuvent être dues aux liaisons $\text{C}_{\text{SP}2}\text{-H}$ et N-H.

Les principales bandes obtenues sont résumées dans le tableau III.6.

Tableau III. 6: Fréquences des bandes d'absorption caractéristiques du spectre IRTF des biosorbants

Nombre d'onde (cm ⁻¹)			Fonction de surface associée
PO brute	PO non calcinée	PO calcinée	
3334	3383, 3223	3392, 3195	Liaison O-H
2918, 2851	2921, 2852	2988, 2902	Liaison C-H
-	-	1698	Liaison C=O
1604, 1420	1609, 1406	-	Liaison C-C
-	-	1588	Liaison C=C
1320, 1261	-	-	Liaison C-O
1155	1149	1149	Liaison C-O
1034	1033	-	Liaison C-O-C
762, 717, 671	771, 672	748, 673	Liaison C _{SP2} -H/ N-H

III.1.2.2.2 Analyse par DRX

Le principe d'un diffractomètre repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{III.4})$$

Où :

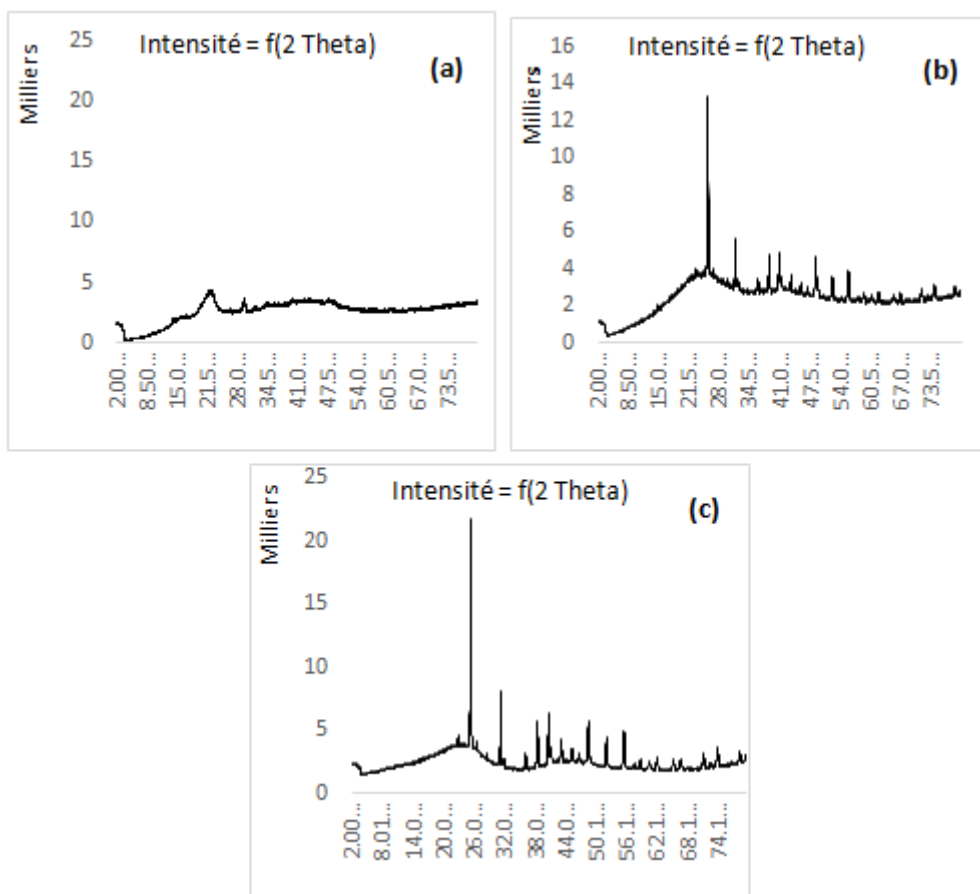
λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1,54181\text{\AA}$)

d: La distance inter-réticulaire entre les plans diffractants.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants.

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 80°.

Le matériau brut ainsi que les biosorbants prétraités sans calcination et avec calcination ont été analysés par la technique de diffraction des rayons X. Les spectres sont donnés dans la figure III.9.



**Figure III. 9 : Spectres DRX des biosorbants : (a). PO ; (b). PO non calcinée ;
(c). PO calcinée**

Les spectres DRX des biosorbants PO non calcinée et calcinée sont très semblables et présentent une série de pics plus ou moins intenses comparés au spectre de PO brute, donc les prétraitements appliqués ont engendré des modifications dans la structure des biosorbants.

L'analyse des pics obtenus sur les trois spectres révèlent la présence des composés suivants dans les trois matériaux : le carbonate de calcium CaCO_3 , le chlorure de sodium NaCl et le dioxyde de silicium SiO_2 . Tandis que les pics relatifs aux composés oxyde d'aluminium Al_2O_3 et la bornite Cu_5FeS_4 sont observés sur les spectres DRX de PO non calcinée et calcinée.

Le tableau III.7 donne les valeurs 2θ auxquelles apparaissent les pics les plus intenses des composés cités précédemment ainsi que les valeurs des distances inter-réticulaires correspondantes.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III. 7 : Les composés associés aux valeurs 2θ des pics DRX les plus intenses et les distances inter-réticulaires correspondantes.

Composé	PO brute		PO non calcinée		PO calcinée	
	2θ (°)	d _{hkl} (Å°)	2θ (°)	d _{hkl} (Å°)	2θ (°)	d _{hkl} (Å°)
CaCO ₃	23,025	d ₀₁₂ (3,859)	35,968	d ₁₁₀ (2,494)	31,419	d ₂₀₀ (2,844)
	29,404	d ₁₀₄ (3,035)	43,149	d ₂₀₂ (2,094)	35,968	d ₁₁₀ (2,494)
	35,968	d ₁₁₀ (2,494)	48,513	d ₁₁₆ (1,875)	43,149	d ₂₀₂ (2,094)
	43,149	d ₂₀₂ (2,094)	60,680	d ₂₁₄ (1,524)	48,513	d ₁₁₆ (1,875)
			72,868	d ₁₂₈ (1,297)	60,680	d ₂₁₄ (1,524)
			73,728	d ₃₀₆ (1,284)	73,728	d ₃₀₆ (1,284)
NaCl	31,693	d ₂₀₀ (2,820)	31,693	d ₂₀₀ (2,820)	31,693	d ₂₀₀ (2,820)
	45,452	d ₂₂₀ (1,993)	45,452	d ₂₂₀ (1,993)	45,452	d ₂₂₀ (1,993)
SiO ₂	40,300	d ₁₁₁ (2,236)	26,649	d ₁₀₁ (3,342)	40,300	d ₁₁₁ (2,236)
	55,327	d ₁₀₃ (1,655)	55,327	d ₁₀₃ (1,655)	55,320	d ₁₀₃ (1,655)
Al ₂ O ₃			25,582	d ₀₁₂ (3,479)	25,582	d ₀₁₂ (3,479)
			43,363	d ₁₁₃ (2,085)	43,363	d ₁₁₃ (2,085)
			57,522	d ₁₁₆ (1,600)	57,522	d ₁₁₆ (1,600)
			66,551	d ₂₁₄ (1,403)	66,551	d ₂₁₄ (1,403)
			74,267	d ₂₀₈ (1,276)	74,267	d ₂₀₈ (1,276)
Cu ₅ FeS ₄			55,686	d ₃₁₁ (1,659)	46,946	d ₂₂₀ (1,993)
					55,686	d ₃₁₁ (1,659)
					68,567	d ₄₀₀ (1,367)

La présence de NaCl, CaCO₃ et SiO₂ dans les trois échantillons peut être expliquée par le fait que ces minéraux proviennent essentiellement du sel de chlorure de sodium dissout dans l'eau de mer, des coquilles des mollusques marins et du quartz contenu dans le sable, respectivement. Donc une partie de ces impuretés persiste dans notre matériau bien qu'un lavage intensif ait été effectué dans la première phase de préparation du biosorbant.

L'apparition des minéraux Al_2O_3 et $CuFeS_4$ dans les biosorbants prétraités avec et sans calcination prouve que le prétraitement à l'acide sulfurique appliqué à PO a mené à la formation de nouveaux minéraux.

III.1.2.2.3 Observation au microscope électronique à balayage MEB

L'analyse par imagerie MEB permet d'examiner la morphologie et la topographie que présentent les surfaces des différents biosorbants.

Les images obtenues pour les trois matériaux : PO brute, PO non calcinée et PO calcinée sont présentées dans la figure III.10.

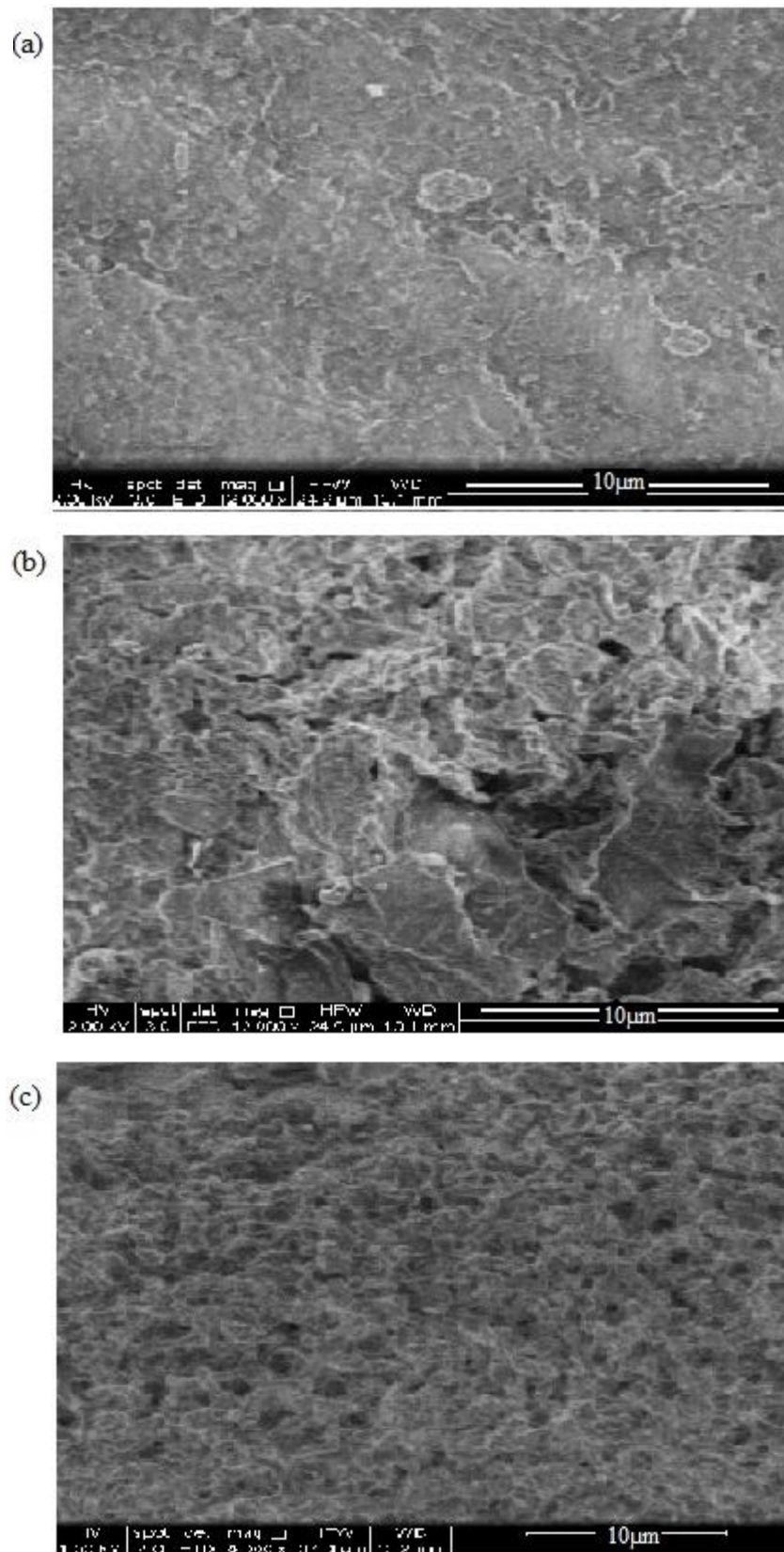


Figure III. 10 : Images MEB des matériaux, (a) PO brute, (b) PO non calcinée, (c) PO calcinée

Chapitre III : Résultats et discussion

Comme le montre l'image (a) de la figure III.10, la surface de PO brute semble être opaque et assez homogène sans cavités ni fissures, ce qui indique une absence de porosité. Le traitement à l'acide sans calcination a conduit à une modification de la surface de PO, en effet, l'image (b) de la figure III.10 présente une surface irrégulière et rugueuse avec apparition de larges cavités qui démontrent l'effet corrosif de l'acide sulfurique. La surface de PO prétraitée à l'acide et calcinée (figure III.10 (c)), est de morphologie régulière et ordonnée avec une plus grande porosité, ce qui montre l'effet de la calcination dans le développement de la structure poreuse d'un matériau.

La figure III.11 présente les images MEB de PO prétraitée avec et sans calcination observées à un grandissement supérieur par rapport aux images de la figure précédente.

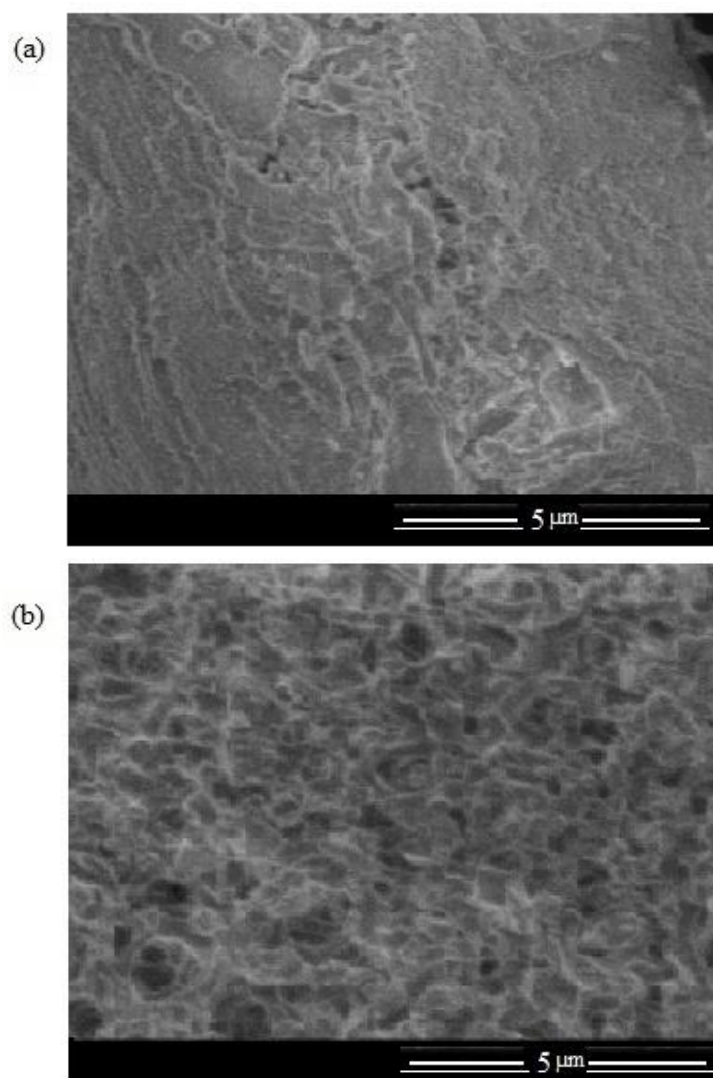


Figure III. 11 : images MEB à fort grandissement de PO prétraitée, (a)sans calcination, (b) avec calcination

III.1.2.2.4 Analyse de la surface spécifique (analyse d'adsorption volumétrique d'azote)

Les isothermes d'adsorption–désorption de N₂ des biosorbants calciné et non calciné ont été réalisées à la température de l'azote liquide (77 K) afin de déterminer la surface spécifique des deux biosorbants.

L'isotherme d'adsorption est obtenue en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé (V) pour les valeurs croissantes de la pression relative P/P₀.

La surface spécifique (S_{BET}) de chaque adsorbant est déterminée par le biais de l'équation BET. Le tracé de [1/(V(P₀/P))] en fonction de P/P₀ pour des valeurs de pressions relatives inférieures à 0,3 permet de déterminer le volume V_m qui est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du biosorbant. Une fois ce volume connu, la surface S_{BET} est alors calculée.

Les valeurs de la surface spécifique (S_{BET}) obtenues pour les deux biosorbants, PO non calcinée et PO calcinée, dont le diamètre des particules est inférieur à 250µm, sont égales à 3,842 et 6,571 m².g⁻¹ respectivement. Ces valeurs sont certes, faibles par rapport aux surfaces spécifiques des charbons actifs commerciaux mais restent comparables à celles des biomasses lignocellulosiques [88]. Néanmoins, les valeurs obtenues montrent que le prétraitement avec calcination a permis d'augmenter significativement la surface spécifique du biosorbant (presque le double), par rapport au biosorbant non calciné. Dural et al. ont estimé la surface BET des feuilles mortes de PO activées à différentes concentrations de ZnCl₂ et calcinée à 600°C sous atmosphère inerte. La surface obtenue pour PO calcinée et non traitée était de 38,9 m².g⁻¹ [95], la différence enregistrée est probablement due aux conditions de prétraitements qui sont différentes de celles appliquées dans notre travail.

