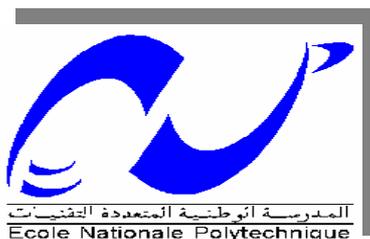


ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie de l'Environnement
Option: Génie de l'Environnement

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par

BEHLOUL MOURAD

Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle
Option : Génie de l'Environnement

Université de USTHB - BAB EZZOUAR

Thème

**Traitement des eaux chargées en métribuzine par
adsorption sur biomasses**

Proposé par :

Dr. N. ABDI
Dr. H. LOUNICI

Etudié par :

BEHLOUL Mourad

Soutenu devant le jury composé de :

Mr. R. KHERBACHI
Mme. N. ABDI
Mr. LOUNICI
Mr. N. MAMERI
Mme. L. DJABRI
Mr. M. DROUCHE
Mr. D. ABDESSEMED

Professeur, ENP
Maitre de Conférence, ENP
Maitre de Conférence, UMMTO
Professeur, ENP
Maitre de Conférence, UMMTO
Maitre de Conférence, ENP
Maitre de Conférence, USTHB

Président de jury
Promotrice
Co-Promoteur
Examinateur
Examinatrice
Examinateur
Examinateur

Année Universitaire 2006-2007

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire des biotechnologies du Département de Génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens particulièrement remercier Monsieur le Professeur N. MAMERI, Directeur du laboratoire des Biotechnologies à l'Ecole Nationale Polytechnique pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et de m'avoir permis de mener à bien mes recherches. Sans lui ce Mémoire n'aurait jamais vu le jour. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie sincèrement Monsieur H. LOUNICI, Maître de Conférence et chercheur au laboratoire des Biotechnologies, d'avoir accepté de diriger ce travail. Sa disponibilité à mon égard ne s'est jamais démentie et pour l'aide inestimable qu'il m'a apporté à toutes les étapes de la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et gratitude.

Ma gratitude et mes vifs remerciements s'adresse à Mme N. ABDI, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, qui a voulu assurer mon encadrement, en ne ménageant ni son temps ni sa patience, et me faire bénéficier de son expérience et de sa compétence. Je la remercie surtout pour son soutien moral et la confiance qu'elle m'a témoignée.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le professeur R. KHERBACHI pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je suis très honoré de compter parmi les membres du jury Mr N. MAMERI, Mme L. DjABRI ADDOUR de UMMTO, Mr M. DROUCHE DE L'ENP et Mr D. ABDESSEMED de USTHB.

Mes remerciements s'adressent également à Hamida et Mahfoud, ainsi qu'à tous mes camarades de laboratoires des biotechnologies et environnement qui sont très nombreux et qui avec beaucoup de gentillesse, ont su m'apporter ces dernières années, le témoignage de leur amitié.

Je remercie en particulier Mr K. ATTOUCHE et Mr A. BOUKIDER pour l'immense service qui m'ont rendu, et qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je n'oublierais pas de remercier Melle A. BENKARA, Mme C. BESSALEM Melle K. BENZINE, Mme Tibaoui du CRD, et Mme A. Tassist pour tout ce qui ont fait pour moi, et qu'elles trouvent dans ces quelques lignes le témoignage de ma reconnaissance et ma gratitude.

Enfin, que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, tant du primaire, du secondaire, que du supérieure, trouvent ici l'expression de mon éternelle reconnaissance.

Abréviations, Symboles, Unités

µg :	Microgramme
ppm:	Partie par million
CFC :	Chlorofluorocarbone
m³ :	Mètre cube
L :	Litre
mg :	milligramme
COT :	Carbone Organique Total
TAC :	Titre Alcalimétrique Complet
SPME :	Micro Extraction en Phase Solide
HPLC :	Chromatographie Liquide à Haute Performance
CAG :	Charbon Actif en Grain
CAP :	Charbon Actif en Poudre
Kcal :	Kilocalorie
pH :	potentiel d'Hydrogène
UV :	Ultra Violet
G :	Grossissement
C_e :	Concentration du soluté dans phase liquide à l'équilibre (mg/l).
C_o :	Concentration initiale de la solution à t = 0 (mg/l).
C_s :	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'état de saturation de l'adsorbât (mg/l).
m :	Masse du biosorbant(g).
X/m :	Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).
Q_m :	Capacité d'adsorption ultime (mg/g).
b :	Constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'adsorbant.
T :	Température absolue (°C).
K_d :	Constante de dissociation de l'adsorbât égale à 1/b.
K, n :	Constantes expérimentales de Freundlich qui dépend respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.
X :	Quantité de soluté adsorbée (mg).
A :	Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.
X_m :	Quantité du soluté adsorbé ultime (mg)
M₀ :	Masse du biosorbant avant séchage (g).
M₁ :	Masse du biosorbant après séchage (g).
d_r :	Densité réelle
ρ_m :	Masse volumique du méthanol = 0.792 g / cm
ρ :	Masse volumique de l'eau = 1
d_{app} :	Densité apparente
M :	Masse de l'échantillon (g)
UFL :	Valeur énergétique nette en "unité fourragère lait"
PDIA :	Protéines digestibles dans l'intestin correspondant à l'azote de l'aliment dégradé dans le rumen
PDIN :	PDIA+protéines microbiennes digestibles dans l'intestin correspondant à l'azote de l'aliment fermentée dans le rumen
MET:	Teneur en matières énergétiques totales
S. P. S. S:	Statistical Package for the Social Sciences
JC :	Jésus Christ
ONAPSA :	Office National d'Approvisionnement et de Service Agricoles
OMS :	Organisation Mondiale de la Santé

Liste des figures

Figure I. 1: Evolution de la commercialisation des pesticides en Algérie

Figure I. 2: Formule développée de la métribuzine

Figure IV. 1: Anatomie d'un basidiomycète

Figure IV. 2 : Processus de la fabrication de la bière

Figure V. 1: Schématisation de l'opération de modélisation

Figure VI. 1: Biomasse I (*Pleurotus mutilus*) à l'état brute

Figure VI. 2 : Biomasse II (La drèche) à l'état brute

Figure VI. 3: granulométrie] 160 – 250]

Figure VI. 4: granulométrie] 250 – 400]

Figure VI. 5 : granulométrie] 0 – 160]

Figure VI. 6 : granulométrie] 400 – 625]

Figure VII.1 : Spectre IR de la biomasse I "*Pleurotus mutilus*"

Figure VII.2 : Spectre IR de la biomasse II "drèche"

Figure VII. 3: Observation par microscope électronique à balayage de la biomasse I (Gx1437)

Figure VII. 4: Observation par microscope électronique à balayage de la biomasse I (Gx4807)

Figure VII. 5. Mesure du pH libre des deux biomasses

Figure VII. 6 : Proportion des différents constituants des deux biomasses.

Figure VII. 7 : influence de la granulométrie sur la capacité de biosorption de la métribuzine

Figure VII. 8 : Proportion granulométriques de l'adsorbant *pleurotus mutilus*

Figure VII. 9: Influence de la quantité en biomasse I sur la capacité de biosorption de la métribuzine: Cas de *Pleurotus mutilus*

Figure VII .10: Influence de la quantité en biomasse II sur la capacité de biosorption de la métribuzine : Cas de Drèche

Figure VII. 11: Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption de la métribuzine : Cas de *Pleurotus mutilus*

Figure VII. 12: Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption de la métribuzine : Cas de la drèche

Figure VII. 13: Influence de la température sur la capacité de biosorption de la métribuzine : cas de *Pleurotus mutilus*

Figure VII. 14: Influence de la température sur la capacité de biosorption de la métribuzine: cas de la drèche

Figure VII. 15: Influence du pH sur la capacité de biosorption de la métribuzine: Cas de *Pleurotus mutilus*

Figure VII. 16 : Influence du pH sur la capacité de biosorption de la métribuzine: Cas de la drèche

Figure VII. 17 : Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption de la métribuzine: Cas de *Pleurotus mutilus*

Figure VII. 18: Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption de la métribuzine : Cas de drèche

Figure VIII. 1: Exemples de graphes de résidus du modèle étudié concernant le cas de la drèche

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Les Valeurs guides des pesticides de l'OMS

Tableau I. 2: les propriétés physico-chimiques de la métribuzine

Tableau I. 3: Toxicité et sécurité chimique de la métribuzine

Tableau III. 1: Différences principales entre l'adsorption physique et chimique

Tableau V. 1: Premières lignes des matrices d'Hadamard

Tableau V. 2: Matrices d'expériences

Tableau VII.1: Identification des spectres infrarouges

Tableau VII. 2: Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant I (Pleurotus mutilus)

Tableau VII. 3: caractéristiques physico-chimiques du biosorbant II (drèche)

Tableau VII. 4: Conditions opératoires pour la mesure de la granulométrie

Tableau VII- 5 : Conditions opératoires pour étudier l'influence de la quantité du biosorbant

Tableau VII- 6 : Conditions opératoires pour étudier la vitesse d'agitation

Tableau VII- 7 : Conditions opératoires pour étudier l'influence de la température

Tableau VII- 8 : Conditions opératoires pour étudier l'influence du pH

Tableau VII- 8 : Conditions opératoires pour étudier l'influence de la concentration initiale en métribuzine

Tableau VIII. 1 : Matrice d'Hadamard en variables codées

Tableau VIII. 2 : Plan d'expériences et les réponses obtenues pour les deux biomasses

Sommaire

Introduction Générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Généralité sur les pesticides

Définitions et classifications.....	3
Définitions.....	3
Historique.....	3
Classification et mode d'action.....	4
Classification.....	4
Insecticides.....	4
Les organochlorés.....	4
Les organophosphorés.....	4
Les carbamates.....	4
Pyréthrines et pyréthrinoides.....	4
Herbicides.....	5
Fongicides.....	5
Mode d'action.....	5
Nécessité de l'emploi des pesticides.....	5
Production et consommation.....	6
La toxicité des pesticides.....	6
Mode de contamination.....	7
Contamination directe.....	8
Contamination indirecte.....	8
Effet des pesticides sur l'environnement.....	8
L'homme.....	8
L'eau.....	9
Le sol.....	9
La couche d'ozone.....	9
La chaîne alimentaire.....	9
La pollution des eaux par les pesticides en Algérie.....	9
Norme réglementaire sur les pesticides.....	10
La métribuzine.....	11
Présentation.....	11
Propriétés physico-chimiques de la métribuzine.....	12
Utilisation et mode d'action.....	13
La toxicité de la métribuzine.....	13
Effets aigus.....	13
Effets chroniques.....	13
Préventions et la sécurité chimique de la métribuzine.....	13
Méthode d'analyse de la métribuzine.....	14

Chapitre II : Méthodes d'élimination des pesticides

Clarification.....	16
Rétention membranaire.....	16
L'osmose inverse.....	16
La nanofiltration.....	16

I Adsorption sur charbon actif.....	17
Le charbon actif en poudre (CAP)	17
Le charbon actif en grains (CAG).....	17
Dégradation biologique.....	18

Chapitre III : Adsorption

Définitions.....	19
Origine et type du phénomène d'adsorption.....	19
Origine du phénomène.....	19
Type d'adsorption.....	19
Adsorption physique.....	19
Adsorption chimique.....	20
Facteurs influencent sur le phénomène d'adsorption.....	20
Nature de l'adsorbant.....	20
Type d'adsorbant.....	20
Nature de l'adsorbat.....	20
Nature du milieu dont le produit devra être adsorbé.....	21
La température.....	21
Mode de mise en œuvre de l'adsorption.....	21
Adsorption statique.....	21
Adsorption dynamique.....	22
Les données de mesure de l'adsorption.....	22
Classification des isothermes.....	22
Isotherme de type I.....	22
Isotherme de type II.....	22
Isotherme de type III.....	22
Isotherme de type IV.....	23
Isotherme de type V.....	23
Equations de différentes isothermes d'adsorption.....	23
Adsorption en monocouche	23
Isotherme de Langmuir	23
Isotherme de Freundlich	24
Adsorption en multicouche.....	24
Application de l'adsorption.....	24

Chapitre IV : Les Adsorbants

Introduction.....	26
Types d'adsorbants	26
Charbon actif.....	26
Les zéolithes.....	26
Les alumines activées.....	26
Les gels de silice	27
Les argiles activées	27
Caractéristiques des adsorbant.....	27
Généralités sur les biomasses.....	27
Les champignons	27
<i>Pleurotus mutilus</i>	28
Taxonomie du <i>Pleurotus mutilus</i>	28
Les drèches.....	29
Définition.....	29
Origine des drèches de brasserie.....	29
Composition chimique et valeur nutritive	30

Chapitre V : Notion de plans d'expérience et modélisation

Notions de plan d'expérience et modélisation.....	31
Introduction	31
Les modèles	31
Hypothèses sur la modélisation des lois de comportement	31
Première hypothèse	31
Deuxième hypothèse	31
Formulation des modèles	32
La planification d'expérience	32
Schématisation du phénomène	32
Avantage de l'utilisation des plans d'expériences	33
Objectif final des plans d'expériences	33
Domaines d'application des plans d'expérience	33
Les types de plan ou matrices d'expériences	33
Les matrices d'Hadamard	33
Objectif d'utilisation	34
Construction de la matrice d'Hadamard.....	34
Algorithme de construction de la matrice d'Hadamard	34
Matrice factorielle complète 2 ⁿ	34
Définition	34
Objectif d'utilisation	35
La manière d'expérience	35
Définition des effets principaux et des interactions.....	35
l'effet principal	35
les interactions	35
Interaction deux à deux	35
La postulation du modèle	36
Validité du modèle	36
La signification des coefficients.....	36
L'analyse de la corrélation	36
L'analyse des résidus	36
L'analyse de la régression	37
Le seuil de confiance	37

Chapitre VI : Matériels et Méthodes

MATERIELS	38
Matériel biologique	38
Matériels non biologiques	39
Solution et produits utilisés	39
Petit matériel	39
Appareillage	39
METHODES	39
Préparation des biosorbants.....	39
Prétraitement physique.....	39
Caractéristiques structurales.....	41
Spectroscopie infrarouge.....	41
Microscope électronique à balayage.....	41
Caractéristique physico-chimique des biosorbants.....	41

Granulométrie	41
L'humidité.....	41
La densité réelle.....	42
La densité apparente.....	42
La porosité totale.....	43
Volume poreux total.....	43
pH du biosorbant.....	43
Détermination de la matière organique et de la matière minérale	43
Méthode d'analyse de la métribuzine par UV.....	44
Essais de biosorption.....	44

Chapitre VII : Résultats et Discussions

Prétraitement du biosorption.....	45
Caractérisation structurale.....	46
Analyse du spectre infrarouge.....	46
Microscope électronique à balayage.....	49
Caractérisations physico-chimiques des biosorbant.....	49
Mesure du pH libre	51
Détermination de la matière organique et la matière minérale.....	52
Essais de biosorption.....	53
Influence de la granulométrie.....	53
Influence de la quantité de biomasse.....	55
Influence de l'agitation.....	59
Influence de la température.....	63
Influence du pH.....	67
Influence de la teneur initiale en métribuzine.....	71

Chapitre VIII : Essais de modélisation

Essais de modélisation.....	75
Désignation des variables d'entrée et de sortie	75
Elaboration des plans d'expériences	75
La matrice d'Hadamard	75
Application de l'algorithme d'Hadamard	76
Etablissement des modèles.....	77
Cas de pleurotus mutilus.....	77
Cas de la drèche.....	79
Conclusion générale.....	85
Références bibliographiques.....	88

Introduction Générale

L'eau joue dans notre vie quotidienne un rôle primordial, et sans elle il n'y a pas de vie possible. Pour cela, il est impératif de la préserver et protéger de toutes sortes de pollutions [1].

Depuis plusieurs décennies, de nombreux pays ont eu recours aux produits phytosanitaires. A cet égard, l'usage de ces produits s'est avéré une nécessité surtout dans le domaine de l'agriculture contre les insectes et les herbes estimés nuisibles à la production et la conservation des cultures, et certains d'autres, employés à des fins sanitaires contre les maladies à transmission vectorielle [2]. Au fil des années, les chercheurs ont pris conscience du « changer » que cause l'usage de façon irrationnelle des produits phytosanitaires à l'environnement et particulièrement sur la santé humaine ; c'est pour cela, l'utilisation des pesticides est devenue très réglementée et surveillée.

La contamination des eaux par les pesticides constitue assurément l'un des principaux problèmes environnementaux associés aux activités industrielles et agricoles. C'est pourquoi l'élimination de ces produits devient une obligation.

C'est en cela que les recherches en la matière, c'est-à-dire la recherche des solutions efficaces et à moindre coût ont un bel avenir devant elles ; surtout celles utilisant la biosorption qui est de plus en plus envisagée et offre une bonne combinaison des points de vue économique et respect environnemental.

Cette technique consiste en l'utilisation des matériaux biologiques encombrants, qui sont capables d'adsorber des pesticides dans les effluents, il s'agit des résidus de fermentation industrielle.

*Le premier objectif de notre travail est de valoriser deux sous produits l'un nous parvient de l'industrie pharmaceutique, il s'agit de *Pleurotus mutilus*, et l'autre de l'industrie de production de la bière, il s'agit de la drêche.*

Les propriétés d'adsorption de chaque biosorbant sont essentiellement liées à la composition de leurs parois, cette fixation est totalement passive dans le cas de microorganismes morts. Lorsque le procédé de dépollution de l'eau s'arrête à l'adsorption, ceci ne constitue qu'un déplacement de la pollution, les biomasses chargées de pesticide constituera un déchet solide. L'incinération peut résoudre le problème de stockage en transformant la biomasse utilisée en cendres pour éliminer l'existence de cette nouvelle forme de pollution.

Notre deuxième objectif est la mise en œuvre d'un plan d'expérience dont le but est d'optimiser les principaux paramètres et les interactions les plus importantes.

Le mémoire se compose de (8) chapitres principaux:

Les cinq premiers chapitres sont consacrés à une synthèse bibliographique et les trois suivants présentent, pour chaque niveau d'investigation, le protocole expérimental et les résultats correspondants.

Dans un premier temps, nous avons rassemblé les connaissances disponibles sur les propriétés des produits phytosanitaires et leur comportement dans l'environnement, et plus particulièrement la métribuzine. Nous avons également étudié brièvement les différents traitements utilisés pour la dégradation des pesticides, nous mettrons l'accent sur les phénomènes d'adsorption qui sont particulièrement mis en avant, puisque' ils constituent une composante fondamentale de notre travail, ainsi que des généralités sur les deux biosorbants utilisés.

Dans un deuxième temps, nous essayerons à l'aide des plans d'expériences de montrer comment il est possible de construire une fonction permettant de représenter le phénomène d'adsorption des pesticides.

Quant à la partie expérimentale, notre travail consiste à :

- *Optimiser les paramètres influençant sur l'adsorption de la métribuzine à savoir: la granulométrie, la teneur initial en métribuzine, la quantité de l'adsorbant, le pH, la vitesse d'agitation et la température.*
- *Comparer le pouvoir d'adsorption de la métribuzine pour les deux biosorbants.*
- *Nous procéderons à une application du modèle sur l'élimination de la métribuzine en utilisant les deux biosorbants.*

Chapitre I

Généralités sur les pesticides

I. 1 Définition et classification

I. 1. 1. Définition

Le terme pesticide dérive du mot anglais peste qui désigne tout animal ou plante, virus, bactérie, champignon, insecte, rongeur susceptible d'être nuisible à l'homme et son environnement [3]. Les pesticides sont appelés aussi produits phytosanitaires et/ou produits agropharmaceutiques [4].

Il est défini aussi comme étant une substance ou un mélange de substances utilisé pour empêcher d'agir, détruire ou neutraliser un ravageur, un vecteur de maladie humaine ou animale, une espèce végétale ou animale nocive ou gênante au cours de la production, de la transformation de l'entreposage, du transport ou de la commercialisation de denrées alimentaires de produits agricoles, pour animaux, ou encore susceptible d'être administré à des animaux pour détruire les insectes, arachnides ou autres parasites à la surface de leurs corps ou à l'intérieur de leur organismes [5].

Ce terme est employé pour désigner un ensemble de substances chimiques (naturelles ou synthétiques) utilisées vis-à-vis de diverses espèces animales ou végétales considérées comme indésirables ou nuisibles [6].

Pour l'association française de normalisation "Afnor", le terme pesticide a pris une signification stricte et ne s'applique qu'aux produits à usage agricole. Il est défini comme substance agricole ou préparations permettant de lutter contre les ennemis de cultures et des produits de récoltes [7].

I. 1. 2. Historique

L'emploi des pesticides en agriculture remonte à l'antiquité jusqu'à la première moitié du vingtième siècle. Ils regroupent des substances d'origine naturelle, des dérivés minéraux, par exemple le cuivre qui entre dans la composition de la bouillie de bordelaise, et des végétaux: les produits dérivés du pyrèthre [8].

Dès la seconde guerre mondiale, les pesticides organiques de synthèse voient leur utilisation s'accroître ; débute alors l'ère des organochlorées avec le DDT, un insecticide parmi les premiers utilisés.

Les pesticides sont commercialisés sous forme d'un mélange entre principe actif et produit de formulation. Les matières actives des pesticides sont souvent associées au sein d'une même spécialité commerciale. Les adjuvants qui peuvent entrer dans la composition des phytosanitaires sont très nombreux, solvant, dispersants, émulseurs, tensioactifs ou surfactants, stabilisateurs, anti-mousse [9].