III.1.3 Biosorption du phénol sur PO non calcinée

Dans le but d'évaluer la performance du premier biosorbant préparé, des essais d'adsorption du phénol ont été menés. Dans un premier temps, nous avons voulu étudier l'influence du diamètre des particules ainsi que la quantité du biosorbant sur la capacité d'adsorption. Le paramètre pH de la solution n'a pas été considéré dans cette partie puisque le pH_{PZC} de PO non calcinée est très bas (pH_{PZC} = 2), et le pK_a du phénol est élevé (pK_a = 9,99), donc dans cet intervalle de pH (entre 2 et 10), il n'y aurait pas, théoriquement, de variation de la charge globale de la surface du biosorbant, qui devrait être négative pour des valeurs de pH

supérieures à 2. De plus, un pK_a égale à 9,9 pour le phénol indique que ce dernier se trouve sous forme moléculaire non dissociée lorsque le pH de la solution est inférieur à 9 [96]. Ainsi, les interactions adsorbat-adsorbant, en particulier les interactions de nature électrostatique, ne devraient pas être affectées par les variations de pH dans l'intervalle entre 2 et 10. En effet, beaucoup d'auteurs ont étudié l'influence du pH sur la biosorption du phénol et ont constaté que les meilleurs rendements d'adsorption étaient obtenus à des valeurs de pH faibles. A titre d'exemple, Qasemi et al. ont rapporté que la capacité d'adsorption du phénol par *Citrullus colocynthis* était la plus élevée lorsque le pH de la solution était égale à 2, puis une augmentation du pH jusqu'à la valeur 10 conduisait à une baisse négligeable de la capacité d'adsorption [97].

III.1.3.1 Influence de la taille des particules sur la capacité d'adsorption

Le biosorbant prétraité sans calcination a été tamisé et trois intervalles de diamètre ont été considérés : $d < 250 \mu\text{m}$; $250 < d < 500 \mu\text{m}$ et $d > 500 \mu\text{m}$. Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats obtenus après 24 h (temps jugé suffisant pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint), sont représentés sous forme d'histogramme dans la figure III.12.

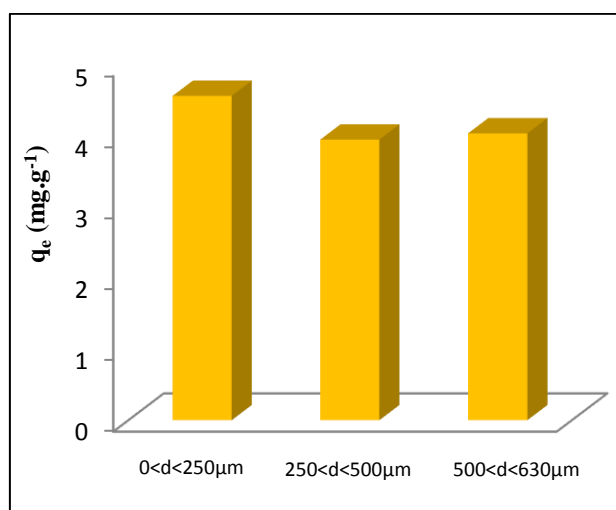


Figure III. 12 : Influence de la taille des particules de PO non calcinée sur la capacité d'adsorption

($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{biosorbant}} = 0,5 \text{ g}$; $\text{pH} = 3$; $v = 175 \text{ tr.min}^{-1}$).

Les résultats ont montré que les particules les plus fines, dont le diamètre est inférieur à $250 \mu\text{m}$, donnent la meilleure capacité d'adsorption. En effet, la capacité d'adsorption obtenue pour les particules de diamètre inférieur à $250 \mu\text{m}$ est supérieure, de 15% par rapport à celle

obtenue lorsque le diamètre $250 < d < 500 \mu\text{m}$. Un diamètre de particules supérieur à $500 \mu\text{m}$, a donné presque la même valeur de capacité d'adsorption que pour les particules de diamètre intermédiaire. Cela peut être interprété par le fait que la taille des particules du biosorbant est directement liée à la surface spécifique de celui-ci, plus fines sont les particules adsorbantes plus grande est la surface spécifique, plus grand est le nombre de sites actifs sur la surface du biosorbant, et donc meilleure est la capacité d'adsorption [98].

III.1.3.2 Influence de la concentration du biosorbant sur la capacité d'adsorption

Dans les mêmes conditions opératoires, nous avons fait varier la masse du biosorbant afin d'évaluer son influence sur la capacité et le rendement d'adsorption. Les masses introduites dans chaque erlenmeyer variaient de 0,2 à 1,4 g. Les résultats sont représentés dans la figure III.13

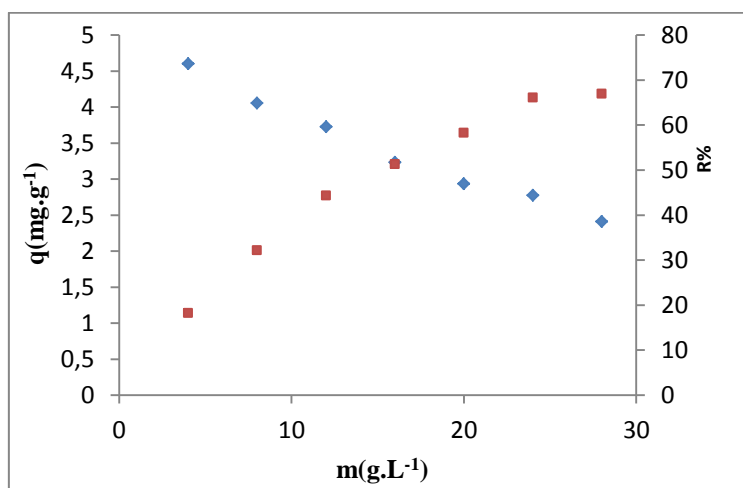


Figure III. 13: Influence de la quantité de PO non calcinée sur la capacité et le rendement d'adsorption.

($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 50 \text{ mL}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $d < 250\mu\text{m}$; $\text{pH} = 3$; $v = 175 \text{ tr.min}^{-1}$).

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption est inversement proportionnelle à la masse du biosorbant considérée, contrairement au rendement d'adsorption qui augmente lorsque la concentration du biosorbant augmente. Néanmoins, beaucoup d'auteurs ont rapporté que la quantité adsorbée ne varie plus au-delà d'une certaine concentration de biosorbant. Cette tendance peut être expliquée par le fait que lorsque la quantité de biosorbant augmente, le nombre de sites d'adsorption augmente aussi, ce qui offre une grande disponibilité des sites actifs aux molécules de phénol et laisse ainsi beaucoup de sites non occupés ce qui diminue la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [99]. De plus,

l'ajout de biosorbant dans la solution engendre un certain encombrement qui peut causer une agglomération des particules adsorbantes, d'où une diminution de la surface et des sites disponibles aux molécules de l'adsorbat et, par conséquent, une diminution de la capacité d'adsorption [96].

III.1.3.3 Cinétique d'adsorption

L'étude de la biosorption du phénol en fonction du temps nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur la rétention du phénol. L'évolution de la quantité adsorbée de phénol à différents intervalles de temps nous renseigne sur la vitesse d'adsorption ainsi que sur le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique entre le phénol en phase liquide et le phénol fixé sur le solide, qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les molécules diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

Le tracé de q_t , qui est la capacité d'adsorption calculée à l'instant t , en fonction du temps est donné dans la figure III.14.

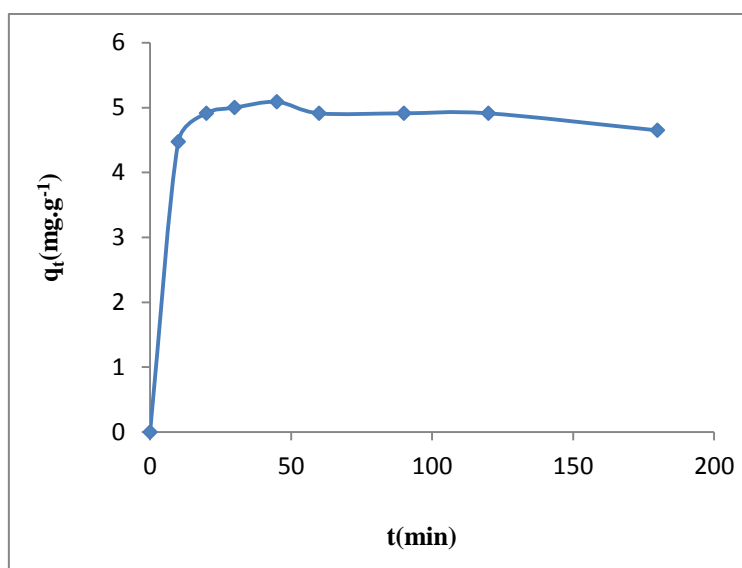


Figure III. 14: Cinétique de biosorption du phénol sur PO non calcinée.

($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 50 \text{ mL}$; $v = 175 \text{ tr.min}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $d < 250\mu\text{m}$; $\text{pH} = 3$; $m_{\text{biosorbant}} = 0,5\text{g}$)

La courbe montre une augmentation rapide de la capacité d'adsorption durant les premières minutes de la cinétique, ceci peut être expliqué par une grande disponibilité des sites actifs à la surface du biosorbant au début de la réaction. Par la suite, les sites d'adsorption deviennent

moins nombreux et moins accessibles ce qui traduit une vitesse d'adsorption beaucoup plus faible. Le palier obtenu après 20 minutes de cinétique, témoigne de l'équilibre d'adsorption atteint une fois la surface du biosorbant saturée.

La modélisation de la cinétique permet de décrire le mécanisme de la biosorption du phénol sur le biosorbant préparé. Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire.

a) Pseudo-premier ordre

La représentation graphique de la forme linéaire du modèle du premier ordre est donnée dans la figure III.15. Elle se fait par le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps.

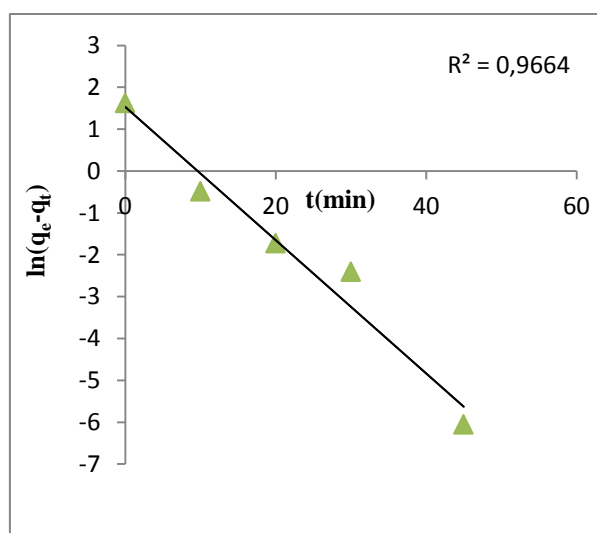


Figure III. 15 : Modèle de pseudo-premier ordre linéarisé de la biosorption du phénol sur PO non calcinée.

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps permet de déterminer les valeurs de q_e et de la constante cinétique k_1 , à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

b) Pseudo-second ordre

La forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre (figure III.16), s'obtient en traçant t/q_t en fonction de t . La pente de la droite et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer la constante cinétique k_2 ainsi que q_e .

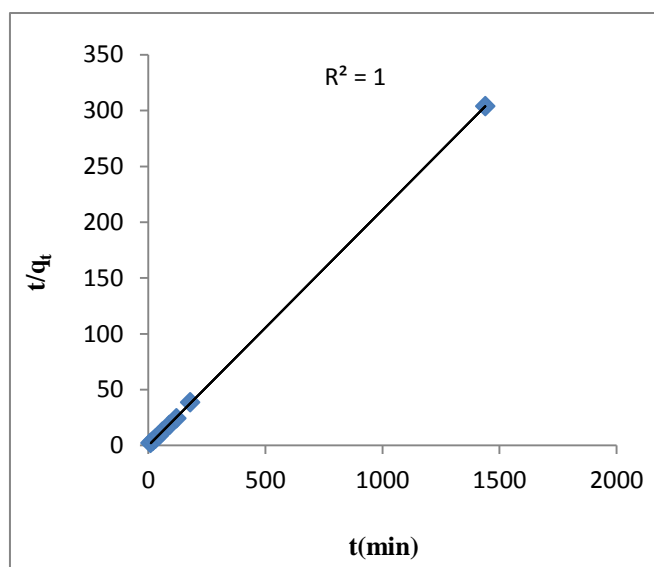


Figure III. 16: Modèle de pseudo-second ordre linéarisé de la biosorption du phénol sur PO non calcinée

c) Diffusion intraparticulaire

Le modèle de la diffusion intraparticulaire renseigne sur la ou les étapes qui contrôlent le mécanisme d'adsorption. Si la représentation de $q_t = f(t^{0.5})$ donne une droite passant par l'origine, dans ce cas la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitante du mécanisme d'adsorption. Dans le cas contraire, deux ou plusieurs étapes contrôlent le processus.

La courbe cinétique obtenue selon le modèle de diffusion intraparticulaire est donnée dans la figure III.17. Cette figure montre la quantité adsorbée q_t en fonction de la racine carrée du temps.

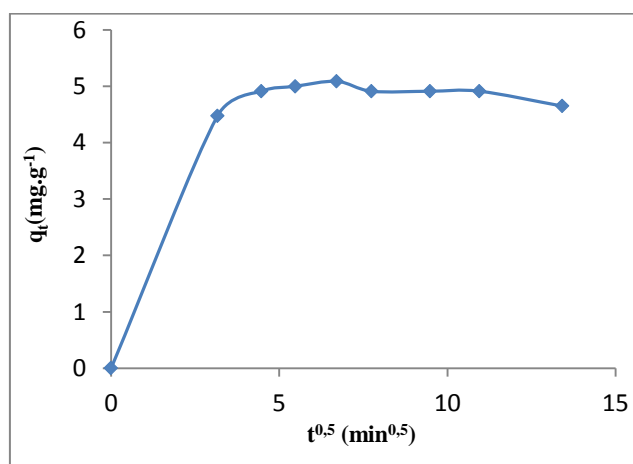


Figure III. 17: Modèle de diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO non calcinée.

Chapitre III : Résultats et discussion

La courbe montre une portion initiale très rapide suivie par une portion linéaire. La portion initiale est attribuée au transfert de masse dans le film liquide, tandis que la portion linéaire à la diffusion intraparticulaire [44].

La représentation de la portion linéaire relative à l'étape de la diffusion intraparticulaire est donnée dans la figure III.18, elle permet de déterminer les paramètres du modèle, à savoir, la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire k_{int} , qui est calculée à partir de la pente, et la constante C, obtenue à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine, cette constante donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite.

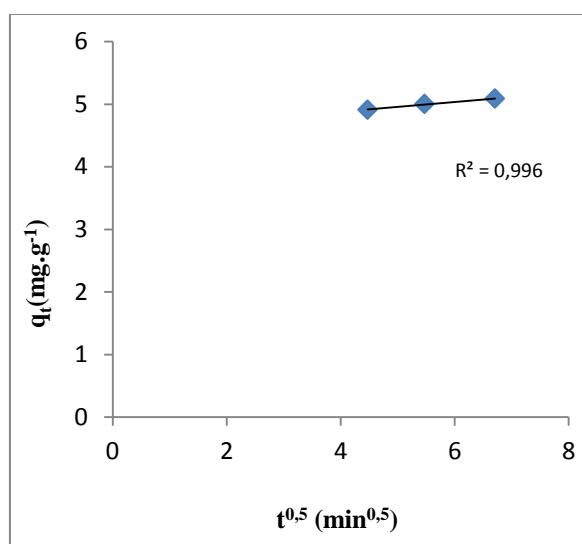


Figure III. 18: tracé de la partie linéaire du modèle de la diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO non calcinée

Le tableau III.8 regroupe les paramètres cinétiques obtenus par les trois modèles appliqués ainsi que le coefficient de régression R^2 .

Les valeurs du coefficient R^2 , pour la régression linéaire du modèle du premier et du second ordre sont : 0,966 et 1 respectivement. Par conséquent, la cinétique de biosorption du phénol par PO prétraitée sans calcination, est mieux décrite par le modèle du second ordre. De plus, la valeur de q_e calculée par le modèle de pseudo-second ordre est proche de la valeur obtenue expérimentalement, donc ce modèle concorde de manière satisfaisante avec les résultats expérimentaux.

Tableau III. 8: Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire du phénol sur PO non calcinée

Modèle cinétique	Paramètres du modèle		q_e (exp) (mg.g ⁻¹)
Pseudo-premier ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,366	4.912
	q_e (mg.g ⁻¹)	3,167	
	R^2	0,966	
Pseudo-second ordre	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	1,113	
	q_e (mg.g ⁻¹)	4,739	
	R^2	1	
Diffusion intraparticulaire	k_{int} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	0,078	
	C (mg.g ⁻¹)	4,565	
	R^2	0,996	

L'application du modèle de la diffusion intraparticulaire indique que l'étape de la diffusion de film (extraparticulaire) peut être considérée comme une étape déterminante tout comme la diffusion intraparticulaire.