Ces adjuvants ont pour but d'améliorer les propriétés physico-chimiques et/ou l'efficacité biologique des matières actives. Ils sont en principe dépourvus de toute activité pesticide propre [10].

I. 2. Classification et mode d'action

I. 2. 1. Classification

La classification des pesticides regroupe des composés organiques et inorganiques à action plus ou moins spécifique, tels que herbicides, fongicides et insecticides, qui sont les trois plus importants types de produits utilisés.

A. Insecticides

Nous distinguons [11]:

A. 1. Les organochlorés:

Les substances de ce groupe ont été les premières à être mises au point et comprennent des insecticides connus dans le monde entier comme le DDT, la dieldrine, l'aldrine (HHDN) et le HCH (lindane).

Tous les composés organochlorés sont persistants et en raison de leur caractère liposoluble prononcé, ils s'accumulent essentiellement dans les graisses corporelles. C'est la raison pour laquelle, ils sont largement présents dans les denrées alimentaires et les produits laitiers. Leur utilisation s'est progressivement réduite en raison de leur interdiction dans beaucoup de pays.

A. 2. Les organophosphorés

Ces produits sont moins persistants que les hydrocarbures chlorés. Leur processus de dégradation en substances moins réactives est plus rapide. Par conséquent, ils perdent de leur efficacité dans les champs plus rapidement sous l'action du soleil et de la pluie.

Il s'agit par exemple du parathion, malathion, diazinon et du dichlorophos. Toutes ces substances sont largement utilisées aujourd'hui comme insecticides, fongicides et herbicides.

A. 3. Les carbamates

Présentent les mêmes caractéristiques que les organophosphorés, mais avec une toxicité moindre. L'un d'entre eux, l'aldicarbe, fréquemment utilisé en agriculture, est très soluble ce qui explique pourquoi on le détecte dans de nombreuses nappes phréatiques.

A. 4. Pyréthrines et pyréthrinoides

Ces substances sont appelées pyréthroïdes. Elles sont produites en grande quantité et sont utilisées partout dans le monde. Elles sont écologiquement préférables, car, ce sont des insecticides hautement efficaces, en raison de leur taux de persistance peu élevé et en particulier, de leur faible toxicité pour les animaux à sang chaud. Elles ne s'accumulent pas dans le corps.

L'emploi de la deltaméthrine pyréthroïde s'est récemment développé (depuis 1977), en particulier dans la lutte contre les insectes lors du stockage des céréales et du café.

B. Herbicides

Les herbicides sont des produits chimiques aux structures chimiques complexes. Bien que chaque produit ait ses propriétés particulières, les herbicides d'une même famille présentent des structures chimiques semblables et de nombreuses caractéristiques communes.

Les herbicides sont destinés à la destruction des "mauvaises herbes", c'est-à-dire des plantes indésirables dans une culture, pour des raisons de ressource en eau ou en éléments nutritifs ou encore pour des besoins d'espace et de lumière [12].

Les plus représentés sont les carbamates (chlorprophane, triallate, ..), les urées substituées (diuron, isopraturon,...), les triazines (atrazine, simazine,...), les phytohormones (2,4D, ...), les amides (alachlore, propyzamides, ...).

C. Fongicides

Servant à combattre la prolifération des champignons phytopathogènes, ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés. Les plus anciens fongicides connus sont des sels cupriques, le soufre et certains de ses dérivés minéraux. Les plus représentées sont les carbamates (carbendazine, mancozebe,...), triazoles (bromuconazole, triticonazole,...), dérivés du benzène (chlorothalonil, quintozone, ...), et dicarboximides (folpel, iprodione, ...) [12].

I. 2. 2. Mode d'action

Les pesticides agissent de différentes manières dans l'environnement selon le type de cible visée. Nous citons, ci dessous quelques modes d'action des pesticides les plus utilisés.

Les insecticides agissent principalement par perturbation de la transmission de l'influx nerveux ou par inhibition de l'acétylcholinestérase. Les insectes abordent les produits par contact, inhalation ou ingestion [13].

Les herbicides quant à eux, ont deux types de comportement vis à vis des végétaux: les uns demeurent sur les organes traités (feuilles, tiges du végétal), les autres se déplacent à l'intérieur de la plante, soit par voie xylémienne, soit par le phloème [12].

Leurs modes d'actions sont nombreux et variés. Ils peuvent provoquer des blocages de la division cellulaire de la photosynthèse, où une inhibition de la biosynthèse de certains acides aminés [12].

Enfin, les fongicides agissent soit par action directe sur l'organisme visé en troublant son métabolisme (respiration, biosynthèse des acides nucléiques, des stéroles ou des protéines, ...), ou sa physiologie (reproduction), soit après transformation en produits cytotoxiques par la plante [14, 15].

I. 3. Nécessité de l'emploi des pesticides

Aujourd'hui, il n'est plus possible de réussir la culture des plantes sans la protection chimique. Elle intervient partout où les mesures biologiques naturelles deviennent insuffisantes à l'égard de l'action que les insectes, les champignons nuisibles, les bactéries et

les virus ont sur la santé, l'alimentation et les biens économiques de l'homme. Dans le domaine de la santé publique contre les maladies à transmission vectorielle (*typhus, paludisme ou malaria, bilharziose*), dans l'agriculture, vis-à-vis d'insectes, parasites, champignons, mauvaises herbes, etc...estimés nuisibles à la production et la conservation de cultures et produits agricoles, dans certaines industries en vue de la conservation de produits en cours de fabrication (textiles, papiers), vis-à-vis des moisissures, dans des circuits de refroidissement vis-à-vis des algues et pour la désinfection des locaux. [16, 17].

I. 4. Production et consommation

La production mondiale de produits phytosanitaires a connu une croissance considérable depuis la fin de la deuxième guerre mondiale. Une tendance au ralentissement s'est observée depuis les années 1990 ; elle est liée en partie à la découverte de substances plus efficaces nécessitant des quantités épandues plus faible (pyréthrinoides de synthèse), à la mise en œuvre à l'évolution de la réglementation et à l'interdiction de certaines substances (cas des insecticides organochlorés).

L'évolution de la consommation des pesticides en Algérie est représentée dans la figure I. 1 [18].

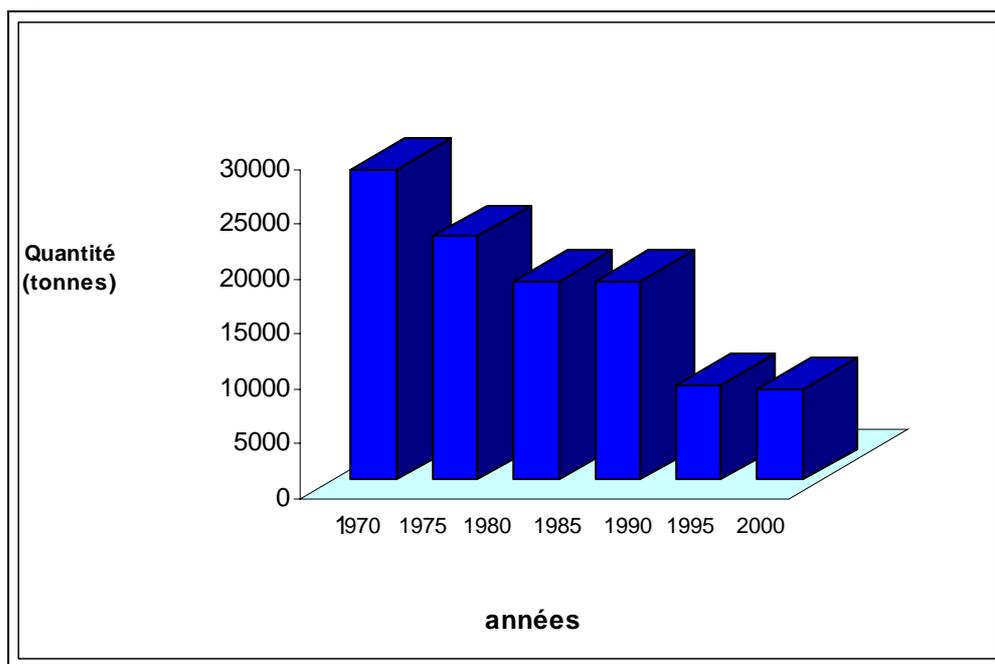


Figure I. 1: Evolution de la commercialisation des pesticides en Algérie [18]

I. 5. La toxicité des pesticides

L'utilisation des pesticides et la contamination qu'ils peuvent engendrer ne sont pas sans conséquence. En effet, l'exposition aux produits phytosanitaires peut occasionner deux types de dangers sur la santé de la victime : des effets aigus à court terme ou des effets chroniques. Les effets aigus sont connus sous le nom d'intoxication et leurs conséquences

sont le plus souvent immédiates alors que les effets chroniques se développent sur une période plus longue et peuvent persister longtemps après le fait. Ces effets peuvent résulter soit d'une exposition à long terme ou répétée à un pesticide à faible dose, soit une dose plus conséquente pendant un court laps de temps. Dans les deux cas, les conséquences sont malheureuses ou même désastreuses pour la victime. Les conséquences les plus redoutables pour les produits phytosanitaires sont leurs potentialités cancérigènes à long terme en grande partie [19]. Les métabolites des pesticides peuvent être plus dangereux que la matière active elle-même [20]. La synergie des matières actives ou de la matière active dans sa formulation et certaines composantes du milieu récepteur, peut avoir des effets néfastes sur la vie humaine et l'environnement ; c'est pourquoi une réglementation tenant compte de la durée de séjour du pesticide dans le milieu naturel s'impose.

Les paramètres principaux qui contrôlent la toxicité des résidus de pesticides dans l'eau et les aliments pour un pesticide et une matrice donnés sont [13. 19] :

_ **LMR** (limite maximale de résidu) : c'est la concentration maximale en résidus pour que les denrées restent commercialisables. Elle est exprimée en mg/Kg (ou en p.p.m).

_ **DL50** (dose létale 50) : c'est la dose d'une substance provoquant la mort de 50% d'un lot d'animaux d'expérience. Elle s'exprime en milligramme ou en gramme par kilogramme de poids de l'animal.

_ **DJA** (dose journalière acceptable) : c'est la quantité de produit pouvant être quotidiennement absorbée sans manifestation des effets secondaires (en mg/Kg de poids corporel).

_ **DSE** (dose sans effet) : c'est la dose la plus élevée d'un produit qui ne provoque aucun effet décelable chez les animaux à expérimentation. Elle s'exprime en mg/Kg.

En ce qui concerne les effets mutagènes, cancérigènes et tératogènes, beaucoup moins de données sont disponibles. De nombreuses études citées par M.Patlak [21], tendent à prouver une relation directe entre l'exposition prolongée aux pesticides et le cancer du sein.

D'autres effets cités dans une autre étude seraient:

- Un taux élevé du cancer de la prostate et du testicule.
- Endométrie.
- Des malformations congénitales de l'appareil reproducteur masculin.

I. 6. Mode de contamination :

Des milliers de tonnes de pesticides ont été déversés dans la nature depuis le début de leur commercialisation. Ces produits, pour la plupart, représentés par des molécules de synthèse, ont contribué lourdement à modifier notre environnement. La contamination d'un

cours d'eau, d'un étang ou d'un puit se produit habituellement d'une des façons citées ci-dessous [22].

I. 6. 1. Contamination directe :

- Déversement de concentrés de pesticides au cours de la préparation de la bouillie et du remplissage des pulvérisateurs,
- Fuite de concentrés entreposés ou mise au rebut des contenants vides non rincés, dans une source d'approvisionnement en eau ou près de celle-ci,
- Refoulement du liquide ou trop-plein de la cuve du pulvérisateur,
- Rinçage ou lavage de l'équipement de pulvérisation,
- Dérive des pesticides par temps venteux ou application trop près d'un plan d'eau,
- déversements accidentels lors du transport.

I. 6. 2. Contamination indirecte :

- Mouvement des pesticides hors d'un champ traité à la suite de pluies abondantes et du ruissellement de l'eau en surface
- Fuite des pesticides renversés jusqu'à la nappe phréatique et mouvement latéral dans les nappes aquifères
- Entraînement par le vent.

I. 7. Effet des pesticides sur l'environnement

L'homme :

Les humains peuvent être exposés aux pesticides à tous les stades de production, transport, mélange, application ou élimination de ces produits. Nous sommes également exposés constamment aux pesticides par l'air que nous respirons, l'eau que nous buvons et la nourriture que nous mangeons. Un grand nombre d'empoisonnements chroniques ou aigus est occasionné de cette façon [23].

Au Vietnam [24], les empoisonnements alimentaires dus aux pesticides ont tué 156 personnes au cours du premier semestre 1998 contre 229 pour toute l'année 1997.

Le 5 Novembre 1997, à Tananarive (Madagascar) un entrepôt de la multinationale Hoechst explose, provoquant un terrible incendie qui a pollué rivières et eau potable.

Le 3 Mai 1991 à Cordoba, dans l'Etat mexicain de Veracruz lorsque l'usine de la société Anaversa explosa, puis prit feu, des milliers de litres de pesticides se consumèrent, causant une gigantesque pollution dans une zone habitée, qui ne provoqua pas de décès sur le moment, mais eut des suites tragiques (en 1997 pas moins de 157) [24].

L'eau :

Les pesticides peuvent contaminer l'eau de plusieurs manières. Ils peuvent être entraînés par le vent, les précipitations, par le ruissellement, les fuites et l'érosion de sols précédemment traités ou introduits directement par l'utilisation, ou par les rejets de l'usine de production [23].

Une étude récente montre que les eaux de surface sont les plus polluées. Des pesticides ont été trouvés dans 80 % des points étudiés, contre 57 % dans les eaux souterraines [25].

Par exemple, en 1987 dans la rivière Yamas (Canada), la quantité d'atrazine se situait entre 2.1 et 17.5 μ g/l (norme : 2 μ g/l). Dans la rivière de Saint Regis (France) du Diazinon (un insecticide) a été trouvé à des doses 75 à 300 fois plus élevées que la norme (0.08 μ g/l) [23].

Le sol :

Des applications répétées de pesticides débalancent la vie du sol. Les organismes visés deviennent résistants et des doses de plus en plus élevées doivent être utilisées : le «cercle empoisonné » est en marche. Les pesticides tuent également les organismes bénéfiques, incluant des prédateurs naturels de certains parasites. Ils affectent également les organismes décomposeurs (ex : vers de terre, bactéries et moisissures) qui sont essentiels à la construction de l'humus et aux cycles du carbone et de l'azote [23].

La couche d'ozone :

Le méthyl bromide, un pesticide largement utilisé en fumigation, compte pour 10% dans l'amincissement annuel de la couche d'ozone. Il détruit l'ozone 40 fois plus vite que les trop célèbres CFC (chlorofluorocarbone) [23].

La chaîne alimentaire :

Les pesticides s'accumulent dans la chaîne alimentaire, causant des dommages aux oiseaux, aux poissons et autres animaux. Comme les humains sont situés tout en haut de la chaîne alimentaire, nous sommes les plus vulnérables. Les jeunes enfants et les femmes enceintes devraient être particulièrement prudents [26].

I. 8. La pollution des eaux par les pesticides en Algérie

L'Algérie est aujourd'hui confrontée à de sérieux problèmes de pollution industrielle. Le parc industriel national est ancien et fréquemment polluant, en outre, le processus d'industrialisation s'est effectué dans des conditions ne tenant pas compte des impératifs écologiques.

On estime que les entreprises industrielles génèrent annuellement plus de 220 millions de m³ d'eau usée, en majorité déversée dans les enceintes portuaires.

Une enquête a été initiée par le ministère de l'agriculture en 1980 qui a fait ressortir l'existence des stocks importants d'herbicides périmés de l'ordre de 11000 tonnes [27].

Une deuxième opération effectuée par ONAPSA a révélé une disparition de 6000 tonnes de pesticides qui sont principalement dispersées dans les cours d'eaux [27].

Une étude récente effectuée sur des eaux prélevées dans des puits du domaine agricole de la région de Staoueli a montré que dans plus de 30 % des échantillons, les normes OMS sont dépassées. Les principaux pesticides détectés sont les DDT, DDE, l'endosulfan, le lindane, le malathion et le methyl-parathion [28].

I. 9. Norme réglementaire sur les pesticides

Certains pays voient leur développement économique passer par le développement de l'extraction des ressources naturelles. Une des extractions qui peut causer des soucis au niveau de la protection de l'environnement est bien l'activité de la recherche.

L'Algérie a pris conscience depuis peu de l'importance du problème de l'environnement. Les autorités de tutelle ont demandé aux industriels de commencer à réfléchir sur le problème de la pollution.

Les grands principes qui régissent la réglementation en matière de protection de l'environnement sont fixés par les textes suivants :

- La loi n° 83-03 du 05/02/1983, relative à la protection de l'environnement dont les dispositions de certains articles ont pour objet la lutte contre la pollution des eaux.

Il existe pour les pesticides des normes internationales, régionales et nationales. La réglementation algérienne concernant l'utilisation et le contrôle de produits phytosanitaires est d'introduction récente (environ 10 ans). Le contrôle des pesticides est régi par [29]:

- La loi numéro 87-17 du 1 août 1987 relative à la protection phytosanitaire.
- Le décret exécutif numéro 95-405 du 02-décembre 1995 relatif au contrôle des produits phytosanitaires à usage agricole. A ce titre, il couvre les activités de commercialisation et d'homologation.

La directive européenne n° 98/83 du 3 novembre 1998 prévoit pour les pesticides et produits apparentés (métabolites) une valeur maximale de 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ par substance individualisée avec un maximum de 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le total des produits détectés à l'exception de l'aldrine, diéldrine, heptachlore et époxyde d'heptachlore qui font l'objet d'une valeur limite réglementaire fixée à 0,03 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [30].

Parmi ceux qui sont recherchés le plus fréquemment, on peut citer la liste diffusée par l'OMS (1994), qui donne des valeurs guides (voir tableau I. 1) [30].

Tableau I. 1 : Les Valeurs guides des pesticides selon l'OMS [30]

PESTICIDES	VALEURS GUIDES ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	PESTICIDES	VALEUR GUIDE ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Alachlore	20	Lidane	2
Aldrine/dieldrine	0,03	MCPA	2
Atrazine	2	Méthoxychlore	20
Dichloropropène	20	Propanil	20
Heptachlore	0,03	Simazine	2
Hehachlorobenzène	1	Trifluralin	20
DDT	2	2.4 DB	90

I. 10. La métribuzine

I. 10. 1. Présentation

La métribuzine est un herbicide organométallique de synthèse, elle est commercialisée sous le nom de SENCOR [31]. Le produit technique se présente en un solide cristallin blanc, présentant une légère odeur de soufre, avec un degré de pureté avoisinant les 70 %. Le choix de ce pesticide s'est porté suite à son utilisation intensive pour la protection de différentes cultures notamment les pommes de terres et les tomates, cultures largement répandues en Algérie, mais surtout à cause de la pollution qu'elle engendre. Sa formule développée est représentée par la figure I.2.

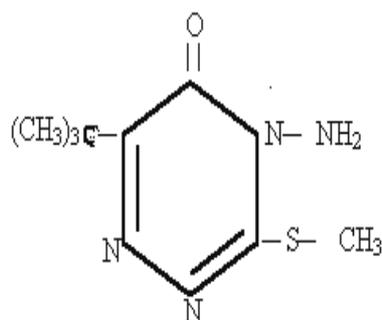


Figure I. 2: Formule développée de la métribuzine

Groupe chimique : triazinone

Numéro CAS : 21087-64-9

Formule moléculaire : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}$

Masse moléculaire : 214,3

Noms chimiques:

IUPAC : 4-amino-6-tertiobutyl-3-méthylthio-1,2,4-triazine-5-one

CAS : 4-amino-6-(1,1-diméthyléthyl)-3-(méthylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one

Synonymes: noms commerciaux: SENCOR, Sengoral, Lexone.

I. 10. 2. Propriétés physico-chimiques de la métribuzine

Les propriétés physicochimiques de la métribuzine sont présentées dans le tableau suivant [31, 32]:

Tableau I. 2 : les propriétés physico-chimiques de la métribuzine

Apparence	Blanche, solide cristallin
Odeur	Odeur sulfureuse
Formule brute:	$C_8H_{14}N_4OS$
La densité:	1.28
Pression de vapeur	$1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa.
Coefficient de partage	1.7
Point de fusion	T = 125°C
pKa	1
Solubilité:	1,2g/L à 20°C dans H ₂ O les solvants organiques: Acétate d'éther de glycol ; en diméthylformamide 1780 mg/l; cyclohexanone 1000 mg/l; chloroforme 850 mg/l; acétone 820 mg/l; méthanol 450 mg/l; dichlorométhane 340 mg/l, benzène 220mg/l, n-butanol 150 mg/l; éthanol 190g/l; toluène 87 mg/l; xylène 90 mg/l; n-hexane 1 mg/l.
Stabilité ;	Relativement stable à l'irradiation par UV à 20°C, stable aux acides dilués et aux alcalins
Compatibilité:	Compatible avec la plupart des autres herbicides, à moins que dans les mélanges fortement concentrés.
Entreposage	Conserver à l'écart de toute source de chaleur. Conserver à l'abri des matières oxydantes et des acides

I. 10. 3. Utilisation et mode d'action

La métribuzine est un herbicide résiduel absorbé essentiellement par les racines, et circule à travers la plante dans le courant de la sève.