III.1.3.4 Isotherme de biosorption du phénol par PO non calcinée

Une isotherme d'adsorption est obtenue en réalisant plusieurs équilibres d'adsorption à différentes concentrations initiales en adsorbant. Le tracé de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre est donné dans la figure III.19 :

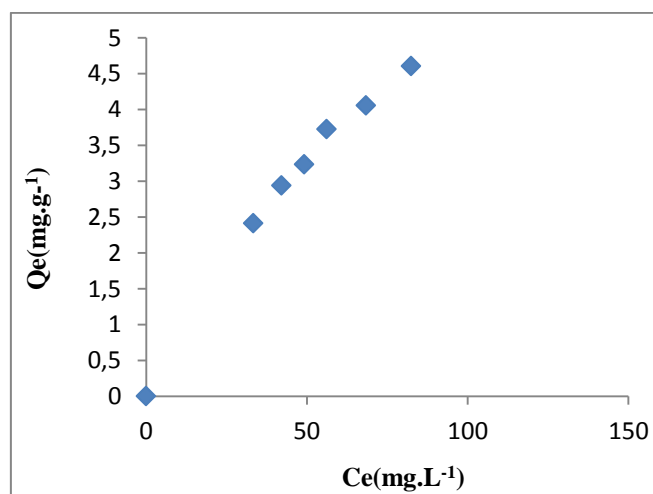


Figure III. 19: Isotherme de biosorption du phénol par PO non calcinée

($V=50$ mL ; $C_0=100$ mg.L⁻¹ ; pH = 3 ; $d < 250\mu\text{m}$; $v= 175$ tr.min⁻¹ ; $T= 20^\circ\text{C}$).

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats obtenus ont été modélisés par les modèles empiriques de Langmuir et de Freundlich. Ces deux modèles constituent un outil largement sollicité pour l'élucidation du mécanisme d'adsorption et la quantification de l'affinité adsorbant/adsorbé. La figure III.20 représente les formes linéaires du modèle de Langmuir et Freundlich.

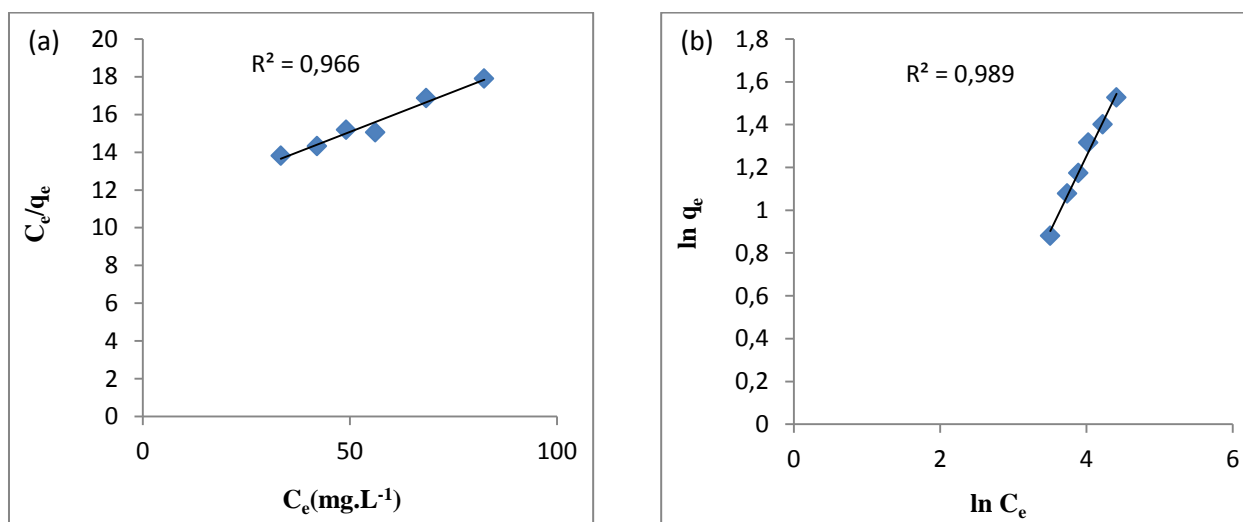


Figure III.20 : Modélisation de l'isotherme de biosorption sur PO non calcinée :
(a) Forme linéaire du modèle de Langmuir ; (b) Forme linéaire du modèle de Freundlich

Le tableau III.9 résume les constantes obtenues par les deux modèles.

Tableau III. 9: Constantes obtenues par les modèles linéarisés de Langmuir et Freundlich appliqués à l'isotherme de biosorption du phénol par PO non calcinée

Modèle	Constante	Valeur
Langmuir	$q_m (\text{mg.g}^{-1})$	11,764
	$K_L (\text{L.mg}^{-1})$	0,0078
	R^2	0,966
Freundlich	$1/n$	0,708
	K_F	0,205
	R^2	0,989

Les résultats montrent que le modèle de Freundlich décrit mieux cet équilibre d'adsorption car son coefficient de détermination est supérieur à celui obtenu par le modèle de Langmuir.

Rappelons que le modèle de Freundlich suppose que l'adsorption se fait en multicouche et que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Ce modèle s'applique bien dans le cas des solides non poreux ou macroporeux, qui est le cas de notre biosorbant puisque la surface BET et le MEB ont montré une surface non poreuse.

Le rapport $1/n$ obtenu est inférieur à 1 mais supérieur à 0,5, signifie que l'adsorption du phénol sur PO non calcinée est modérée.

III.1.4 Biosorption du phénol par PO calcinée

Afin d'améliorer la performance du biosorbant, l'étape de la calcination est ajoutée après le prétraitement chimique du matériau.

III.1.4.1 Influence de la concentration du biosorbant sur la capacité d'adsorption

L'étude de l'influence de la quantité du biosorbant calciné sur la capacité d'adsorption est réalisée en faisant varier la masse de PO calcinée, nous avons considéré des quantités plus faibles par rapport à celles employées précédemment pour PO non calcinée. Les conditions opératoires restent identiques. Les résultats sont représentés dans la figure III.21.

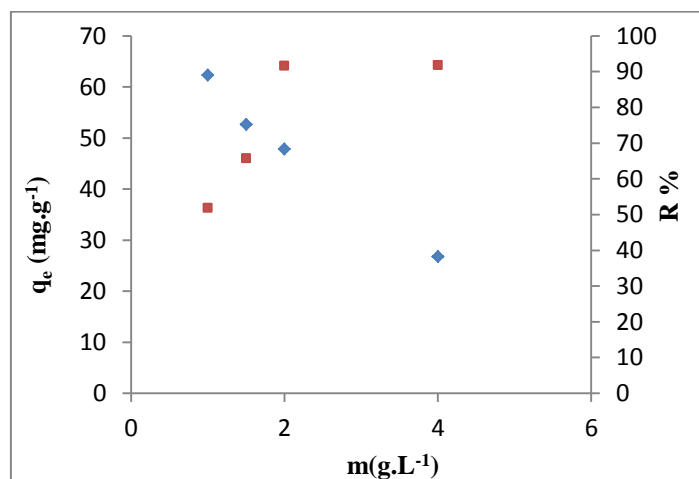


Figure III. 20: Influence de la quantité de PO calcinée sur la capacité et le rendement d'adsorption.

($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 50 \text{ mL}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $d < 250\mu\text{m}$; $\text{pH} = 3$; $v = 175 \text{ tr.min}^{-1}$)

Le tracé de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration du biosorbant montre que ces deux derniers sont inversement proportionnels. Par contre, le rendement d'adsorption

augmente lorsque la quantité de biosorbant augmente. Donc la tendance est la même que pour le biosorbant non calciné, sauf que cette étape de calcination a permis d'augmenter considérablement la capacité d'adsorption tout en diminuant la quantité du biosorbant. En effet, pour une concentration de biosorbant égale à 4 g.L^{-1} , la capacité d'adsorption obtenue pour PO calcinée est de $26,75 \text{ mg.g}^{-1}$ contre $4,6 \text{ mg.g}^{-1}$ obtenue pour PO non calcinée.

III.1.4.2 Cinétique de biosorption du phénol par PO calcinée

Une cinétique d'adsorption a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. Le tracé de q_t en fonction du temps est donné dans la figure III.22 :

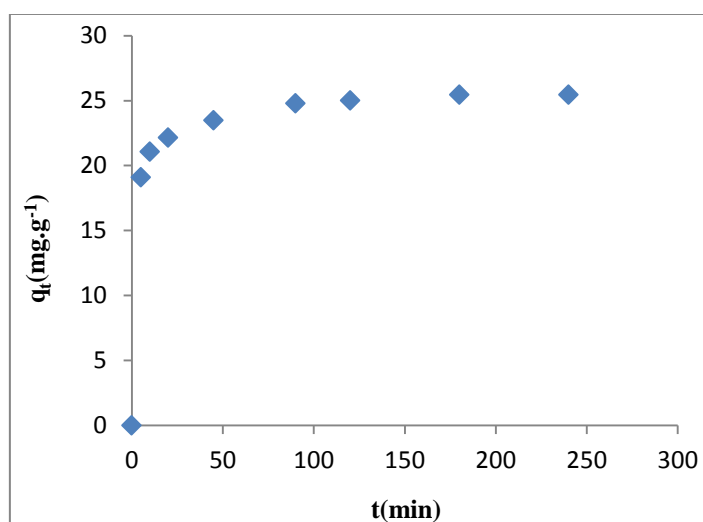


Figure III. 21: Cinétique de biosorption du phénol sur PO calcinée

($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 50 \text{ mL}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $d < 250\mu\text{m}$; $\text{pH} = 3$; $v = 175 \text{ tr.min}^{-1}$; $m_{\text{biosorbant}} = 0,2\text{g}$)

La courbe présente la même allure que celle de la cinétique de biosorption sur PO non calcinée, d'abord une augmentation rapide de la capacité d'adsorption est observée durant les dix premières minutes indiquant une adsorption rapide sur les sites les plus accessibles, suivie d'une faible augmentation de la capacité d'adsorption, durant quelques dizaines de minutes, qui peut être expliquée par le fait que les sites d'adsorption deviennent de moins en moins disponibles. Puis en dernier lieu, un palier est obtenu après 90 minutes de cinétique qui indique la saturation du biosorbant et donc l'équilibre d'adsorption.

Les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et la diffusion intraparticulaire ont été appliqués pour la modélisation de la cinétique.

La figure III.23 représente les formes linéaires des modèles du premier et du second ordre.

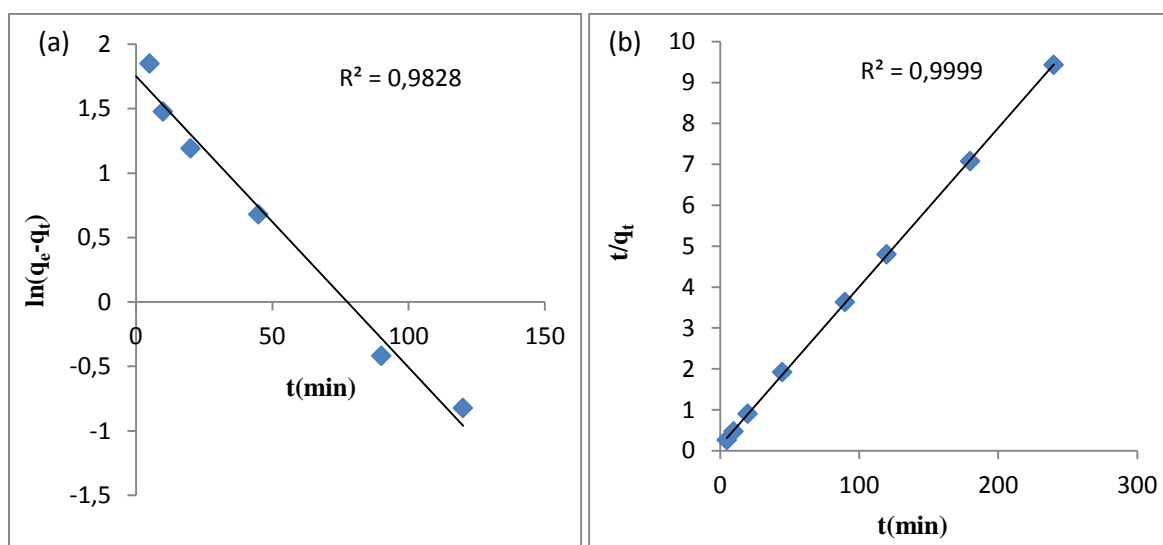


Figure III. 22 : Modèle cinétique de la biosorption du phénol sur PO calcinée : Pseudo-premier ordre ; (b) pseudo-second ordre

Le modèle de la diffusion intraparticulaire est représenté dans la figure III.24.

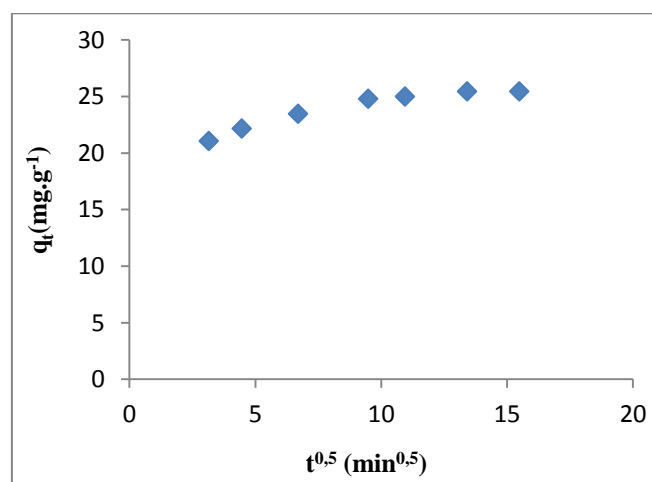


Figure III. 23 : Modèle de diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO calcinée.

La courbe $q_t = f(t^{0,5})$ ne donne pas une droite passant par l'origine, donc la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape qui contrôle le mécanisme de la biosorption du phénol. La représentation de la partie linéaire de la courbe (figure III.25), permet de déterminer les paramètres de la diffusion intraparticulaire et donne à travers la constante C, une idée de l'épaisseur de la couche limite.

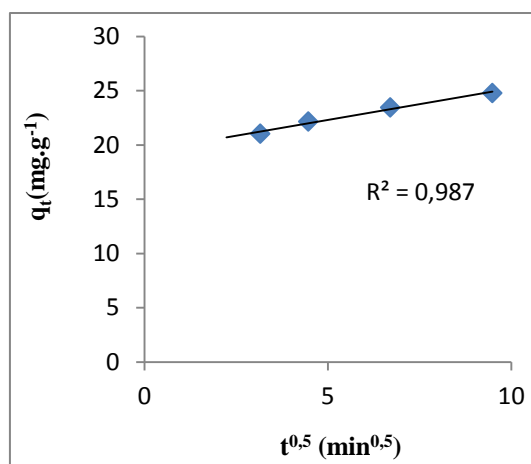


Figure III. 24: tracé de la partie linéaire du modèle de la diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO calcinée

Les constantes cinétiques calculées à partir des modèles appliqués ainsi que les coefficients de détermination sont donnés dans le tableau III.10.

Tableau III. 10: Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire du phénol sur PO calcinée

Modèle cinétique	Paramètres du modèle		$q_e \text{ (exp) (mg.g}^{-1}\text{)}$
Pseudo-premier ordre	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,050	25,438
	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	4,759	
	R^2	0,982	
Pseudo-second ordre	$k_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,012	
	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	26,315	
	R^2	0,999	
Diffusion intraparticulaire	$k_{int} \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-0.5}\text{)}$	0,579	
	$C \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	19,41	
	R^2	0,987	

Le modèle de pseudo-second ordre est le modèle qui décrit le mieux la cinétique de biosorption du phénol sur PO calcinée, puisque son coefficient de détermination est supérieur à celui du modèle de premier ordre. De plus, ce modèle concorde de manière satisfaisante avec les résultats expérimentaux vu que q_e calculée par ce modèle est proche de la valeur obtenue expérimentalement.

III.1.4.3 Isotherme de biosorption du phénol par PO calcinée

Une isotherme de biosorption est obtenue en réalisant plusieurs équilibres d'adsorption à différentes concentrations initiales en phénol.

Le tracé de $q_e = f(C_e)$ est donné dans la figure III.26.