Toutefois, une absorption limitée peut se produire par les feuilles et les tiges des plantes soumises à une pulvérisation directe [33].

Cette matière active est homologuée pour utilisation sur certains végétaux (luzerne, asperge, orge, carotte, pois chiche, féverole, maïs de grande culture, lentille, pois, pomme de terre, soja, lupin blanc doux, tomate et blé), les arbres fruitiers (pommier, abricotier, cerisier, pêcher, poirier et prunier) et les brise-vents pour combattre les graminées annuelles et les dicotylédones [34].

Le spectre d'activité de la métribuzine est très large sur les graminées et les dicotylédones et aussi certaines vivacés.

I. 10. 4. La toxicité de la métribuzine

La métribuzine est classée dans la catégorie des herbicides lesquels, par inhalation ou pénétration cutanée, peuvent entraîner des risques de gravité limitée, elle est nocive en cas d'ingestion.

Le métabolisme de la métribuzine a été étudié sur de nombreuses cultures. Dans tous les cas, les résultats furent très similaires, la dégradation s'est produite rapidement par désamination et/ou scission oxydative du groupe S-méthyl, qu'on ne retrouve pas dans la chaîne alimentaire. Sa DJA est de 0.025 mg/Kg/jour [33].

Des symptômes de toxicité aigue et chronique sont observés sur certains animaux exposés à la métribuzine par inhalation, ou par ingestion. Les principaux symptômes sont [32]:

a/ Effets aigus : Anisédatation, difficulté à respirer.

b/ Effets chroniques : Dommages hépatiques et rénaux

I. 10. 5. Préventions et la sécurité chimique de la métribuzine

Les différentes préventions à prendre ainsi que les premiers secours à faire pour pouvoir éviter les risques qui peuvent être causés par la métribuzine sont donnés par la fiche internationale de sécurité chimique qu'on résume dans le tableau I. 3.

Tableau I. 3. : Toxicité et sécurité chimique de la métribuzine [35]

Types de risques/ Expositions	Risques/ Symptômes aigus	Préventions	Premiers secours/ Agents d'extinction
Incendie	Combustible : la substance se décompose lors d'incendie, produisant des fumées et des gaz toxiques (oxydes d'azote et soufre).	Pas de flamme nue. Conserver et stocker dans un lieu froid et sec.	Eau pulvérisée, poudre.
Explosion	Les particules finement dispersées forment des mélanges explosifs dans l'air.		
Contact physique		Eviter la dispersion de poussière	
Inhalation	Somnolence. affaiblissement. Maux de tête.	Aspiration locale ou protection respiratoire	Air frais, repos. Consulter un médecin
Ingestion		Ne pas manger, ne pas boire, ni fumer pendant le travail	Rincer la bouche, repos. Consulter un médecin
Déversement		Ne pas jeter dans l'égout	Balayer et récupérer la substance répandue dans des récipients, puis emporter en lieu sûr

I. 10. 6. Méthode d'analyse de la métribuzine

La métribuzine dans l'eau peut être dosée par extraction avec du chloroforme, puis séparation par chromatographie gaz liquide et dosage quantitatif avec détecteur à conductivité électrolytique, mode azote (limite de détection de 0.02µg/L) [36].

La méthode analytique proposée par l'Environmental Protection Agency des Etats-Unis comprend une extraction au dichlorométhane, un séchage, une redissolution et une

concentration de l'extrait dans l'acétone, une séparation par chromatographie en phase gazeuse et un dosage quantitatif avec détecteur thermoïonique à perle (limite de détection de 0.46 µg/L) [36]. Une extraction liquide - liquide des résidus de pesticides (Atrazine, Métribuzine et Simazine) pour les eaux de surface a été décrite par Jeannot et Sauvard [37]. Ils ont utilisé trois extractions successives avec 60 ml de Dichlorométhane d'un échantillon de 1000 ml d'eau. Les rendements d'extraction varient entre 70 et 95%.

Emmanuel et al [38] ont fait l'analyse de la métribuzine et ces produits de conversion deaminométribuzin (DA), le diketométribuzin (DK) et le deaminodiketométribuzin (DADK) dans le sol pauvre en matières organiques par SPME/HPLC. Les différents rendements d'extraction obtenus avec cette dernière sont supérieurs à 80%.

Aussi une grande sensibilité avec la chromatographie gazeuse en utilisant le détecteur de capture d'électron de 3H (ECD), et qui est de l'ordre de 0.01 ppm. Seulement la sélectivité de cette méthode était limitée, car quelques coextraits du sol présentaient des pics qui s'interfèrent [36].

L'utilisation de la méthode de détection par photométrie de flamme est aussi appliquée avec succès pour la détection et la quantification de la métribuzine et ses dérivés [36].

Chapitre II

Méthodes d'élimination des pesticides

La pollution des eaux par les pesticides suscite une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Pour cela, il existe plusieurs méthodes classiques ou au stade expérimental qui réduisent de manière efficace les pesticides.

Cependant, les techniques de traitements des produits phytosanitaires ne cessent de se diversifier et de se renforcer. Seulement, le choix de l'utilisation de la technique dépend essentiellement de plusieurs paramètres à savoir [39]:

- La concentration en pesticides de l'eau à traiter,
- La qualité de l'eau à traiter (COT, TAC, etc.),
- La durée de la pollution (accidentelle chronique),
- Les effets du traitement sur les autres paramètres de la qualité de l'eau : le coût d'investissement et d'exploitation.

II. 1. Clarification

Cette technique comprend la coagulation – floculation comme une première étape qui est généralement suivie par la séparation du floc formé par une décantation ou flottation et/ou filtration. Ce traitement permet d'éliminer dans les eaux naturelles les matières organiques, et particulièrement les matières humiques.

Le taux d'élimination des pesticides par ce procédé est très faible, il est très dépendant de la nature de la molécule à éliminer. Cependant, l'abattement de ce pesticide peut être amélioré par l'ajout du charbon actif en poudre [40].

II. 2. Rétention membranaire

Deux procédés sont grées aujourd'hui pour la production de l'eau potable l'osmose inverse et la nanofiltration [41].

II. 2. 1. L'osmose inverse

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels.

Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer ;
- Le dessalement des eaux saumâtres ;
- La production d'eau ultra pure ;
- La production d'eau de process...

Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires.

II. 2. 2. La nanofiltration

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane.

Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus.

II. 3. Adsorption sur charbon actif:

Les procédés d'adsorption sont utilisés pour l'élimination des matières organiques réfractaires dans les traitements tertiaires ou pour l'élimination des matières organiques dans la chaîne de traitement physico-chimique. Dans ce procédé, les molécules se fixent à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaison de type VAN DER WALLS.

Ce processus se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté [30.35]:

a- Le charbon actif en poudre (CAP) :

On l'injecte généralement tel quel afin d'augmenter le temps de contact et par conséquent diminuer le temps d'abattement des pesticides. Depuis quelques années, il est peut être injecté tel quel dans certains réacteurs à membranes ce qui permet [42]:

- de l'utiliser à pleine performance,
- de supprimer tous les risques de pertes en fines,
- de bénéficier de tous les avantages inhérents aux techniques membranaires sous pression ou immergées (qualité bactériologique de l'eau produite, fiabilité, compacité).

L'abattement en pesticides dépend :

- de la nature du CAP,
- de sa granulométrie,
- de la conductivité du milieu,
- de sa concentration,
- du temps de contact,
- de la présence de la matière organique.

b- Le charbon actif en grains (CAG) :

Ce type de charbon est utilisé de préférence pour les pollutions chroniques. Le traitement se fait par simple percolation de l'eau à travers le CAG. La capacité d'adsorption d'un CAG est fonction de sa granulométrie (0.7 à 1mm) et du temps de contact.

M.S Bleeke *et al* [35] ont montré que deux colonnes différentes d'adsorption sur granules de charbon actif ont permis d'extraire efficacement la métribuzine de l'eau (96 et 100 pour cent d'une concentration initiale de 140 mg/L).

II. 4. Dégradation biologique

Les traitements biologiques consistent à utiliser des organismes supérieurs (végétaux) ou micro-organismes pour dégrader les polluants organiques. Les champignons, les bactéries, les actinomycètes et les algues sont les principaux micro-organismes des sols, en général ; sous leur action, les polluants organiques sont transformés en molécules de moins en moins polluantes (en terme de persistance et de toxicité). Les procédés biologiques de dépollution visent donc à augmenter les capacités de dégradation des micro-organismes des sols pour accélérer les phénomènes naturels, afin de ramener les quantités de polluants extractibles en dessous des normes établies [43].

A cet effet, les chercheurs se sont intéressés à l'utilisation de micro-organismes présents dans le sol, par exemple **Jianliang Zhang, et al** ont montré que plus de 80% du malathion ont été dégradé dans le sol [44].

Mais, il reste à dire que le taux d'élimination des pesticides par ce traitement est généralement assez faible, cela est dû à la structure chimique de la molécule.

Chapitre III
Adsorption

III. Définitions

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ce paragraphe les plus usuels.

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide [45].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles: (liquide/solide) ou (gaz/solide) on parlera donc de couples (adsorbat/adsorbant) [46].

L'adsorption est un phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur [46]. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface externe géométrique et de la surface interne, engendré par les fissures, cavernes ou capillaires [46].

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve et est concentrée à l'interphase [47].

III. 1. Origine et type du phénomène d'adsorption

III. 1. 1. Origine du phénomène:

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ à une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å) ; mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz (ou de liquide) situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface, ce phénomène est appelé adsorption [48,49].

III. 2. Type d'adsorption:

Vu que la liaison d'adsorption est assimilable à une véritable liaison chimique, donc on peut classer les liaisons d'adsorption selon le type de force impliquée, liaison de covalence, liaison d'électrovalence, liaison dite de VAN DER WAALS.

En fait, on distingue deux types d'adsorption par les solides [50].

III. 2. 1. Adsorption physique:

L'adsorption dite physique, ou les liaisons sont du type dit de VAN DER WAALS, analogue à celle qu'on rencontre dans les liquides [51].

L'adsorption physique constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelque kilocalories par mole (de 1 à 10 Kcal/mol): elle consiste essentiellement dans la condensation de molécules dans le pore du solide et cela est favorisé en conséquence par un abaissement de la température ; cette adsorption n'est pas spécifique, en ce sens qu'elle est peu influencée par la nature de la surface, elle est multimoléculaire par nature, puisqu'une

deuxième, puis une troisième, ... etc, couches adsorbées peuvent recouvrir la première couche [48,51].

L'adsorption physique est complètement réversible, et un équilibre est établi très rapidement. Elle est aussi d'une faible sélectivité vis-à-vis des solutés.

Le cycle d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sous changement de la nature de l'adsorbat [51].