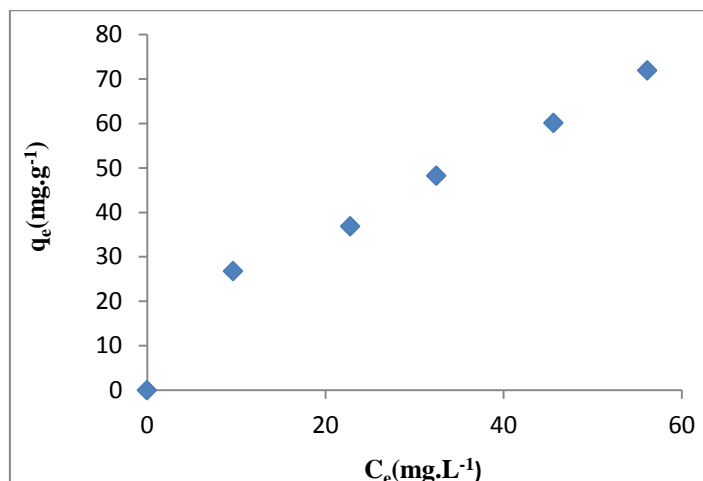
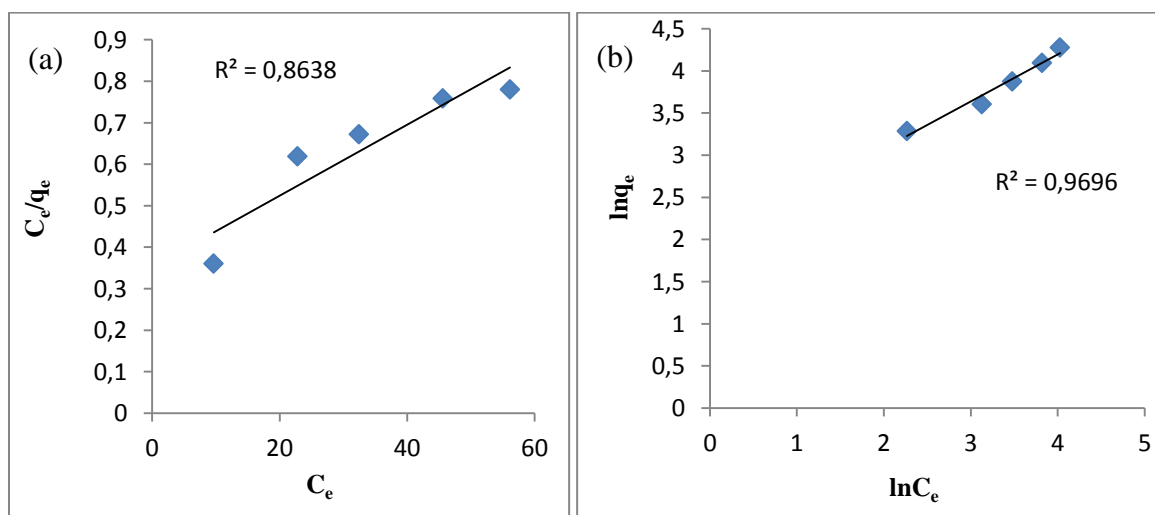


Figure III. 25: Isotherme de biosorption du phénol par PO calcinée

($V=50$ mL ; $m_{\text{biosorbant}}=0,2$ g ; $d < 250\mu\text{m}$; $\text{pH} = 3$; $v = 175$ tr.min⁻¹ ; $T = 20^\circ\text{C}$)

La figure III.27 représente la modélisation de l'isotherme de biosorption par la forme linéarisée du modèle de Langmuir et Freundlich.



**Figure III. 26: Modélisation de l'isotherme de biosorption sur PO calcinée :
Forme linéaire de Langmuir ; (b) Forme linéaire de Freundlich.**

Chapitre III : Résultats et discussion

Les constantes des deux modèles sont résumées dans le tableau III.11.

Tableau III. 11: Constantes obtenues par les modèles linéarisés de Langmuir et Freundlich appliqués à l'isotherme de biosorption du phénol par PO calcinée.

Modèle	Constante	Valeur
Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹)	125
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,0226
	R^2	0,863
Freundlich	1/n	0,557
	K_f	7,1135
	R^2	0,969

Le coefficient de détermination du modèle de Freundlich est bien supérieur à celui du modèle de Langmuir, Donc le modèle de Freundlich est plus représentatif de l'isotherme de biosorption du phénol par PO calcinée.

La valeur numérique de $1/n = 0,557$ indique que l'adsorption est favorable.

Afin de comparer la capacité d'adsorption du phénol par PO calcinée avec d'autres biomatériaux ayant fait l'objet de travaux antérieurs concernant la biosorption du phénol, le tableau III.12 donne la capacité d'adsorption obtenue pour certains biosorbants dans des conditions bien déterminées. Ces valeurs ont été rapportées par Aravindhana et al. [16].

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III. 12: Capacité d'adsorption q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de quelques biomatériaux pour la biosorption du phénol

biomatériau	q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Conditions opératoires		
		C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$m_{\text{adsorbant}}$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH
Charbon actif à base de sciure de bois	2,28	100	2	3,5
Charbon à partir d'écorce de riz	22	300	15	2,7
Bagasse de cendres volantes	12-13	150	10	6,5
Boues d'épuration Séchées	16	125	5	6,5
Boue rouge neutralisée	5,13	25	1	6,0
Attapulгите modifiée	1,4	50	10	-
Pulpe d'olive	4-5	500	10	9,0
PO calcinée (présente étude)	25	100	4	3

Vu que les capacités d'adsorption des différents biosorbants mentionnés dans le tableau III.12 ont été déterminées dans des conditions différentes, il ne serait pas judicieux de les comparer, mais ils peuvent donner une idée de la performance des différents matériaux et permettent de situer notre biosorbant calciné par rapports aux autres biosorbants. Ainsi, la capacité d'adsorption du phénol par PO calcinée $q_e = 25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, obtenue dans les conditions citées précédemment, peut être jugée satisfaisante.

II.1.4.4 Biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée dans des billes d'alginate de calcium.

Dans le but de pallier au problème de dispersion du biosorbant, le biosorbant calciné est immobilisé dans des billes d'alginate de calcium par la technique d'inclusion.

Dans cette partie, la quantité du biosorbant immobilisée a été diminuée pour ne pas augmenter la viscosité du gel d'alginate, ce qui rendrait l'écoulement à travers l'orifice d'extrusion difficile. Aussi, il est à prendre en considération le rapport $R = V_{\text{billes}}/V_{\text{solution}}$, dans tous les essais d'adsorption réalisés dans cette partie.

III.1.4.4.1 Cinétique de biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée

Une cinétique de biosorption est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, exception faite pour la masse du biosorbant.

La courbe est tracée dans le graphe de la figure III.27:

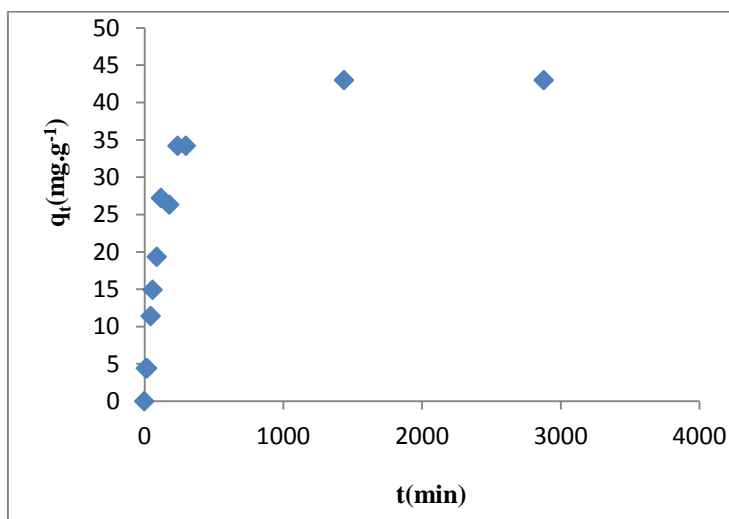


Figure III. 27: Cinétique de biosorption du phénol par les billes de PO calcinée

($V=50$ mL ; $m_{\text{biosorbant}}= 0,05$ g ; $d < 250\mu\text{m}$; $\text{pH} = 3$; $R=1/10$; $T= 20^\circ\text{C}$; $v= 175$ tr.min⁻¹)

La courbe présente une allure semblable à celle obtenue pour la cinétique de biosorption sur le même biosorbant non immobilisé. La différence réside dans la vitesse de réaction et dans le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption. Ce dernier est obtenu bien après 240 minutes. Cette différence peut être expliquée par l'étape de la diffusion du soluté à travers l'alginate de calcium avant d'atteindre la particule adsorbante. En effet, Ali O. (2016) a étudié la biodégradation du phénol par *P. aeruginosa* immobilisés dans l'alginate de calcium et a montré que le coefficient de diffusion du phénol dans la matrice d'alginate est beaucoup plus faible que celui dans l'eau ($0,10 \cdot 10^{-6}$ cm².s⁻¹ contre $6,46 \cdot 10^{-6}$ cm².s⁻¹) [100]. Donc la matrice d'alginate de calcium présente une certaine résistance à la diffusion du phénol. Khoo

Chapitre III : Résultats et discussion

K.-M. et Ting Y.-P. (2001), ont rapporté ce même constat lorsqu'ils ont étudié la biosorption de l'or sur une biomasse fongique immobilisée dans l'alginate de calcium, où ils ont enregistré un temps d'équilibre égale à 76 h pour la biomasse libre (non immobilisée) contre 372 h pour la biomasse immobilisée [101].

Une fois de plus, les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et la diffusion intraparticulaire ont été appliqués pour la modélisation de la cinétique.

Les formes linéarisées des modèles du premier et du second ordre sont représentées dans la figure III.28.

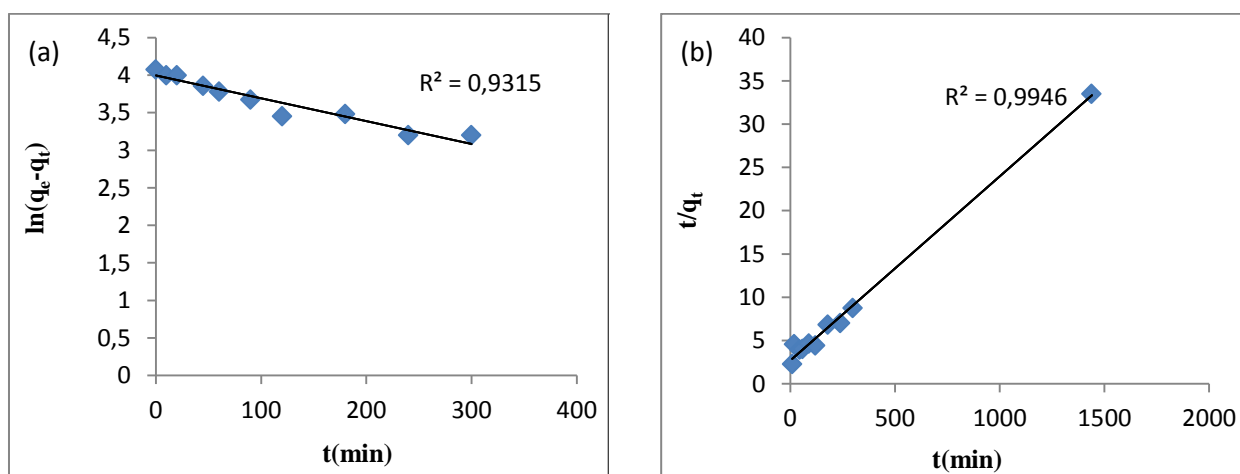


Figure III. 28: Modèles linéarisés de la cinétique de biosorption du phénol sur PO calcinée immobilisée : (a) pseudo-premier ordre ; (b) pseudo-second ordre

Le modèle de la diffusion intraparticulaire est donné dans la figure III.29.

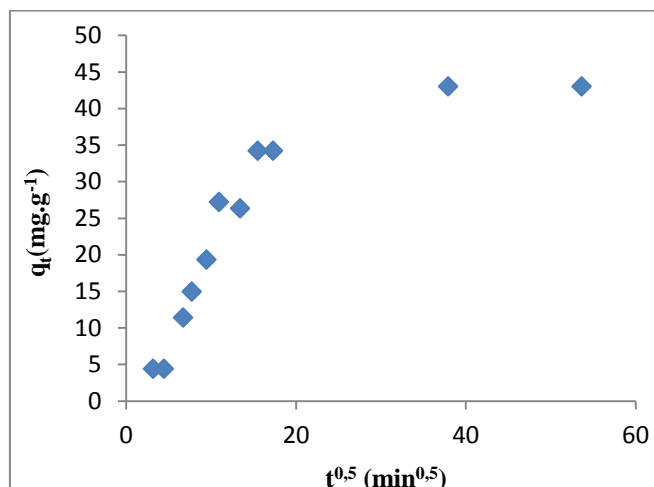


Figure III. 29: Modèle de diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO calcinée immobilisée.

Chapitre III : Résultats et discussion

La représentation de la fonction $q_t = f(t^{0,5})$ ne donne pas une droite passant par l'origine, dans ce cas là, l'étape de la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape qui contrôle le mécanisme de la biosorption du phénol. Les paramètres de la diffusion intraparticulaire sont déterminés à partir de la droite représentant la partie linéaire de la courbe, qui est donnée dans la figure III.30.

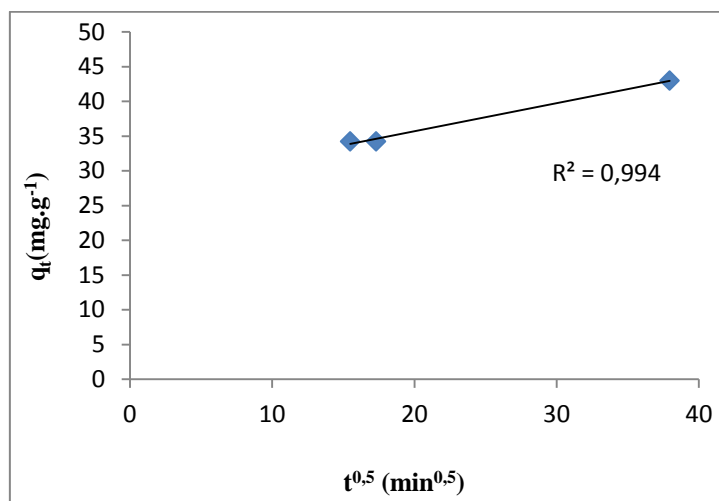


Figure III. 30: tracé de la partie linéaire du modèle de la diffusion intraparticulaire de la biosorption du phénol sur PO calcinée immobilisée

Les paramètres cinétiques calculés à partir des modèles appliqués ainsi que les coefficients de détermination sont regroupés dans le tableau III.13.

Tableau III. 13: Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire du phénol sur PO calcinée immobilisée

Modèle cinétique	Paramètres du modèle		$q_e \text{ (exp) (mg.g}^{-1}\text{)}$
Pseudo-premier ordre	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,007	42.982
	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	10,859	
	R^2	0,931	
Pseudo-second ordre	$k_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	1,653	
	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	47,619	
	R^2	0,994	
Diffusion intraparticulaire	$k_{int} \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-0,5}\text{)}$	0,405	
	$C \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	27,58	
	R^2	0,994	

Chapitre III : Résultats et discussion

Le modèle de pseudo-second ordre semble, une fois de plus, mieux décrire la cinétique de biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée, puisque son coefficient de détermination est supérieur à celui du modèle de pseudo-premier ordre. La valeur de la capacité d'adsorption q_e , estimée par le modèle étant proche de la valeur obtenue expérimentalement indique une bonne concordance du modèle avec les données expérimentales.

III.1.4.4.2 Isotherme de biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée

Plusieurs équilibres d'adsorption sont réalisés à différentes concentrations initiales en phénol. L'isotherme de biosorption obtenue est représentée dans la figure III.31.

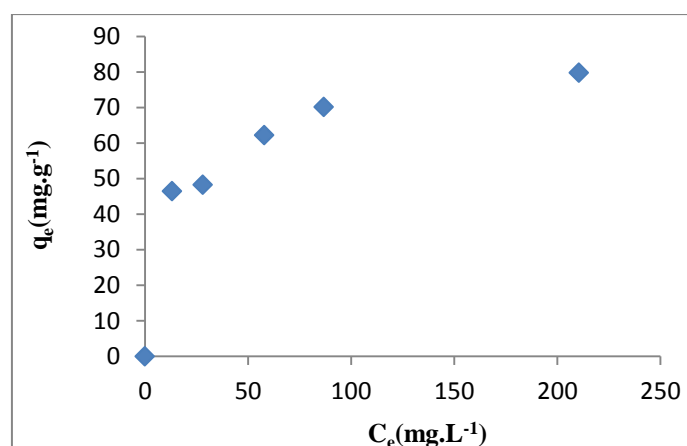


Figure III. 31: Isotherme de biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée

($V=50$ mL ; $m_{\text{biosorbant}}=0,05$ g ; $d < 250\mu\text{m}$; $\text{pH} = 3$; $R=1/10$; $T= 20^\circ\text{C}$; $v=175$ tr/min)

La modélisation de l'isotherme obtenue par le modèle de Langmuir et de Freundlich sous leur forme linéaire nous donne les graphes donnés dans la figure III.32.

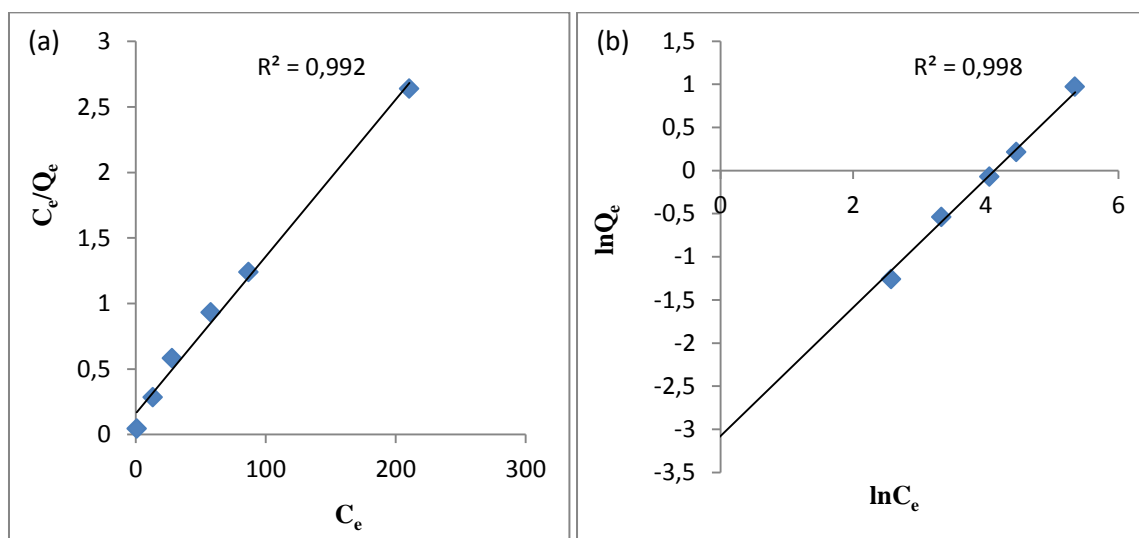


Figure III. 32: Modélisation de l'isotherme de biosorption du phénol sur PO calcinée immobilisée : (a) Forme linéaire de Langmuir ; (b) Forme linéaire de Freundlich

Chapitre III : Résultats et discussion

Le tableau III.14 résume les constantes obtenues pour les deux modèles précédents.