III. 2. 2. Adsorption chimique:

L'adsorption chimique met en jeu des énergies, en général supérieures à 10Kcal/mol. Elle se traduit par la formation de liens chimiques et superficiels entre les atomes ou molécules adsorbés, et elle est en général favorisée par un accroissement de température. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnie au maximum de recouvrement d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat [50].

En outre l'adsorption chimique se caractérise par une réaction chimique qui est généralement irréversible ; la désorption est plus difficile [52].

Les différences entre la physisorption et la chimisorption sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau III. 1: Différences principales entre l'adsorption physique et chimique [48]:

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physique de VAN DER WAALS	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

III. 3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption:

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

III. 3. 1. Nature de l'adsorbant:

En règle générale, les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, les solides non polaires, tels que le charbon, adsorbent de préférence des substances non polaires [46,53].

III. 3. 2. Type d'adsorbant [46,54]:

Le type d'adsorbant est caractérisé par:

- Le volume total des pores.

- La distribution de la grandeur des pores.
- La surface développée du matériau.

III. 3. 3. Nature de l'adsorbat:

Il est caractérisé par:

Sa polarité: un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire [46,53];

Son poids moléculaire [54];

Sa taille moléculaire [54].

III. 3. 4. Nature du milieu dont le produit devra être adsorbé:

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante [45].

III. 3. 5. La température:

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid.

La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique. Cependant, il est possible de rencontrer des processus de chimisorption endothermique [51].

III. 4. Mode de mise en œuvre de l'adsorption:

III. 4. 1. Adsorption statique [54,55,46]:

Lorsqu'on met en contact un fluide avec un adsorbant, on remarque une diminution de la concentration du composé adsorbé dans le mélange jusqu'à l'équilibre. Cette diminution peut être suffisamment importante pour qu'un simple contact dans une cuve avec agitation soit utilisé pour obtenir une purification du produit qu'on désire purifier. L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption.

Cette vitesse globale est régie par:

- Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence
- La concentration et la taille du soluté adsorbable.
- La surface offerte qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.
- Les conditions expérimentales: pH, température, forces ioniques.

III. 4. 2. Adsorption dynamique:

L'adsorption sur colonne est un procédé efficace et économique, à cause de son double rôle qui se résume d'une part dans l'adsorption des particules qui présentent une affinité à l'adsorbant et d'autre part, à un filtre, empêchant le passage des matières organiques et de nombreux composés.

L'adsorption sur lit fixe est le procédé de contact solide - fluide le plus utilisé.

L'adsorbant est disposé en vrac dans des colonnes, et ses particules ont une granulométrie étroite mais leur taille moyenne peut se trouver entre 60mm et 5 mm suivant les opérations [56].

III. 5. Les données de mesure de l'adsorption:

Les isothermes d'adsorption, doivent correspondre à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase gazeuse et l'adsorbat fixé sur le solide, sont généralement représentés dans un diagramme avec en ordonnée la quantité adsorbée (exprimée en masse ou en volume) et en abscisses la pression relative [51].

III. 6. Classification des isothermes:

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés des différents chercheurs a permis en 1940 à Brunnauer, Emmett et Teller [51,48] de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentés sur la figure III. 1.

III. 6. 1. Isotherme de type I

L'isotherme de type I représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou "micropores" de diamètre inférieur à 25 Å environ. Puisque les diamètres des micropores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz, les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions [57,51].

III. 6. 2. Isotherme de type II

Rencontrée très fréquemment, s'obtient quand les couches polymoléculaires n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est donné par des solides non poreux ou à macropores supérieur à 500Å [51,48].

III. 6. 3. Isotherme de type III

Ce type d'isotherme est assez rare, il indique la formation de couche polymoléculaire dès le début l'adsorption, et avant que la surface ait été recouverte, ce comportement suggère que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels ou les forces d'attractions sont les plus intenses [51].

III. 6. 4. Isotherme de type IV

Cette isotherme s'observe dans le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000Å°. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers.

La polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Il arrive un moment où les épaisseurs sur les lèvres des pores se rejoignent pour former un ménisque nécessaire à une plus facile adsorption dans les pores [48].

III. 6. 5. Isotherme de type V

Cette isotherme, est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions c'est à dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. C'est une isotherme très rare, caractéristique du solide poreux, ayant de diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV [48].

III. 7. Equations de différentes isothermes d'adsorption:

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, les modèles théoriques et empiriques ont été développés décrivant la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante, il s'agit d'isotherme d'adsorption [51].

III. 7. 1. Adsorption en monocouche :

Les isothermes de type I, décrivant une adsorption monomoléculaire [58]. Ce type d'isotherme est généralement décrit par le modèle de Langmuir et Freundlich.

- **Isotherme de Langmuir [58]:**

L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante :

$$x/m = q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (1)$$

x/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

q_m : Capacité d'adsorption ultime (mg/g)

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

b : La constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant; elle indique également l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (Q_m) et la constante de Langmuir $K_d = 1/b$ (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat), cette linéarisation est donnée par la relation suivante:

$$1/x/m = 1/(q_m b C_e) + 1/q_m \quad (2)$$

Si on trace $C_e/(x/m)$ en fonction de C_e on trouve une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée $1/q_m.b$.

- **Isotherme de Freundlich [58]:**

L'isotherme est décrite par l'équation empirique suivante:

$$x/m = K C_e^{1/n} \quad (3)$$

ou K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque température et qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante:

$$\text{Log } (x/m) = \text{log } K + 1/n \text{ log } C_e \quad (4)$$

Cette équation est celle d'une droite de pente 1/n, et d'ordonnée à l'origine log K.

En général, n est compris entre 0.8 et 2, et est proportionnel à la force de l'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé.

III. 7. 2. Adsorption en multicouche:

Le modèle le plus utilisé en pratique pour la description de ce type d'adsorption est le modèle de B.E.T [51].

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante:

$$X = Q_m A C_e / (C_s - C_e) [1 + (A-1)C_e / C_s] \quad (5)$$

X: quantité de soluté adsorbée (mg).

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

C_s: concentration du soluté dans en phase liquide à la saturation de l'adsorbant t (mg/l).

A: constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

X_m: quantité du soluté adsorbé ultime (mg)

III. 8. Application de l'adsorption [46]:

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilité des solutions éprouvées pour résoudre les problèmes spécifiques à chaque type d'industrie.

En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants:

- Séchage
- Traitement des huiles
- Traitement des gaz
- Industrie textile
- Décoloration
- Traitement des eaux

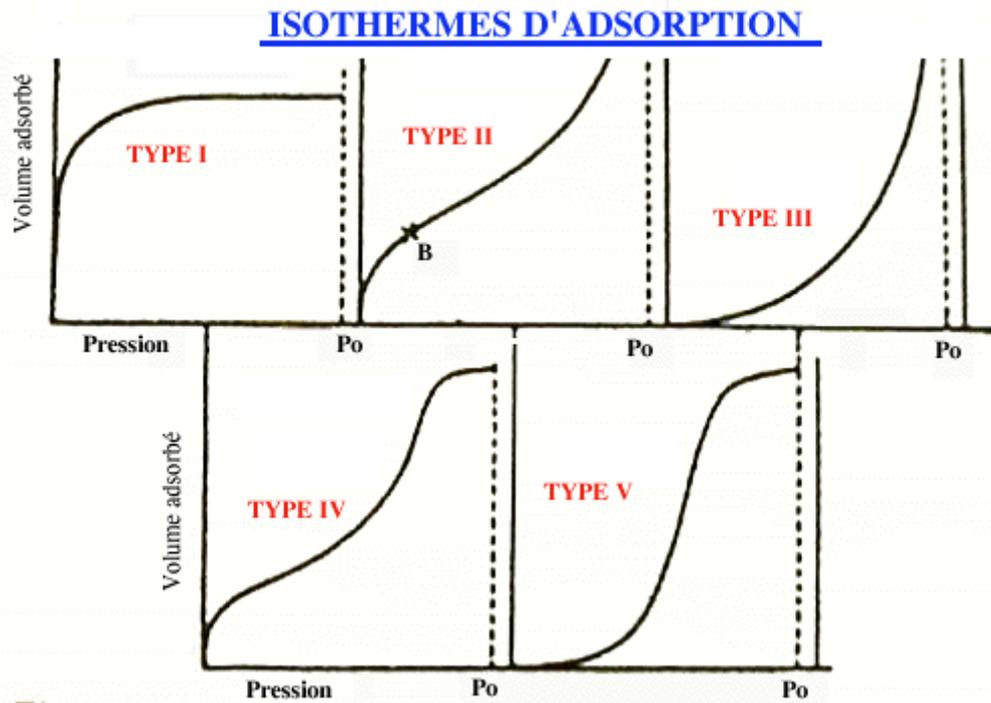


Figure III.1: Différents types d'isothermes d'adsorption

Chapitre IV
Les Adsorbants

IV. Introduction

Les premières utilisations de matériaux adsorbants datent de l'Antiquité. 3000 ans avant JC, les Egyptiens utilisaient du charbon pour soigner des blessures malodorantes et les Phéniciens 500 ans avant JC s'en servaient pour filtrer l'eau et la rendre potable [59].

Une des premières utilisations réellement industrielle s'était la décoloration du sucre de betterave sous le premier empire, alors que l'Angleterre empêchait l'approvisionnement de la France en sucre de canne. Le réel essor des matériaux adsorbants a été la première guerre mondiale où le charbon actif a été utilisé dans les masques à gaz et dans les systèmes de conditionnement d'air des premiers sous-marins [59].

IV. 1. Types d'adsorbants

Les produits adsorbants présentent une structure extrêmement poreuse. Leurs propriétés physiques leur permettent de capter et de stocker l'eau et l'humidité dans leurs orifices microscopiques, lesquels sont agencés en couches, pores et canaux. Les adsorbants sont insolubles dans l'eau. Sous l'effet de la chaleur, ils restituent l'humidité emmagasinée. Il existe différentes substances adsorbantes ; il se fabrique environ 150 000 t.an⁻¹ de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an⁻¹ de charbons actifs, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice [60].

IV. 1. 1. Charbon actif

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur [61].

IV. 1. 2. Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et n ≥ 1. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10¹⁰ V.m⁻¹, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires [60].

IV. 1. 3. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ qui conduit à un produit de composition approximative Al₂O₃, 0.5 H₂O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores

est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [60].

IV. 1. 4. Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)_4 en phase aqueuse obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [60,62].

IV. 1. 5. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [60].

IV. 2. Caractéristiques des adsorbants:

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométrique comme suit [63]:

- La Surface spécifique.
- La Distribution des tailles des grains.
- La Distribution de taille des pores.
- Le Potentiel Zêta.

IV. 3. Généralités sur les biomasses

IV. 3. 1. Les champignons :

Les champignons, organismes eucaryotes apparents aux végétaux, mais qui s'en distinguent, en particulier, par leur mode de nutrition non photosynthétique. Ils constituent un groupe de thallophytes d'une extrême variété qui a colonisé tous les milieux, terrestres ou aquatiques et jouent un rôle primordial dans l'écologie de la planète en recyclant la matière organique morte. L'étude des champignons est la mycologie.