Tableau III. 14: Constantes obtenues par les modèles linéarisés de Langmuir et Freundlich appliqués à l'isotherme de biosorption du phénol sur PO calcinée immobilisée.

Modèle	Constante	Valeur
Langmuir	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	83,333
	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0,0764
	R^2	0,992
Freundlich	$1/n$	0,745
	K_f	0,0459
	R^2	0,998

Les résultats montrent que le modèle de Freundlich décrit mieux l'isotherme de biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée, car son coefficient de détermination est supérieur à celui du modèle de Langmuir.

Le rapport $1/n$ obtenu étant compris entre 0,5 et 1, signifie que l'adsorption du phénol sur PO calcinée immobilisée est modérée.

III.1.4.4.3 Etude de l'influence de quelques conditions opératoires sur la capacité d'adsorption du phénol sur PO calcinée immobilisée

Nous avons voulu étudier l'influence de trois facteurs sur la réponse, capacité d'adsorption du phénol sur PO calcinée immobilisée, à savoir la concentration initiale de phénol, la concentration du biosorbant et le rapport R ($V_{\text{billes}}/V_{\text{sol}}$). Nous avons procédé par la méthode des plans d'expériences afin d'évaluer l'effet des facteurs sur la capacité d'adsorption, leurs éventuelles interactions et de modéliser la réponse dans le but d'une optimisation. Le plan adopté est le plan composite centré que nous désignerons par PCC2.

Le tableau III.15 donne les niveaux bas et haut pour les trois facteurs.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III. 15: Facteurs et domaine d'étude considérés pour le PCC2

Niveau	$X_1 : C_0 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$X_2 : m_{\text{biosorbant}} \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	$X_3 : R$
-1	100	1	1/10
+1	500	2	2/10

Pour trois facteurs, le nombre d'essais à réaliser pour un PCC est de 17 en comptant les 3 essais au centre du domaine d'étude.

La matrice d'expérience donnant les niveaux des facteurs ainsi que la réponse Y obtenue pour chacun des essais du plan est donnée dans le tableau III.16

Tableau III. 16: Matrice d'expérience pour le PCC2

Essai	X_1	X_2	X_3	Y
1	-1	-1	-1	50,88
2	+1	-1	-1	87,72
3	-1	+1	-1	37,72
4	+1	+1	-1	63,16
5	-1	-1	+1	56,14
6	+1	-1	+1	125,44
7	-1	+1	+1	42,11
8	+1	+1	+1	60,09
9	-1	0	0	42,69
10	+1	0	0	91,23
11	0	-1	0	105,26
12	0	+1	0	77,19
13	0	0	-1	61,40
14	0	0	+1	73,10
15	0	0	0	80,70
16	0	0	0	84,80
17	0	0	0	82,46

Chapitre III : Résultats et discussion

Le logiciel JMP, après introduction des résultats expérimentaux, calcule les différents coefficients du modèle mathématique et effectue des tests statistiques qui permettent d'identifier les coefficients significatifs et de valider le modèle obtenu.

a) *Modèle mathématique :*

Le modèle mathématique est un modèle polynomial d'ordre 2 dont les coefficients sont calculés et donnés dans un tableau (tableau III.17).

La formule développée du modèle postulé pour les trois facteurs considérés est donnée en unités codées dans l'équation III.5.

$$Y = 81,613 + 19,810X_1 - 14,517X_2 + 5,733 X_3 - 7,840 X_1X_2 + 3,125X_1X_3 - 5,207X_2X_3 - 13,872X_1^2 + 10,392X_2^2 - 12,920X_3^2 - 4,990 X_1X_2X_3 \quad (\text{III.5})$$

Ce modèle prend en compte les effets linéaires, les effets quadratiques ainsi que les interactions d'ordre 2 et d'ordre 3 entre les trois facteurs considérés.

Le coefficient de détermination R^2 et le coefficient de détermination ajusté R_a^2 sont très proches de 1 (0,992 et 0,977, respectivement), nous pouvons déduire que le modèle mathématique est satisfaisant du point de vue ajustement et prédiction.

b) *Analyse statistique :*

Une analyse statistique des coefficients ainsi qu'une analyse globale du modèle sont effectuées afin de juger de la qualité du modèle mathématique obtenu.

- Analyse statistique des coefficients du modèle : test de Student

Le tableau III.17 donne les estimations des coefficients du modèle obtenu, un astérisque est placé à côté des coefficients significatifs qui répondent à des tests significatifs.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III. 17: Estimation des coefficients et test statistique du PCC2

Terme	Estimation	Erreur standard	t _{obs}	p-value
constante	81,613023	1,680903	48,55	<,0001*
a ₁	19,81	1,161865	17,05	<,0001*
a ₂	-14,517	1,161865	-12,49	<,0001*
a ₃	5,7325581	1,276146	4,49	0,0064*
a ₁₂	-7,84	1,299004	-6,04	0,0018*
a ₁₃	3,125	1,299004	2,41	0,0612
a ₂₃	-5,2075	1,299004	-4,01	0,0102*
a ₁₁	-13,872279	2,474222	-5,61	0,0025*
a ₂₂	10,392209	2,474222	4,20	0,0085*
a ₃₃	-12,92	2,755604	-4,69	0,0054*
a ₁₂₃	-4,99	1,299004	-3,84	0,0121*

Pour un risque $\alpha = 5\%$ et $N-p = 6$ degrés de liberté, la valeur critique de Student est $t_{(0,05/2; 6)} = 2,447$.

Ainsi un effet est significatif au risque de 5% si son t_{obs} (en valeur absolue) est supérieur à la valeur 2,447, ou bien si la valeur p-value est inférieure à 0,05.

D'après les résultats obtenus dans le tableau précédent, tous les coefficients sont significatifs mis à part le coefficient a_{13} , donc l'interaction entre les facteurs concentration de phénol et rapport $R = V_{billes}/V_{solution}$ est négligeable.

Au final, le modèle mathématique considérera tous les effets linéaires et quadratiques ainsi que toutes les interactions, sauf l'interaction entre les facteurs X_1 et X_3 . Le modèle est exprimé dans l'équation III.6.

$$Y = 81,613 + 19,810X_1 - 14,517X_2 + 5,733 X_3 - 7,840 X_1X_2 - 5,207X_2X_3 - 13,872X_1^2 + 10,392X_2^2 - 12,920X_3^2 - 4,990 X_1X_2X_3 \quad (\text{III.6})$$

- Analyse globale du modèle : analyse de la variance

Les résultats de l'analyse de la variance obtenus par le logiciel sont regroupés dans le tableau III.18.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III. 18 : Analyse de la variance par JMP pour le PCC2

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F _{obs}	p-value
Modèle	10	8844,3418	884,434	65,5171	0,0001*
Erreur	5	67,4965	13,499		
Total	15	8911,8382			

La valeur calculée, $F_{obs} = 65,517$, est à comparer avec la valeur $F_{critique}$, déduite de la table de Fisher-Snedecor, qui donne pour un risque $\alpha = 5\%$ fixé à (10,5) degrés de liberté, une valeur $F_{(10,5,0,05)} = 4,735$.

F_{obs} est supérieure à $F_{critique}$, donc les variations de la réponse sont dues aux variations des facteurs. Par conséquent, le modèle peut être jugé satisfaisant.

c) Analyse graphique :

La présentation des résultats sous forme graphique permet une meilleure visualisation et interprétation des résultats obtenus par le PCC2.

- Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues :

Le tracé des valeurs mesurées (observées) en fonction des valeurs calculées, présenté dans la figure III.33, permet d'examiner la qualité du modèle empirique.

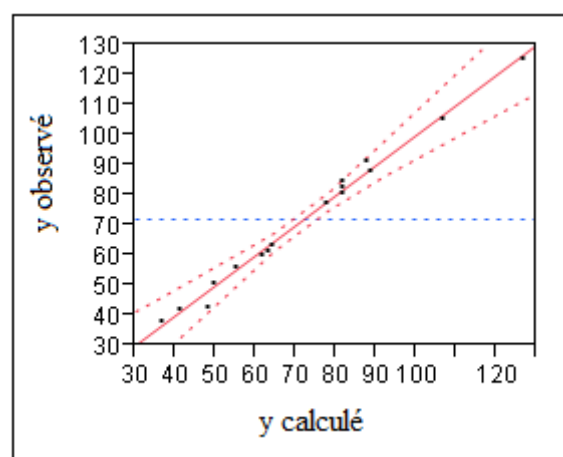


Figure III. 33: Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour le PCC2

Chapitre III : Résultats et discussion

La figure ci-dessus montre que tous les points sont presque alignés sur la première bissectrice et sont tous situés à l'intérieur de l'intervalle de confiance. Donc les valeurs calculées par le modèle sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement. Par conséquent, la qualité descriptive du modèle est jugée satisfaisante.

- Graphiques de la surface de réponse :

Pour un PCC à 3 facteurs, il est tracé trois graphes de surface de réponses, chacun des graphes représente la variation de la réponse en fonction de deux paramètres, le troisième étant fixé à sa valeur au centre du domaine d'étude.

Les graphes des surfaces de réponses sont présentés dans la figure III.34, ces graphes représentent l'évolution de la réponse capacité d'adsorption, en fonction de deux facteurs. Chaque graphe de cette figure permet de visualiser l'effet des facteurs ainsi que les différentes interactions.

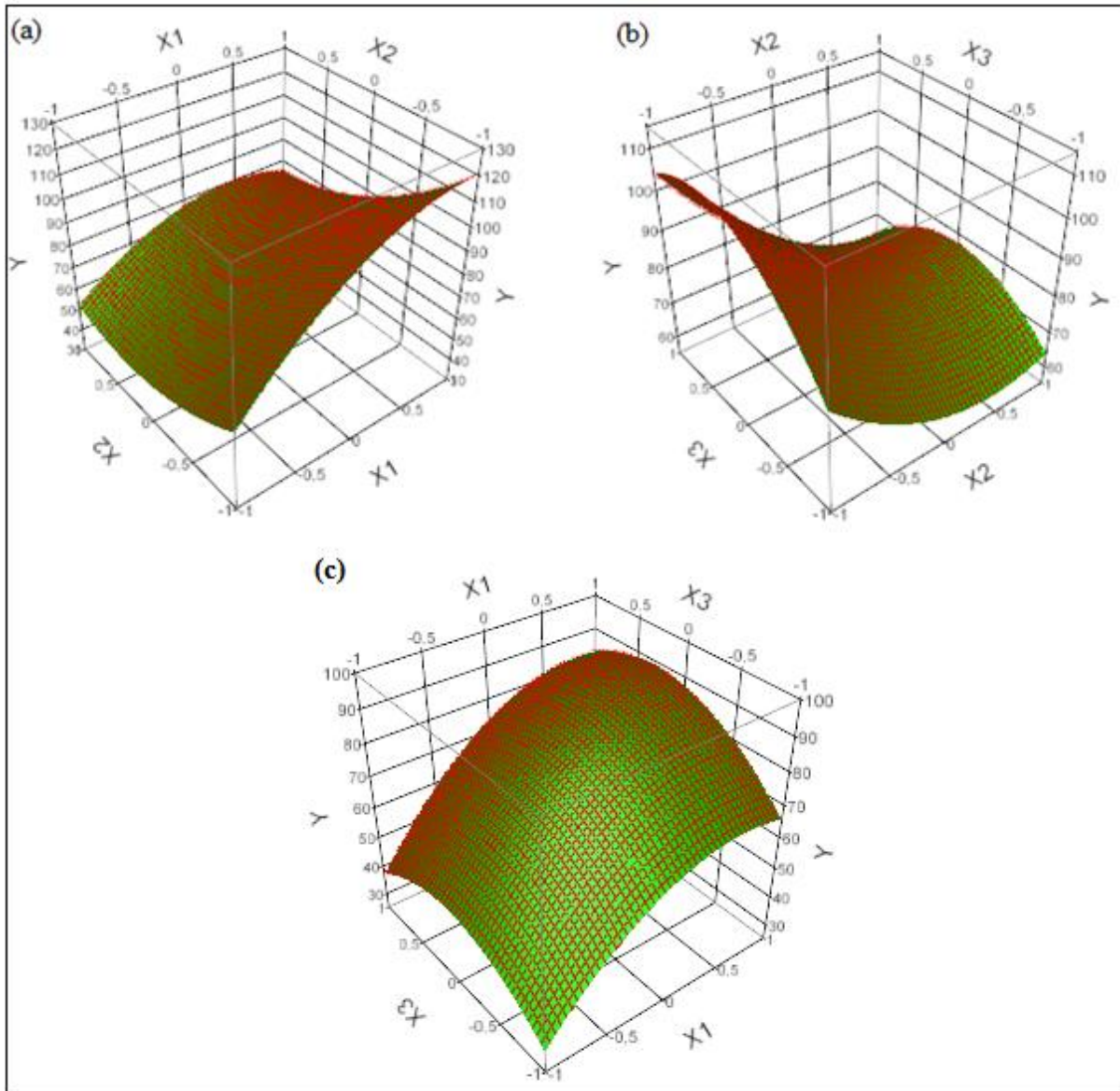


Figure III. 34: Surfaces de réponses pour le PCC2, variation de Y en fonction de : (a) concentration de phénol et masse du biosorbant ; (b) masse du biosorbant et R ; (c) concentration de phénol et rapport R.

L'effet de la concentration initiale de phénol (X_1), de la masse du biosorbant immobilisée (X_2) et leur interaction (X_1X_2) sur la capacité d'adsorption (Y) est montré dans la figure III.34 (a). L'effet positif de la concentration de phénol est bien visualisé puisque la réponse Y augmente lorsque ce facteur augmente, cette augmentation est constatée quel que soit le niveau pris pour le facteur X_2 . Cette figure illustre aussi l'effet négatif de la masse de biosorbant, vu que la réponse Y diminue lorsque ce facteur X_2 augmente. A noter que l'effet de la concentration initiale de phénol est plus marqué lorsque la masse de biosorbant est minimale, ce qui traduit la présence d'interaction entre ces deux facteurs.

La figure III.34 (b) représente la variation de la réponse en fonction de la masse de biosorbant et le rapport R. Cette figure confirme l'effet négatif du facteur X_2 , puisqu'une augmentation de la masse de biosorbant entraîne une diminution de la réponse, quel que soit le niveau pris pour le facteur X_3 . Ce dernier, présente un effet positif sur la réponse Y, cet effet est plus important lorsque le facteur X_2 se trouve au niveau haut, c'est ce qui définit l'interaction entre les facteurs masse de biosorbant et rapport R (X_2X_3). L'effet positif du rapport R peut être expliqué par le fait qu'en augmentant ce rapport, l'agrégation et l'encombrement des particules diminuent, vu que le volume de la solution d'alginate utilisé dans la réalisation des billes est plus important, donc il y aura moins de quantité de biosorbant au sein d'une bille que lorsque le rapport R est plus faible. Une diminution de l'encombrement s'accompagne d'une plus grande disponibilité de la surface spécifique et d'une meilleure accessibilité aux sites d'adsorption.

La figure III.34 (c) représente la variation de la réponse en fonction de la concentration de phénol et du rapport R. Les effets positifs de ces deux facteurs sont vérifiés une fois de plus, sauf qu'il n'y a pas de différence constatée, dans la variation de la réponse entre les niveaux bas et haut d'un facteur donné. Ceci témoigne de l'absence d'interaction entre les facteurs concentration de phénol et rapport R (X_1X_3).

- Diagramme des profils d'interaction

Le diagramme des interactions présenté dans la figure III.35 illustre d'une manière claire, les différentes interactions entre les facteurs considérés.