Ils ont de multiples utilisations, en agroalimentaire, en Industrie et en médecine, soit à cause de leur mode de vie, soit à cause des enzymes qu'ils excrètent, soit encore à cause des autres substances qu'ils produisent [64].

Les champignons filamenteux sont connus pour leur haute capacité de produire une large variété des protéines extracellulaires, acides organiques et autres métabolites. Ils sont aussi connus pour leur capacité de s'adapter aux contraintes environnementales sévères.

Autre que la production des métabolites de haute valeur tels que les enzymes, les acides organiques, les antibiotiques et certaines vitamines. Les champignons filamenteux sont devenus un matériau très intéressant pour le biotraitement des éléments contaminant les eaux usées tels que les matières organiques et inorganiques. Ils présentent, particulièrement des propriétés d'adsorption intéressantes vis-à-vis des métaux. Car leur paroi cellulaire contient en effet une forte proportion de chitine et/ou de chitosane ainsi que des groupements anioniques qui présentent un pouvoir adsorbant élevé vis-à-vis de la plupart des cations métalliques [65,66].

Les champignons filamenteux forment une grande famille, parmi lesquels on a choisi *Pleurotus mutilus* dont la biomasse fait l'objet de notre travail.

A. *Pleurotus mutilus*:

C'est une basidiomycète, utilisé pour produire la Pleuromutiline (antibiotique à usage vétérinaire).

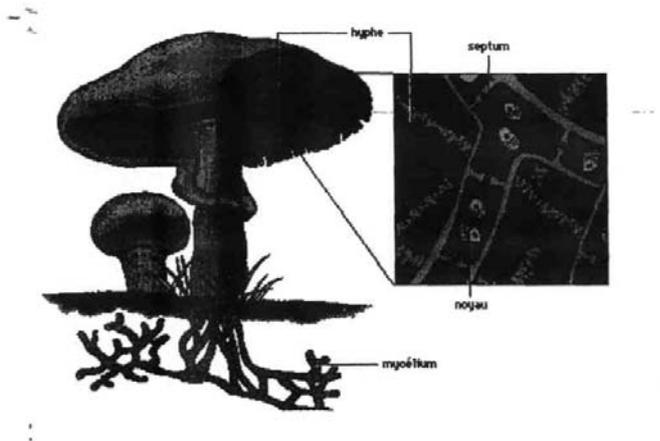


Figure IV. 1. Anatomie d'un basidiomycète. [67].

A. 1. Taxonomie du *Pleurotus mutilus*

La classification des espèces du genre *Pleurotus* est compliquée à cause de la nouveauté du produit (antibiotique) et selon des caractères morphologiques et biologiques, on a pu les classer suivant cette systématique [68]:

- Embranchement: Mycetes ;
- Sous embranchement: Septomycetes;
- Classe : Basidiomycetes;
- Ordre : Tricholomatales;
- Famille : Pleurotaceae;
- Genre : *Pleurotus*;
- Espece : *Pleurotus mutilus*.

On peut également les classer selon la couleur de leurs spores ; il s'agit de la couleur des spores et non de la couleur du champignon (les leuco spores: leuco blanc : blanc à crème pale : Pleurotus, tricholoma).

Les basidiomycètes appartiennent aux champignons supérieurs et sont sous forme d'un chapeau. Leur paroi est fortement chitinée. Ce phylum comprend de très nombreux types de champignons, qui ont comme caractéristique commune la production des cellules reproductrices (les basidiospores), élaborées par des organes appelés basides. Les basides se forment à l'extrémité de filaments mycéliens réunis en un corps fructifère appelé basidiocarpe (ou carpospore, c'est-à-dire le champignon cueilli). Les Basidiomycètes se séparent en deux ensembles principaux : les Hétérobasidiomycètes (ou Protobasidiomycetes) dont les basides sont cloisonnées en quatre cellules, et les Homobasidiomycètes (ou Autobasidiomycetes) à basides non cloisonnées [69,66].

B. Les drêches

L'industrie des boissons produit principalement des déchets de production, d'emballage et d'entretien/nettoyage des installations. Les brasseries engendrent de nombreux sous-produits et déchets qui peuvent être réutilisés, retraités ou recyclés [70].

B. 1. Définition:

Les drêches de brasserie sont un sous-produit végétal de grande qualité issu de la fabrication de la bière. Ils peuvent être intégrés en tant qu'aliment protéique végétal dans les rations des animaux de rente. Fraîches, ensilées ou séchées, les drêches constituent un complément protéique appétent que les bovins, les ovins, les chèvres et les chevaux consomment volontiers [71].

B. 2. Origine des drêches de brasserie

Lors de la production de la bière, la première étape consiste à mettre les grains d'orge à germer. Des enzymes sont alors libérées : la cellulase, par exemple, qui intervient dans la décomposition de la cellulose, se retrouve dans les jus de la drêche. Après la germination, les grains sont broyés et cuits à 70°C, pendant une heure dans un brasseur. Au cours du brassage, la phase liquide et solide se séparent. La première poursuit son chemin dans le processus de fabrication de la bière et la seconde correspond aux drêches de brasserie constituées des écorces et des germes de l'orge [72].

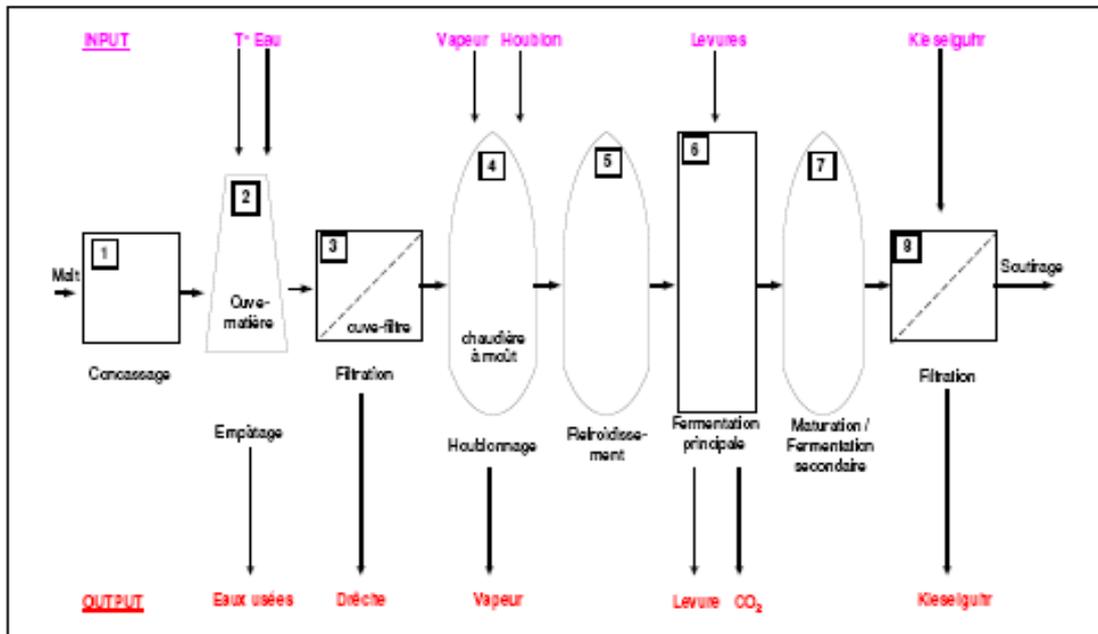


Figure IV. 2: Processus de la fabrication de la bière

B. 3. Composition chimique et valeur nutritive [73].

Leur composition chimique ne varie pas dans la mesure où les processus technologiques dont elles sont issues restent les mêmes.

- leur valeur énergétique nette tourne autour de 0.92UFL / kg de MS.

Elle découle surtout d'une teneur importante en matière grasse. La présence de cellulose contribue pour sa part à contrecarrer l'effet acidogène d'une ration trop riche en sucres et en amidon.

- elles sont riches en matières azotées peu solubles. Les PDIA représentent 70 % des PDIN. Ces protéines présentent en plus la propriété d'être riches en acides aminés que n'apportent pas les protéines microbiennes (MET notamment). Source de protéines « protégées », les drêches se révèlent être un correcteur azoté intéressant.

Dans des rations riches en énergie, elles constituent un apport en cellulose et hémicellulose qui favorise la rumination. Elles permettent en même temps de diversifier les sources d'énergie.

Chapitre V
Notion de plans d'expériences et
modélisation

V. Notions de plan d'expérience et modélisation

V. 1. Introduction :

La modélisation des processus est une opération qui répond à plusieurs objectifs dont l'importance relative dépend du phénomène étudié. Une fois établi il est possible de se rendre compte du comportement du système à la suite d'une modification d'un ou de plusieurs paramètres.

Le modèle permet donc de faire des prévisions, de formuler des recommandations, il ouvre de ce fait les voies vers les problèmes d'optimisation.

V. 2. Les modèles :

Un modèle est la représentation plus ou moins approchée d'un processus. Il en existe plusieurs types : mais lorsque l'ensemble du processus soumis à un examen est décrit de manière simplifiée au moyen d'un ensemble d'équations mathématiques. On dit alors qu'on a affaire à un Modèle mathématique [74].

V. 3. Hypothèses sur la modélisation des lois de comportement :

Nous supposons que les lois de comportement sont de la forme :

$$Y = F(A, B, C, \dots, Z, W) \quad (6)$$

Relation dans laquelle :

- * Y désigne la réponse à expliquer
- * F désigne la loi de comportement inconnue
- * A, B, C, Z sont les facteurs explicatifs de nature qualitative ou quantitative.
- * W représente les variables aléatoires à effets et homogènes engendrant une variabilité naturelle de la réponse, appelée généralement « le bruit de fond ».

Faute de connaître la loi de comportement F, on va chercher à identifier un modèle empirique, représentatif de la loi de inconnue dans le domaine d'intérêt D. Pour cela, nous ferons les deux hypothèses fondamentales suivantes :

V. 3. 1. Première hypothèse :

Le modèle est décomposable additivement en une partie déterministe G et une partie aléatoire H tel que :

$$Y = G(A, B, C, \dots, Z) + H(W). \quad (7)$$

G étant la partie déterminée de F

H étant la partie aléatoire de F

V. 3. 2. Deuxième hypothèse

La partie déterministe de G sera décrite par un modèle algébrique linéaire de la forme :

$$G(A, B, C, \dots, Z) = m + a_1 f_1(A) + a_2 f_1(A) + \dots + b_1 g_1(B) + b_2 g_2(B) + \dots + c_{11} f_1(A) g_1(B) + c_{12} f_1(A) g_2(B) + \dots \quad (7)$$

* a_1, b_1, c_{11}, c_{12} : sont les coefficients du modèle à estimer et f_1, f_2, \dots sont les fonctions des facteurs A, B, C, Z.