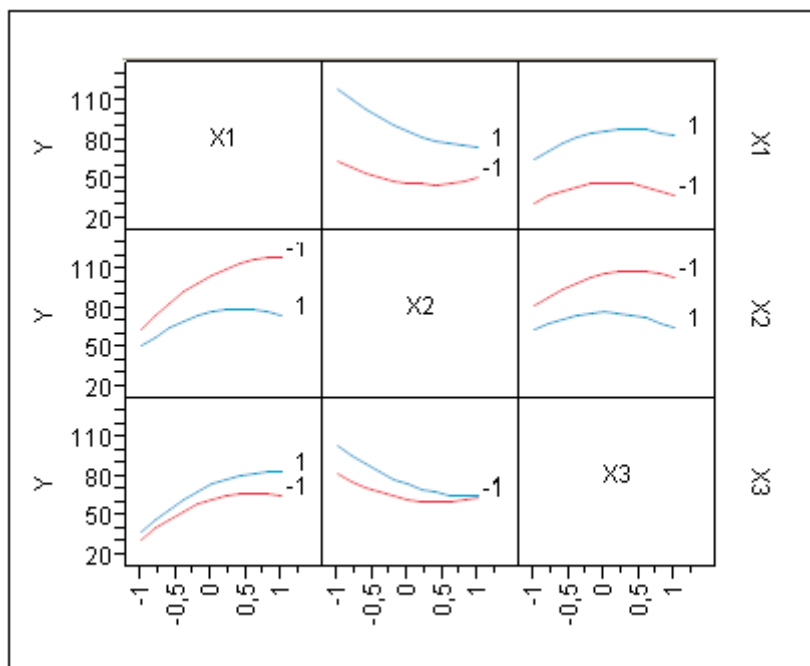


Figure III. 35: Diagramme des profils d'interaction pour le PCC2.

Dans ce diagramme, l'effet de chaque facteur est représenté pour les niveaux haut et bas d'un autre facteur. Ainsi, nous obtenons six paires de courbes donc six profils d'interaction, deux profils par interaction.

A titre d'exemple, pour l'interaction X_1X_2 , le premier profil concerne la variation de la réponse en fonction de X_1 et donne deux courbes : une courbe rouge qui représente la variation de la réponse lorsque le facteur X_2 est considéré dans son niveau bas (-1), et une courbe bleue représentant la variation de la réponse lorsque le facteur X_2 est pris dans son niveau haut (+1). Le second profil, est relatif à la variation de la réponse en fonction de X_2 , qui donne aussi deux courbes : celle qui représente la variation de la réponse lorsque le facteur X_1 est fixé au niveau bas (courbe rouge), et celle qui représente la variation de la réponse lorsque X_1 est au niveau haut (courbe bleue).

Les deux profils d'interaction des facteurs X_1 et X_2 donnent des courbes qui ne sont pas parallèles (de courbures différentes), cela confirme la présence d'interaction entre les facteurs concentration de phénol et masse de biosorbant. La même observation est faite pour les deux profils d'interaction relatifs aux facteurs X_2 et X_3 qui confirme la présence d'interaction entre ces deux facteurs. Par contre, les deux profils d'interaction obtenus pour les facteurs X_1 et X_3

indiquent une absence d'interaction. En effet, un premier profil présente deux courbes qui se superposent presque, tandis que le second donne deux courbes parallèles.

d) Optimisation

Le profileur de prévision représenté dans la figure III.36 permet de déterminer les conditions opératoires optimales donnant la meilleure capacité d'adsorption. Une valeur de désirabilité proche de 1 correspond à la valeur maximale de la réponse.

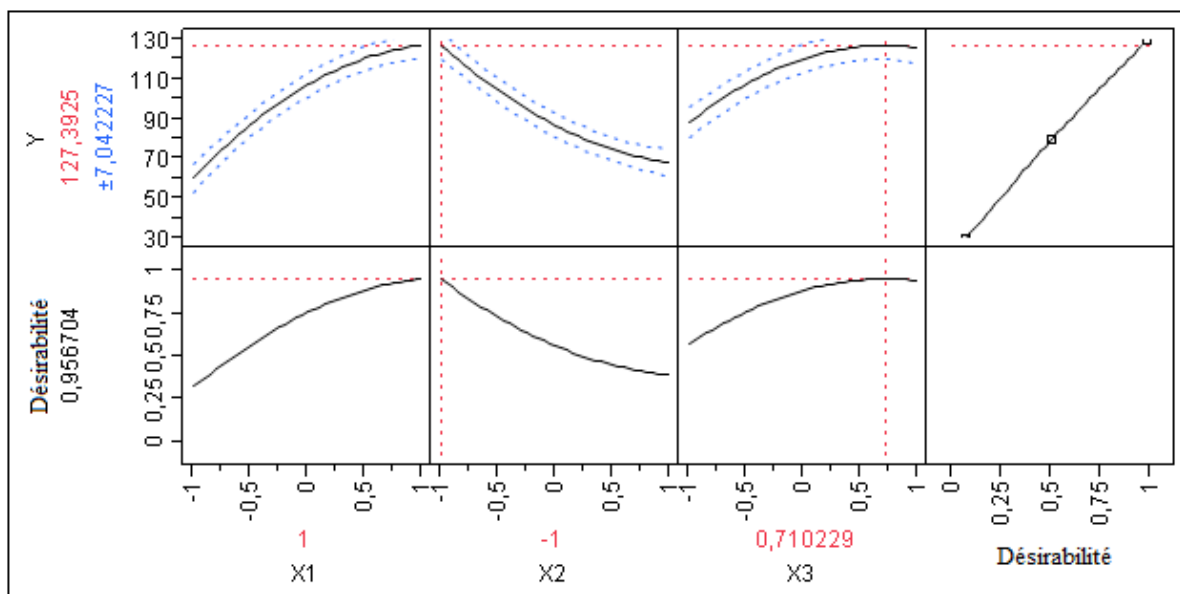


Figure III. 36: Profileur de prévision pour le PCC2

Selon le profileur de prévision obtenu, les conditions opératoires qui donnent la meilleure capacité d'adsorption, avoisinant les 128 mg.g^{-1} sont :

$X_1 = 1$ en valeur codée, soit une concentration en phénol de 500 mg.L^{-1} .

$X_2 = -1$ en valeur codée, ce qui correspond à une concentration de biosorbant de 1 g.L^{-1} .

$X_3 = 0.71$ en valeur codée, soit un rapport $V_{\text{billes}}/V_{\text{solution}}$ de 1,855/10.

III.3.3.4 Etude thermodynamique de la biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée

L'étude thermodynamique pour un procédé d'adsorption est importante, elle permet de conclure si la biosorption est spontanée ou non, et si elle est exothermique ou endothermique.

Chapitre III : Résultats et discussion

Plusieurs équilibres d'adsorption ont été réalisés à différentes températures, les résultats obtenus permettent de calculer quelques paramètres thermodynamiques comme l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°).

L'énergie libre est donnée par les relations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{III.7})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{III.8})$$

K_d est le coefficient de distribution égale à q_e/C_e (L.g^{-1}), R est la constante des gaz parfaits, $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et T est la température absolue en Kelvin. ΔS° et ΔH° sont obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\Delta G^\circ = f(T)$, respectivement. La droite est donnée dans la figure III.37.

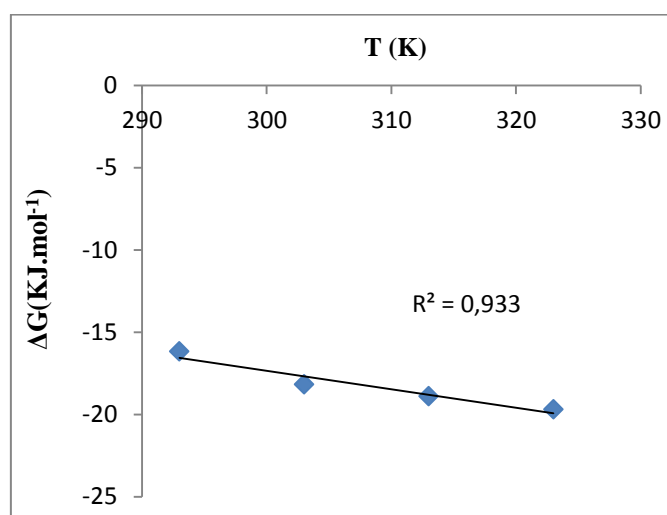


Figure III. 37: Variation de ΔG° en fonction de la température

Les valeurs de ΔG° obtenues pour les isothermes réalisées aux températures : 20, 30, 40 et 50°C, ainsi que les valeurs de ΔH° et ΔS° , sont données dans le tableau III.19 :

Tableau III. 19: Paramètres thermodynamiques relatifs à la biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée

T(K)	293	303	313	323
$\Delta G^\circ(\text{KJ.mol}^{-1})$	-16,182	-18,176	-18,908	-19,694
$\Delta H^\circ(\text{KJ.mol}^{-1})$			16,46	
$\Delta S^\circ(\text{KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$			0,112	

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent la nature spontanée de la biosorption du phénol sur le biosorbant utilisée. Le ΔH° est positif, ce qui implique que la biosorption est endothermique et l'ordre de grandeur de ΔH° indique qu'il s'agit d'une physisorption. Quant à la valeur positive de ΔS° , elle suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-soluté durant l'opération de biosorption.

III.2. Elimination du phénol par le couplage adsorption-biodégradation

Dans cette seconde partie, la biosorption du phénol est abordée autrement, il s'agit d'un couplage du procédé d'adsorption sur charbon actif et celui de la biodégradation microbienne.

Ce couplage est réalisé par immobilisation du charbon actif en poudre (CAP) et des cellules bactériennes de *Pseudomonas aeruginosa* dans des billes d'alginate de calcium. Ce procédé hybride permet de réunir les avantages de l'adsorption et de la biodégradation, à savoir une diminution rapide de la concentration du phénol dans la solution grâce à l'adsorption, et une dégradation totale du phénol par l'action des bactéries.

III.2.1 Cinétique d'élimination du phénol par les billes d'alginate de calcium-charbon actif-bactéries (ACCAB)

Une étude de la variation de la concentration du phénol en fonction du temps est réalisée. La cinétique obtenue est représentée dans la figure III.38.

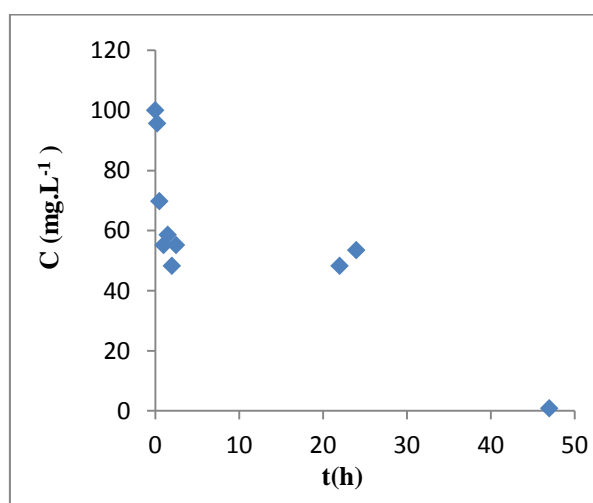


Figure III. 38: Cinétique d'élimination du phénol par les billes ACCAB

($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 1 \text{ L}$; $m_{CA} = 1 \text{ g}$; $T = 37^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$; $v = 600 \text{ tr.min}^{-1}$)

Chapitre III : Résultats et discussion

La figure ci-dessus montre l'existence de trois zones bien distinctes : d'abord, il y a une diminution rapide de la concentration résiduelle en phénol, jusqu'à 50% de la concentration initiale, observée durant la première heure de la cinétique, suivie d'une stabilisation de la concentration qui s'étale sur quelques dizaines d'heures. Puis, à nouveau, une diminution de la concentration du phénol est constatée jusqu'à son élimination de la solution.

La diminution rapide de la concentration est probablement due à l'adsorption sur le CAP. Le palier obtenu témoigne de l'équilibre adsorption-désorption atteint, une fois tous les sites d'adsorption saturés. Il représente en même temps la phase d'adaptation des bactéries au phénol, dont la durée est proportionnelle à la concentration de phénol en solution [102]. La diminution de la concentration de phénol observée en dernier, est due au phénomène de biodégradation qui a permis l'élimination totale du phénol en solution.

III.2.2 Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'élimination du phénol par les billes ACCAB

Nous avons voulu étudier l'influence de la concentration initiale de phénol, la concentration du CAP et le diamètre des billes sur le temps d'élimination du phénol. Pour cela, nous avons appliqué un plan factoriel complet (PFC) à deux niveaux 2^3 , 2 essais au centre du domaine ont été considérés.

Le tableau III.20 donne les niveaux bas et haut pour les trois facteurs :

Tableau III. 20:Facteurs et domaine d'étude considérés pour le PFC

Niveau	$C_{\text{phénol}}$ (mg.L ⁻¹)	m_{ads} (g)	d (mm)
-1	100	1	3
+1	500	5	5

La matrice d'expérience donnant les niveaux des facteurs ainsi que la réponse Y obtenue pour chacun des essais du plan est donnée dans le tableau III.21

Tableau III. 21: Matrice d'expérience pour le PFC

Essai	X ₁	X ₂	X ₃	Y
1	-1	-1	-1	47
2	+1	-1	-1	72
3	-1	+1	-1	23
4	+1	+1	-1	46
5	-1	0	+1	48
6	+1	0	+1	76
7	0	-1	+1	22
8	0	+1	+1	46
9	0	0	0	51
10	0	0	0	50

a) Modèle mathématique :

Pour un plan factoriel complet, le modèle mathématique est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur. Les coefficients sont calculés automatiquement et résumés dans le tableau III.22.

La formule développée du modèle est donnée en unités codées dans l'équation III.9

$$Y = 48,1 + 12,5X_1 - 13,25X_2 + 0,5 X_3 - 0,75 X_1X_2 + 0,5X_1X_3 - 0,75 X_2X_3 + 0,25 X_1X_2X_3 \quad (\text{III.9})$$

Ce modèle prend en compte les effets linéaires et les interactions d'ordre 2 et d'ordre 3 entre les trois facteurs considérés.

Le coefficient de détermination R² et le coefficient de détermination ajusté R_a² sont très élevés (0,994 et 0,975 respectivement), donc le modèle mathématique peut être jugé satisfaisant du point de vue ajustement et prédiction.

b) Analyse statistique :

La signification des coefficients du modèle mathématique obtenu ainsi que la qualité de ce dernier sont évaluées grâce à une analyse statistique effectuée par le logiciel.

Chapitre III : Résultats et discussion

- Analyse statistique des coefficients du modèle : test de Student

Le tableau III.22 donne les estimations des coefficients du modèle, un astérisque est placé à côté des coefficients significatifs qui répondent à des tests significatifs.

Tableau III. 22: Estimation des coefficients et test statistique du PFC

Coefficient	valeur	Écart-type	t _{obs}	p-value
a₀	48,1	0,863134	55,73	0,0003*
a₁	12,5	0,965013	12,95	0,0059*
a₂	-13,25	0,965013	-13,73	0,0053*
a₃	0,5	0,965013	0,52	0,6560
a₁₂	-0,75	0,965013	-0,78	0,5184
a₁₃	0,5	0,965013	0,52	0,6560
a₂₃	-0,75	0,965013	-0,78	0,5184
a₁₂₃	-0,75	0,965013	-0,26	0,8198

Pour un risque $\alpha = 5\%$ et $N-p = 2$ degrés de liberté, la valeur critique de Student est $t_{(0.05/2; 2)} = 4,303$.

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.22, seulement les coefficients a_0 , a_1 et a_2 sont significatifs, puisque les valeurs t_{obs} , calculées pour ces coefficients, sont supérieures à la valeur 4.303. Le facteur X_3 ainsi que les différentes interactions ne présentent aucun effet significatif sur la variation de la réponse.

Donc, le modèle mathématique retenu ne tient compte que des facteurs concentration de phénol et masse de CAP. Le modèle est exprimé dans l'équation III.10.

$$y = 48,1 + 12,5X_1 - 13,25 X_2 \quad (\text{III.10})$$

Chapitre III : Résultats et discussion

- Analyse globale du modèle : analyse de la variance

Les résultats de l'analyse de la variance obtenus par le logiciel sont résumés dans le tableau III.23.

Tableau III. 23:Analyse de la variance par JMP pour le PFC

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F _{obs}	p-value
Modèle	7	2668,0000	381,143	51,1601	0,0193*
Erreur	2	14,9000	7,450		
Total	9	268,9000			

La valeur calculée, $F_{obs} = 51,16$, est à comparer avec la valeur $F_{critique}$, déduite de la table de Fisher-Snedecor, qui donne pour un risque $\alpha = 5\%$ fixé à (7,2) degrés de liberté, une valeur $F_{(7,2,0,05)} = 19,4$

F_{obs} est supérieure à $F_{critique}$, donc l'hypothèse H_0 est rejetée ce qui signifie que les variations de la réponse sont dues aux variations des facteurs. Par conséquent, le modèle peut être validé.

c) Analyse graphique :

- Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues :

Le graphe présenté dans la figure III.39, représente le tracé des valeurs de la réponse mesurées (Y observées) en fonction des valeurs calculées par le modèle.

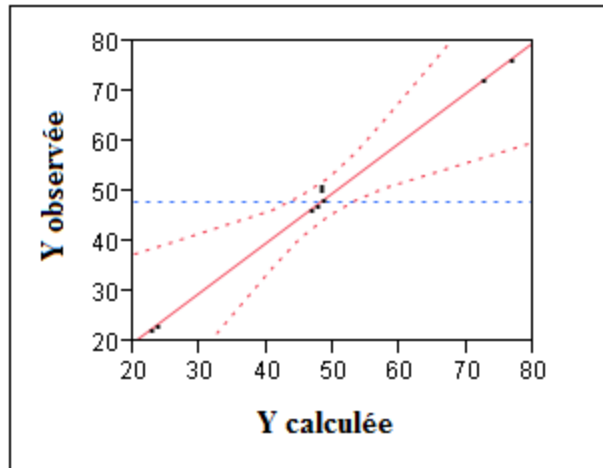


Figure III. 39: Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour le PFC

La figure ci-dessus montre que tous les points sont situés à l'intérieur de l'intervalle de confiance et presque parfaitement alignés sur la première bissectrice. Donc les valeurs prédites par le modèle sont très proches des valeurs mesurées expérimentalement. Par conséquent, la qualité descriptive du modèle est jugée satisfaisante.

- Diagramme des profils d'interaction

Le profil des interactions représenté dans la figure III.40 illustre l'effet de chaque facteur sur la réponse Y, pour les niveaux haut et bas d'un autre facteur.

Les pentes des droites renseignent sur la présence ou non d'une interaction. Si les droites des effets sont parallèles, alors il n'existe pas d'interaction entre les deux facteurs considérés. Si non, il y a présence d'interaction, cette dernière est d'autant plus forte que les pentes des droites sont différentes.

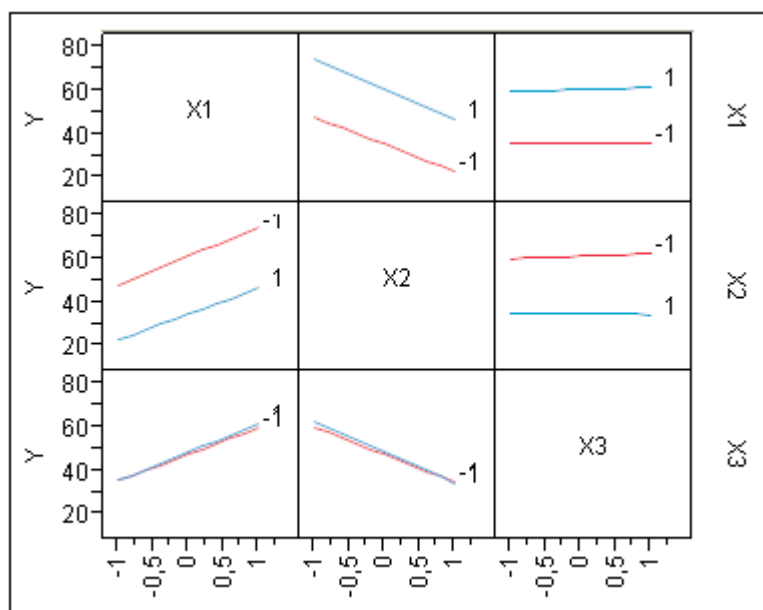


Figure III. 40: Profil des interactions pour le PFC

Le diagramme présente l'effet de chaque facteur sur la réponse Y (temps d'élimination du phénol) aux niveaux bas et haut des autres facteurs. Il ressort que :

L'effet de la concentration en phénol (X_1) est positif, puisque Y augmente lorsque X_1 passe du niveau bas au niveau haut, quelque soit le niveau pris pour les autres facteurs.

L'effet de la masse de CAP est négatif (X_2) car Y diminue lorsque X_2 augmente indépendamment du niveau considéré pour les autres facteurs.

Le diamètre des billes (X_3) n'a pas d'effet significatif sur la réponse, vu que Y ne varie pas lorsque X_3 augmente dans l'intervalle de diamètre considéré. En effet, le temps d'élimination n'évolue que faiblement lorsque le diamètre des billes passe du niveau bas au niveau haut. Dursun A.Y. et Tepe O. (2005), ont considéré l'effet du transfert de masse interne sur la biodégradation du phénol par *Ralstonia eutropha* immobilisé dans des billes d'alginate de calcium, où trois diamètres ont été réalisés : 2, 3, et 4 mm. Le plus petit diamètre (2 mm) a donné le meilleur taux d'élimination et il a été constaté qu'une augmentation de la taille des billes résulte en une diminution du taux d'élimination du phénol. Cependant, les taux observés pour les billes de 3 et 4 mm de diamètre étaient très proches [103].

Le diagramme des interactions ne présente que des droites parallèles, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'interactions entre les facteurs considérés.

d) Optimisation

Le profileur de prévision montré dans la figure III.41 permet de déterminer les conditions opératoires optimales donnant le meilleur temps de traitement. Une valeur de désirabilité proche de 1 correspond à la valeur minimale de la réponse.

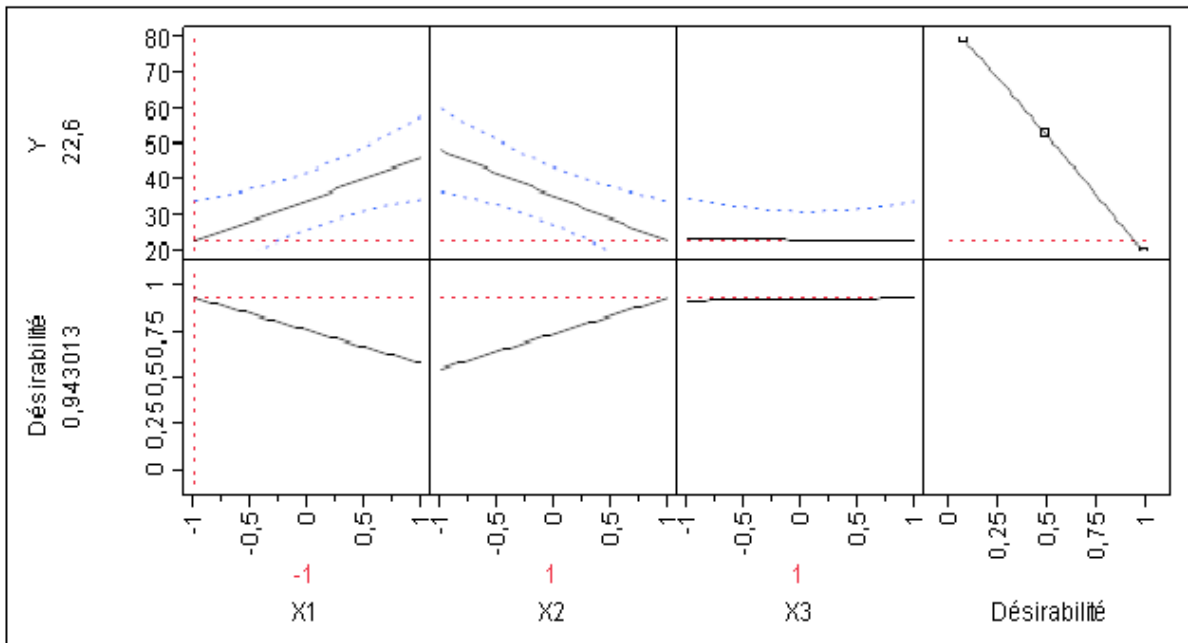


Figure III. 41: Profileur de prévision pour le PFC

Selon le profileur de prévision, les conditions opératoires qui donnent le meilleur temps d'élimination, inférieur à 23 heures sont :

$X_1 = -1$ en valeur codée, soit une concentration en phénol de 100 mg.L^{-1} .

$X_2 = +1$ en valeur codée, ce qui correspond à une masse de CAP de 5g.

Le paramètre diamètre des billes étant non influent sur la réponse, toutes les valeurs de diamètre prises dans l'intervalle 3-5 mm peuvent être considérées.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier le potentiel d'utilisation des feuilles mortes d'une plante marine *Posidonia oceanica* (PO) très abondante sur les cotes méditerranéennes, pour la biosorption du phénol en solution aqueuse. Le prétraitement et la caractérisation du biosorbant ont été le point de départ de cette étude, les résultats ont montré qu'un prétraitement sans calcination de PO à l'acide sulfurique et à une température relativement faible permettait de diminuer la concentration du phénol en solution mais la capacité d'adsorption maximale obtenue par le modèle de Langmuir reste faible, de l'ordre de $11,7 \text{ mg.g}^{-1}$. Afin d'améliorer la performance du biosorbant, l'étape de la calcination est ajoutée au premier prétraitement, ce qui a permis d'augmenter la capacité d'adsorption (q_{max} de Langmuir est de 125 mg.g^{-1}) et de réduire considérablement la quantité du biosorbant considérée.

L'utilisation du biosorbant en suspension dans la solution de traitement engendre certaines contraintes liées à la grande dispersion des particules fines. Nous avons eu recours à l'inclusion du biosorbant dans des billes d'alginate de calcium pour pallier au problème de la dispersion et pour faciliter la séparation du biosorbant de la solution traitée. L'étude de la cinétique de biosorption du phénol sur PO non calcinée, PO calcinée et PO calcinée immobilisée a montré que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux la cinétique. Pour ce qui est de l'isotherme de biosorption du phénol, il a été démontré que le modèle de Freundlich représente mieux l'équilibre d'adsorption pour les trois biosorbants : PO non calcinée, PO calcinée et PO calcinée immobilisée.

L'application d'un plan central composite à l'étude de l'influence de la concentration en phénol, de la quantité du biosorbant et du rapport $V_{\text{billes}}/V_{\text{solution}}$ sur la capacité d'adsorption a montré que ces trois facteurs ont une influence significative sur la biosorption du phénol. Le plan d'expérience a identifié un maximum de 128 mg.g^{-1} obtenu pour les conditions opératoires suivantes :

- Une concentration en phénol de 500 mg.L^{-1} ;
- Une concentration de biosorbant de 1 g.L^{-1} ;
- Un rapport $V_{\text{billes}}/V_{\text{solution}}$ de $1.855/10$.

Une étude thermodynamique de la biosorption du phénol par PO calcinée immobilisée a révélée qu'il s'agit d'une physisorption endothermique de nature spontanée.

Conclusion générale

Dans le but de parvenir à une élimination totale du phénol, un procédé hybride adsorption-biodégradation est considéré. Ce couplage consiste en l'immobilisation de l'adsorbant CAP et des bactéries *Pseudomonas aeruginosa* dans des billes d'alginate de calcium. L'étude de l'influence des facteurs : concentration de phénol, quantité du biosorbant et le diamètre des billes sur le temps de traitement, par application d'un plan factoriel complet a montré que les deux premiers facteurs ont une influence sur l'élimination du phénol et que leur variation entraîne une variation du temps de traitement. Le troisième facteur ne présente pas d'influence significative sur le procédé de traitement.

Les conditions optimales permettant d'avoir le meilleur temps de traitement sont :

- Une concentration en phénol de 100 mg.L⁻¹ ;
- Une masse de charbon actif de 5g.

Ce travail a permis donc de valoriser un déchet naturel local en un biosorbant pouvant être exploité dans le traitement des eaux polluées par le phénol et probablement par d'autres polluants organiques, ce qui va permettre de réduire les coûts de fonctionnement des installations de traitement des effluents chargés en polluants organiques. Il s'agit d'un débouché économiquement attractif notamment dans les régions où le développement économique est faible.

Le couplage des procédés d'adsorption et de biodégradation présente de nombreux avantages, dont deux majeurs : il permet une élimination totale du phénol, et permet de s'affranchir de l'étape de la régénération de l'adsorbant.

Cette thèse ouvre de nombreuses perspectives relatives à la mise au point du biosorbant et à son exploitation dans le traitement des effluents industriels, qui portent sur la nécessité de :

- Etudier d'autres modalités de prétraitement du biosorbant,
- Etudier la biosorption par rapport à d'autres composés organiques et par rapport aux métaux lourds,
- Etudier la régénération du biosorbant chargé en polluants,
- Etudier la mise en forme pratique du biosorbant,
- Etudier la réutilisation des billes alginate de calcium-charbon actif-bactéries.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Mollaei M., Abdollahpour S., Atashgahi S., Abbasi H., Masoomi F., Rad I., Lotfi A.S., Zahiri H.S., Vali H., Noghabi K.A., Enhanced phenol degradation by *Pseudomonas* sp. SA01: Gaining insight into the novel single and hybrid immobilizations. *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 284–292.
- [2] Kazemi P., Peydayesh M., Bandegi A., Mohammadi T., Bakhtiari O., Stability and extraction study of phenolic wastewater treatment by supported liquid membrane using tributyl phosphate and sesame oil as liquid membrane. *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014) 375–383.
- [3] Kumar A., Kumar S., Kumar S., Biodegradation kinetics of phenol and catechol using *Pseudomonas putida* MTCC 1194. *Biochemical Engineering Journal* 22 (2005) 151-159.
- [4] Karri R.R., Jayakumar N.S., Sahu J.N., Modelling of fluidised-bed reactor by differential evolution optimization for phenol removal using coconut shells based activated carbon. *Journal of Molecular Liquids* 231 (2017) 249–262.
- [5] Annadurai G., Ling L.Y., Lee J.-F., Statistical optimization of medium components and growth conditions by response surface methodology to enhance phenol degradation by *Pseudomonas putida*. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 171–178.
- [6] Dotto G.L., Costa J.A.V., Pinto L.A.A., Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 1137–1143.
- [7] Zhou L., Hu J., Zhong H., Li X., Study of phenol removal using fluidized-bed Fenton process. *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 377–382.
- [8] Loh C.H, Zhang Y., Goh S., Wang R., Fane A.G., Composite hollow fiber membranes with different poly (dimethylsiloxane) intrusions into substrate for phenol removal via extractive membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 500 (2016) 236–244.
- [9] Pigatto G., Lodi A., Finocchio E., Palma M.S.A., Converti A., Chitin as biosorbent for phenol removal from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering and Processing* 70 (2013) 131–139.
- [10] Razzaghi M., Karimi A., Ansari Z., Aghdasinia H., Phenol removal by HRP/GOx/ZSM-5 from aqueous solution: Artificial neural network simulation and genetic algorithms optimization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 89 (2018) 1–14.
- [11] Nowee S.M., Taherian M., Salimi M., Mousavi S.M., Modeling and simulation of phenol removal from wastewater using a membrane contactor as a bioreactor. *Applied Mathematical Modelling* 42 (2017) 300–314.

Références bibliographiques

- [12] Víctor-Ortega M.D., Ochando-Pulido J.M., Martínez-Férez A., Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: Kinetics and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology* 160 (2016) 136–144.
- [13] Halhouli K.A., Darwish N., Al-Jahmany Y.Y., Effects of temperature and inorganic salts on the adsorption of phenol from multicomponent systems onto a decolorizing carbon. *Separation Science and Technology* 32 (2006) 3027-3036.
- [14] Joseph O., Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [15] Guo J.-Z., Li B., Liu L., Lv K., Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo. *Chemosphere* 111 (2014) 225–231.
- [16] Aravindhan R., Rao J.R., Nair B.U., Application of a chemically modified green macro alga as a biosorbent for phenol removal. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 1877–1883.
- [17] Uzun H., Yildiz E., Alper Nuhoglu A., Phenol biodegradation in a batch jet loop bioreactor (JLB): Kinetics study and pH variation. *Bioresource Technology* 101 (2010) 2965–2971.
- [18] Lesage N., Etude d'un procédé hybride Adsorption/Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2005.
- [19] Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine - phénol (1997), dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, 1999, Winnipeg, le Conseil.
- [20] INRS, phénol, fiche toxicologique N°15, Paris (1997).
- [21] Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Phénol INERIS (2005).
- [22] Hussain A., Dubey S.K., Kumar V., Kinetic study for aerobic treatment of phenolic wastewater. *Water Resources and Industry* 11 (2015) 81–90.
- [23] Larous S., Meniai A.-H., The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: adsorption of phenol. *Energy Procedia* 18 (2012) 905 – 914.
- [24] Navarro A.E., Lazo J.C., Cuizano N.A., Sun-Kou M.R., Llanos M.B., Insights into Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Low Cost Adsorbents: Clays Versus Algae. *Separation Science and Technology* 44 (2009) 2491–2509.
- [25] Sahu O., Rao D.G., Gabbiye N., Engidayehu A., Teshale F., Sorption of phenol from synthetic aqueous solution by activated saw dust: Optimizing parameters with response surface methodology. *Biochemistry and Biophysics Reports* 12 (2017) 46–53.

Références bibliographiques

- [26] Wang Y., Song J., Zhao W., He X., Chen J., Xiao M., In situ degradation of phenol and promotion of plant growth in contaminated environments by a single *Pseudomonas aeruginosa* strain. *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 354–360.
- [27] Michałowicz J., Duda W., Phenols - Sources and Toxicity. *Polish Journal of Environmental Studies* 16(3) (2007) 347-362.
- [28] Abuhamed T., Bayraktar E., Mehmetoglu T., Mehmetoglu Ü., Kinetics model for growth of *Pseudomonas putida* F1 during benzene, toluene and phenol biodegradation. *Process Biochemistry* 39 (2004) 983–988.
- [29] Bandhyopadhyay K., Das D., Bhattacharyya P., Maiti B.R., Reaction engineering studies on biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* MTCC 1194 immobilized on calcium alginate. *Biochemical Engineering Journal* 8 (2001) 179–186.
- [30] Kim J.-H., Oh K.-K., Lee S.-T., Kim S.W., Hong S.I., Biodegradation of phenol and chlorophenols with defined mixed culture in shake-flasks and a packed bed reactor. *Process Biochemistry* 37 (2002) 1367–1373.
- [31] Kayzer H. G., Wierderman's *Annalen Der Physik und Chemie* (1881) 14, 451.
- [32] Hermosilla-Lara G., Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif : Etude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 2007.
- [33] Crini G., Baot P.-M., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [34] Cornet D., *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés* (1992) 1J1250.
- [35] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [36] Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40 (9) (1918) 1361–1403.
- [37] Freundlich H., Adsorption in solution. *Physical Chemical Society* 40 (1906) 1361–1368.
- [38] Krou N.J., Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [39] Baudu M., Guibaud G., Raveau D., Lafrance P., Préviation de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs. *Water Quality Research Journal of Canada* 36(4) (2001) 631–657.

Références bibliographiques

- [40] Lamonier J.-F., Procédés de traitement des COV. 6 e workshop Nord-Européen sur le traitement des COV. Disponible sur <https://6-voc-workshop.sciencesconf.org/data/pages/AM3_Jean_Francois_Lamonier.pdf>
- [41] Al Mardini F., Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2008.
- [42] El Haddad M., Regti A., Laamari M.R., Slimani R., Mamouni R., El Antri S., Lazar S., Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 533–540.
- [43] Ofomaja A.E., Naidoo E.B., Modise S.J., Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 909–917.
- [44] Oguntimein G.B., Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 2647–2661
- [45] Liu L.-e, Liu J., Li H., Zhang H., Liu H., Zhang H., Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead (II) biosorption on sesame leaf. *BioResources* 7(3) (2012) 3555-3572.
- [46] Hu X.-J., Wang J.S., Liu Y.-G, Li X., Zeng G.-M., Bao Z.-E., Zeng X.-X., Chen A.-W., Long F., Adsorption of chromium (VI) by ethylene diamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 306–314.
- [47] Zhao L., Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2016.
- [48] Rocher V., Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, Paris, 2008.
- [49] Ayral C., Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [50] Ge Y., Song Q., Li Z., A Mannich base biosorbent derived from alkaline lignin for lead removal from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 23 (2014) 228- 234.
- [51] Guru P.S., Dash S., Sorption on eggshell waste—A review on ultrastructure, biomineralization and other applications. *Advances in Colloid and Interface Science* 209 (2014) 49-67.

Références bibliographiques

- [52] de Oliveira Brito S.M., Andrade H.M.C., Soares L.F., de Azevedo R.P., Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigocarmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 84–92.
- [53] Gupta V.K., Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313-2342.
- [54] El Haddad M., Regti A., Slimani R., Lazar S., Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 717–724.
- [55] Ofomaja A.E., Ukpebor E.E, Uzoekwe S.A., Biosorption of Methyl violet onto palm kernel fiber: Diffusion studies and multistage process design to minimize biosorbent mass and contact time. *Biomass and bioenergy* 35 (2011) 4112-4123.
- [56] Khalfaoui A., Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux peaux d'orange et de banane. Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [57] Boudouresque C.F., Bernard G., Bonhomme P., Charbonnel E., Diviacco G., Meinesz A., Pergent G., Pergent-Martini C., Ruitton S., Tunesi L., Préservation et conservation des herbiers à *Posidonia oceanica*. Ramoge pub., (2006).
- [58] Cavas L., Karabay Z., Alyuruk H., Dogan H., Demir G.K., Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 557– 562.
- [59] Monteiro Á.A.M.G., Boaventura R.A.R., Rodrigues A.E., Phenol biodegradation by *Pseudomonas putida* DSM 548 in a batch reactor. *Biochemical Engineering Journal* 6 (2000) 45–49.
- [60] Berné F., Bouchard J., Bourguignat D., Franquin J., Traitement des eaux dans l'industrie pétrolière. Publication de l'institut français du pétrole. Editions TECHNIP, (1972).
- [61] Alloue W.A.M., Formulation et immobilisation de la lipase de *Yarrowia lipolytica*. Thèse de Doctorat, Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux, 2008.
- [62] Moreno-Garrido I., Microalgae immobilization: Current techniques and uses. *Bioresource Technology* 99 (2008) 3949–3964.
- [63] Moustafa T.M., Microencapsulation de cellules chromaffines bovines dans le traitement des douleurs chroniques rebelles : Etude de faisabilité *in vitro* et *in vivo*. Thèse de doctorat, université de Toulouse, 2007.
- [64] Givry S., Optimisation de procédés de fermentation lactique sur sirop de son de blé et Purification et caractérisation d'une arabinose isomérase de *Lactobacillus bifermantans*. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2006.

Références bibliographiques

- [65] Morea A., Mathee K., Franklin M.J., Giacomini A., O'Regan M., Ohman D.E., Characterization of algG encoding C5-epimerase in the alginate biosynthetic gene cluster of *Pseudomonas fluorescens*. *Gene* 278 (2001) 107–114.
- [66] Goupy J., Les plans d'expériences. *Revue Modulad*, Numéro 34 (2006).
- [67] Fadil M., Farah A., Ihssane B., Haloui T., Rachiq S., Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of *Rosmarinus officinalis* L. by response surface methodology. *Journal of Materials and Environmental Science* 6 (2015) 2346-2357.
- [68] Goupy J., Introduction aux plans d'expériences avec applications. Dunod (2005).
- [69] Tinsson W., Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques. Springer (2010).
- [70] Goupy J., Etude comparative de divers plans d'expériences. *Revue de statistique appliquée* 38 (1990) 5-44.
- [71] Gillon F., Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à commutations électroniques. Thèse de doctorat, Université de Lille, 1997.
- [72] Dutka M., Ditaranto M., Lovas T., Application of a Central Composite Design for the Study of NO_x Emission Performance of a Low NO_x Burner. *Energies* 8 (2015) 3606-3627.
- [73] Jost P., Statistiques à l'usage des ingénieurs et des techniciens. Disponible sur <<https://masterchemoinfo.u-strasbg.fr/Documents/Statistiques/Cours/DEFTEST.PDF>>
- [74] Khoder K., Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses. Université de Limoges, 2011.
- [75] Rabier F., Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [76] Vivier S., Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis. Modélisation et simulation. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2002.
- [77] Mourabet M., El Rhilassi A., El Boujaady H., Bennani-Ziatni M., El Hamri R., Taitai A., Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on Apatitic tricalcium phosphate using Box–Behnken design and desirability function. *Applied Surface Science* 258 (2012) 4402–4410.
- [78] Vera Candiotti L., De Zan M.M., Cámara M.S., Goicoechea H.C., Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta* 124 (2014)123–138.
- [79] Trunk K., Benkert B., Quäck N., Münch R., Scheer M., Garbe J., Jänsch L., Trost M., Wehland J., Buer J., Jahn M., Schobert M., Jahn D., Anaerobic adaptation in *Pseudomonas*

Références bibliographiques

aeruginosa: definition of the Anr and Dnr regulonsemi. Environmental Microbiology 12 (2010) 1719–1733.

[80] Wertz J.-L., Prétraitements de la biomasse lignocellulosique, 2016. Disponible sur <<https://monprojet.labiomasseenwallonie.be/download/file/fid/553>>

[81] Carretier S., Intérêts des procédés membranaires dans le post-traitement des digestats liquides et valorisation des co-produits. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2014.

[82] Gupta V.K., Pathania D., Sharma S., Singh P., Preparation of bio-based porous carbon by microwave assisted phosphoric acid activation and its use for adsorption of Cr (VI). Journal of Colloid and Interface Science 401 (2013)125–132.

[83] Junqua G., Caractérisation rapide de la matière organique de sols et de sédiments par spectrophotométrie UV-Visible : Essai de typologie et estimation des paramètres C, N, P. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2002.

[84] Juhin A., Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique. Université Pierre Et Marie Curie, 2008.

[85] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of American Chemistry Society 60 (1938) 309-319.

[86] NF (T 90-204), 1986. Essais des eaux effluents aqueux des raffineries de pétrole : Paris, 464-467.

[87] Khiari R., Mhenni M.F., Belgacem M.N., Mauret E., Chemical composition and pulping of date palm rachis and *Posidonia oceanica*- A comparison with other wood and non-wood fibre sources. Bioresource Technology 101 (2010) 775-780.

[88] Martín-González M.A., González-Díaz O., Susial P., Araña J., Herrera-Melián J.A., Doña-Rodríguez J.M., Pérez-PeñJ., Reuse of Phoenix canariensis palm frond mulch as biosorbent and as precursor of activated carbons for the adsorption of Imazalil in aqueous phase. Chemical Engineering Journal 245 (2014) 348-358.

[89] Cengiz S., Tanrikulu F., Aksu S., An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: *Posidonia oceanica* (L.). Chemical Engineering Journal 189(2012) 32– 40.

[90] Benyoucef S., Harrache D.J., Microstructure characterization of scots pine *Pinus sylvestris* sawdust. Journal of Materials and Environmental Science 6 (2015) 765–772.

[91] Fortunati E., Luzi F., Puglia D., Petrucci R., Kenny J.M., Torre L., Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste: Innovative reuse of coastal plant. Industrial Crops and Products 67 (2015) 439-447.

[92] Zhang S., Wang Z., Zhang Y., Pan H., Tao L., Adsorption of methylene blue on organosolv lignin from rice straw. Procedia Environmental Sciences 31 (2016) 3–11.

Références bibliographiques

- [93] Shamsuddin M.S., Yusoff N.R.N., Sulaiman M.A., Synthesis and characterization of activated carbon produced from enaf core fiber using H_3PO_4 activation. *Procedia Chemistry* 19 (2016) 558–565.
- [94] Fan M., Dai D., Huang B., Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres, *Fourier Transform - Materials Analysis*, Dr Salih Salih (Ed.) (2012). Disponibles sur <<http://www.intechopen.com/books/fourier-transform-materials-analysis/fourier-transform-infrared>>.
- [95] Dural M.U., Cavas L., Papageorgiou S.K., Katsaros F.K., Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 77–85.
- [96] Aksu Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry* 40 (2005) 997–1026.
- [97] Qasemi M., Afsharnia M., Zarei A., Najafpoor A.A., Salari S., Shams M., Phenol removal from aqueous solution using *Citrullus colocynthis* waste ash. *Data in Brief* 18 (2018) 620–628.
- [98] Srivastava S., Agrawal S.B., Mondal M.K., Biosorption isotherms and kinetics on removal of Cr(VI) using native and chemically modified *Lagerstroemia speciosa* bark. *Ecological Engineering* 85 (2015) 56–66.
- [99] Solgi M., Najib T., Ahmadnejad S., Nasernejad B., Synthesis and characterization of novel activated carbon from Medlar seed for chromium removal: Experimental analysis and modeling with artificial neural network and support vector regression. *Resource-Efficient Technologies* 3 (2017) 236–248.
- [100] Ali O., Biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé dans l'alginate de calcium en modes batch et continu. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2016.
- [101] Khoo K.-M., Ting Y.-P., Biosorption of gold by immobilized fungal biomass. *Biochemical Engineering Journal* 8 (2001) 51–59.
- [102] Dapaals S.Y, Hill G.A., Biodegradation of chlorophenol mixtures by *Pseudomonas putida*. *Biotechnology and Bioengineering* 40 (1992) 1353– 1358.
- [103] Dursun A.Y. , Tepe O., Internal mass transfer effect on biodegradation of phenol by Caalginate immobilized *Ralstonia eutropha*. *Journal of Hazardous Materials B126* (2005) 105– 111.

Annexes

Annexe 1 : Produits et réactifs utilisés dans la préparation des différents milieux et solutions.

Alginate de sodium

L'alginate de sodium procuré par Sigma est extrait de l'algue brune *Macrocystis pyrifera*.

Composition du milieu de culture :

Le milieu de culture préparé est un milieu minéral contenant les minéraux essentiels à la croissance de *Pseudomonas aeruginosa*.

Pour la préparation d'un litre de milieu de culture, on introduit dans une fiole :

- KH_2PO_4 : 1,5 g
- K_2HPO_4 : 0,5 g
- NaCl : 0,5 g
- MgSO_4 : 0,5 g
- NH_4NO_3 : 3 g

On complète à 1 litre avec de l'eau distillée et on ajuste le pH à 7 à l'aide d'une solution NaOH 0.1 N. Après stérilisation à l'autoclave, les sels suivants sont ajoutés par filtration stérilisante :

- CaCl_2 : 0,02 g
- FeSO_4 : 0,02 g

Composition du milieu de pré-culture :

Le milieu de pré-culture est le milieu qui permet la multiplication en grand nombre des bactéries prélevées à partir des tubes de conservation. Pour le préparer, on rajoute 2 g.L^{-1} d'extrait de levure au milieu minéral cité là-dessus.

Composition de la gélose nutritive :

La gélose nutritive est un milieu solide utilisé, entre autres, pour la conservation des bactéries au réfrigérateur.

Annexes

Pour la préparation d'un litre de gélose nutritive, on introduit dans une fiole d'1 L remplie à moitié avec de l'eau distillée :

- 10 g de peptone de viande
- 5 g de NaCl
- 5 g d'extrait de levure
- 20 g d'agar

Faire agiter sur une plaque chauffante jusqu'à dissolution totale des composants puis compléter au trait de Jauge avec l'eau distillée. Le pH est ajusté à 7 à l'aide d'une solution NaOH 0.1 N.

La préparation est stérilisée à l'autoclave puis coulée dans des tubes de conservation.

Réactifs utilisés pour le dosage du phénol

- Solution à 20 g.L⁻¹ de 4-amino-antipyrine, sa conservation se fait à l'obscurité, à l'abri de l'air et de l'humidité.
- Solution à 20 g.L⁻¹ de ferricyanure de potassium.
- Solution tampon qu'on prépare comme suit :
Pour 1 litre de solution, dissoudre dans 700 mL d'eau distillée :
 - 34 g de NH₄Cl
 - 200 g de tartrate double de Na et K
 - 15 mL de NH₃ concentré

Compléter à 1 litre et ajuster le pH à 9.5 au pH-mètre avec de l'ammoniac concentré.

Annexe 2 : Matériel et appareils utilisés

- Four à moufle de marque.....
- Autoclave de marque CERTOCLAV
- Etuve de marque MEMMERT
- Spectrophotomètre UV/visible de marque SHIMADZU
- pH-mètre de marque HANNA
- Centrifugeuse de marque HATTICK

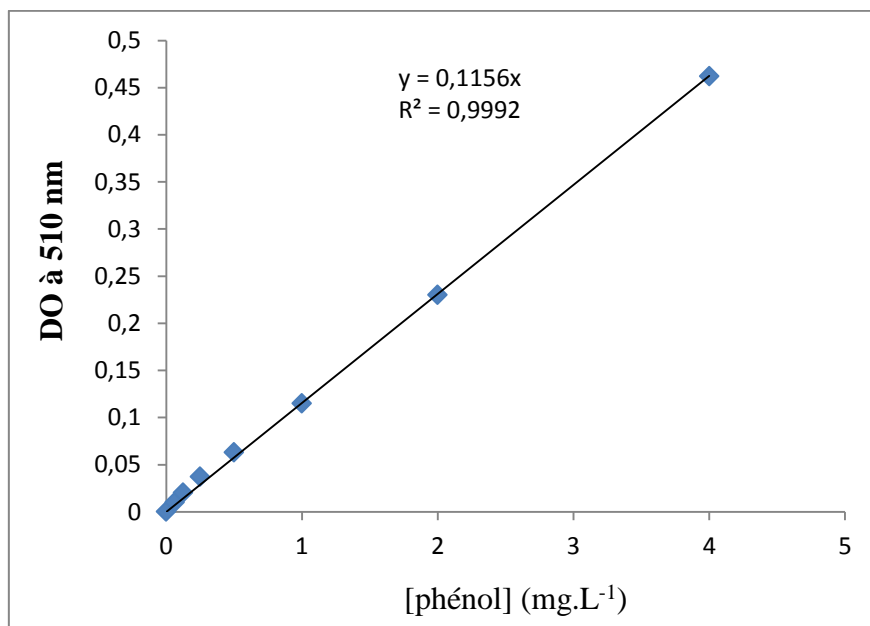
Annexes

- Plaque chauffante munie d'un agitateur de marque STUART
- Incubateur de marque HEIDOLPH INCUBATOR 1000 / HEIDOLPH UNIMAX 1010
- Balance de précision de marque KERN
- Bec bunsen
- Micro filtres 0.45 μm
- Erlenmeyers de 1L
- Verrerie courante de laboratoire

Annexe 3 : Courbe d'étalonnage de la concentration en phénol

Plusieurs solutions de phénol de concentrations inférieures à 5 mg.L^{-1} sont préparées, après ajout des réactifs de dosage, la densité optique à $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ est déterminée au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible.

La variation de l'absorbance en fonction des concentrations est représentés dans la figure suivante :



La régression linéaire des données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le phénol est :

$$DO_{510 \text{ nm}} = 0,115 * C$$

Travaux scientifiques réalisés

Publication internationale

- Wassila Lazli, Dalila Hank, Saliha Zeboudj, Abdelkader Namane & Amina Hellal
Application of factorial experimental design methodology for the removal of phenol from water by innovate hybrid bioprocess
Desalination and Water Treatment, Volume 57, 2016 - Issue 13pp. 6124-6130.
DOI : 10.1080/19443994.2015.1004112
JCR Thompson Reuters Impact factor 1,631.

Communication internationale

- W.Lazli, D. Hank, A.K. Namane, A. Hellal. Modelisation of phenol's elimination by an innovative hybrid bioprocess, 3^{ème} conférence internationale sur l'eau, Alger 18,20 Novembre 2013, Algérie.
- D. Hank, L. Annad, W. Lazli, A.K. Namane, A. Hellal. Elaboration of composite materials for the removal of phenol from aqueous médium: Kinetic and factorial design studies, International Design and Innovation, Amman, 16,18 May 2016, Jordan.