* Les termes produits $f = (A) g_1 (B) \dots$ Représentent les couplages d'effets (ou interactions) entre facteurs.

* La partie G (w) sera supposée distribuée par une loi de probabilité donnée [75].

V. 4. Formulation des modèles :

L'établissement d'un modèle requiert des résultats expérimentaux, et le problème est de connaître le nombre, la précision des résultats, la localisation des renseignements nécessaires à l'établissement du modèle. Donc, une planification des expériences à réaliser s'impose.

V. 5. La planification d'expérience :

Le terme plan d'expérience vient de l'anglais design of experiment qui se traduit par « conception des expériences ». En fait, la méthode englobe aussi bien la définition de la séquence d'essais à réaliser pour étudier un problème donné que l'analyse algébrique et statistique des résultats de ces essais.

V. 6. Schématisation du phénomène :

Schématiquement les deux grandes étapes qui encadrent l'expérimentation sont :

- En amont, la planification des expériences.
- En aval, l'analyse des résultats.

La planification, nécessite impérativement l'établissement d'une relation de cause à effet entre certains paramètres du phénomène étudié qui sont supposés avoir une influence sur le phénomène en question, et d'autres caractérisant les résultats appelés communément réponse.

Le système sera considéré comme une boîte noire, Figure

On cherchera simplement à définir d'une manière expérimentale la relation entre chacune des réponses et les différents facteurs étudiés, sans se préoccuper des phénomènes physiques, chimiques, mécaniques, qui régissent ces relations.

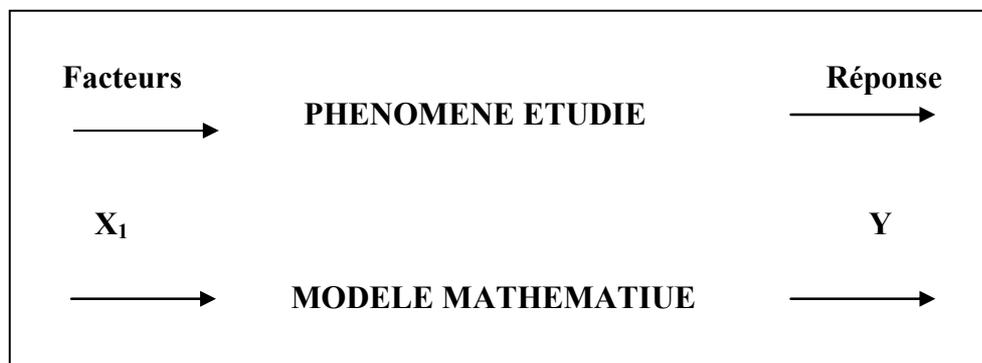


Figure V. 1: Schématisation de l'opération de modélisation [74,75]

Dans notre cas les facteurs seront :

X1 : désigne le pH

X2 : désigne la température (°C)

X3 : désigne la vitesse d'agitation

X4 : désigne la quantité du biosorbant

X5 : désigne la concentration initiale en métribuzine

Y : la concentration résiduelle en pesticide à adsorber

V. 7. Avantage de l'utilisation des plans d'expériences :

Un plan d'expérience permet d'étudier en même temps plusieurs réponses caractérisant le système. En général, chacune d'elle dépend de plusieurs facteurs à la fois, il n'en pas moins vrai que ces causes ne sont pas toutes aussi importantes les unes que les autres, étant donné qu'il n'est pas possible de résoudre le tout à la fois. Il est nécessaire de choisir les priorités, en s'intéressant aux causes suspectées d'avoir une influence importante. Donc, le plan d'expériences nous permet d'hierarchiser de façon chiffrée l'influence relative des différents facteurs.

V. 8. Objectif final des plans d'expériences :

L'objectif des plans d'expériences est de permettre l'élaboration d'un modèle mathématique moyennant le minimum d'essai avec détermination des coefficients qui servira à expliquer le phénomène étudié. Dans ce cas, il servira à connaître la valeur de la réponse sans effectuer l'expérience. Cette utilisation est apparentée à une simulation, elle permet par la suite une optimisation du phénomène étudié.

Toutefois, il ne faut pas perdre de vue l'intérêt financier à tirer par l'utilisation de ces plans d'expérience puisqu'ils nous permettent de gagner du temps, de l'énergie et des produits.

V. 9. Domaines d'application des plans d'expérience :

Les plans d'expériences sont habituellement appliqués dans la recherche et le développement de nouveaux produits ou procédés principalement dans :

- Les études de marketing
- Choix des principes technologiques et des matériaux
- Amélioration des produit ou des procédés
- Essais de qualification (fiabilité, environnement)
- Résolution des problèmes qualité en fabrication.

V. 10. Les types de plan ou matrices d'expériences :

Les matrices d'expériences existent sous différentes formes dont :

V. 10. 1. Les matrices d'Hadamard :

Le nombre d'expérience N qui les compose est toujours un multiple de 4. Se sont les matrices d'expériences dont les niveaux de chaque facteur ne prennent que deux états distincts

(-1 et +1), ou (-1) et (+1) correspondent respectivement aux valeurs limites inférieure et supérieure du domaine expérimental d'étude [74].

V. 10. 1. a. Objectif d'utilisation :

La matrice d'Hadamard constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour rechercher les facteurs influents dans un domaine expérimental donné, mais plus précisément pour séparer les facteurs en plusieurs classes suivant leurs influences sur la réponse.

Ce type de matrice permet de calculer les effets de K facteur avec $K \leq N-1$, ou N est le nombre d'expériences [74].

V. 10. 1. b. Construction de la matrice d'Hadamard

Le tableau VI. 2 présenté ci-après, donne les lignes de départ pour chaque nombre de facteur à étudier.

Tableau V. 1: Premières lignes des matrices d'Hadamard [74].

Les signes (-) et (+) symbolisent les niveaux (-1) et (+1) des variables codées

Nombre de facteurs	Nombre d'expériences	Ligne de départ
$K \leq 3$	4	++ -
$4 \leq K \leq 7$	8	+++ - + - -
$8 \leq K \leq 11$	12	++ - + + + - - - + -
$12 \leq K \leq 15$	16	+++ + - + - + + - - + - - -
$16 \leq K \leq 19$	2	++ - - + + + + - + - + - - - - + + -
$20 \leq K \leq 23$	24	+++ + + - + - + + - - + + - - + - + - -
		- - -

V. 10. 1. c. Algorithme de construction de la matrice d'Hadamard :

En partant de la ligne sélectionnée à partir du tableau précédent. L'élaboration de la matrice d'Hadamard se fait par application de l'algorithme suivant :

- Ecrire N-2 fois à droite, avec N le nombre d'expériences à réaliser.
- Supprimer les deux dernières colonnes
- Ajouter une ligne (-) [74]

V. 10. 2. Matrice factorielle complète 2ⁿ

V. 10. 2. a. Définition

Une matrice factorielle complète notée 2ⁿ est une matrice d'expérience obtenue en formant toutes les combinaisons des deux niveaux (-1) et (+1) de chacun des K facteurs à étudier [74], ou (-1) et (+1) correspondent respectivement aux valeurs limites inférieurs et supérieurs du domaine expérimental d'étude.

V. 10. 2. b. Objectif d'utilisation :

Ce type de matrice permet de calculer l'effet moyen, les effets spéciaux des facteurs, leurs interactions deux à deux, trois à trois, jusqu'à l'interaction générale entre les K facteurs [74].

V. 10. 2. c. La manière d'expérience

La manière d'expérience factorielle complète qui sera utilisée ultérieurement est notée 2^5 . Elle est formée des combinaisons décrites dans le tableau V. 2 en variables codées, où le X_i représentent les facteurs à étudier.

Tableau V. 2: Matrices d'expériences [74].

Les signes (-) et (+) symbolisent les niveaux (-1) et (+1) des variables codées

Expérience	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Expérience	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
1	-	-	-	-	+	11	-	+	-	+	+
2	+	-	-	-	-	12	+	+	-	+	-
3	-	+	-	-	-	13	-	-	+	-	+
4	+	+	-	-	-	14	+	-	+	+	-
5	-	-	+	-	-	15	-	+	+	+	-
6	+	-	+	-	+	16	+	+	+	+	+
7	-	+	+	-	+	17	-	-	-	-	-
8	+	+	+	-	-	18	0	0	0	0	0
9	-	-	-	+	-	19	0	0	0	0	0
10	+	-	-	+	+	20	0	0	0	0	0

V. 11. Définition des effets principaux et des interactions**V. 11. 1. l'effet principal**

L'effet principal appelé aussi l'effet simple il défini comme la variation de la réponse provoquée par un changement de niveau de ce facteur. Il caractérise l'influence individuelle de ce facteur, et se calcule en faisant la moyenne entre les valeurs obtenues par la différence entre la moyenne des réponses valeur de la réponse quand la variable associée est en niveau (+1) ou (-1)

V. 11. 2. les interactions:

Elles correspondent à l'effet simultané de deux ou plusieurs facteurs [74].

V. 11. 2. a. Interaction deux à deux

L'interaction entre les deux variables X_1 et X_2 a lieu si l'effet du changement de X_1 n'est pas le même pour les deux niveaux (-1) et (+1) de X_2 .

Dans la présente étude les interactions deux à deux seront:

X_1X_2 X_1X_3 X_2X_3 X_2X_4 X_3X_4 ou X_1X_2 désigne l'interaction entre les variables X_1 et X_2 , et donc l'interaction entre la masse d'abat et la température. Et de même pour l'ensemble des interactions restantes que nous avons considéré.

Ces interactions se calculent en faisant d'abord leurs produits, puis par la différence entre la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable est au niveau (+1) et la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (-1).

V. 12. La postulation du modèle :

Les différents effets peuvent être calculés en utilisant la méthode des régressions linéaires dite "des moindres carrés". En postulant le modèle mathématique suivant:

$$Y = B_0 + \sum b_{1i}x_{ui} + \sum b_{1j}x_{uj} + \dots \dots \dots [76,75,74] \tag{8}$$

B_0 : représente la valeur moyenne de la réponse.

b_1 : représentent les effets principaux.

b_{1j} : représentent les interactions deux à deux

b_{ijk} : représentent les interactions trois à trois.

b_{1234} : représentent l'interaction entre tous les facteurs

V. 13. Validité du modèle

L'équation de la régression est obtenue par application du programme Microsoft Excel et du logiciel approprié sous le nom de S. P. S. S, qui nous a permis de mener cette application à terme. La représentation obtenue est la meilleure possible dans le domaine adopté mais encore faut-il en discuter la valeur et ceci se fait à l'aide de l'examen de :

1/ La signification des coefficients

En comparant chaque coefficient avec son écart type qui représente l'erreur commise pour la détermination de ce dernier, on obtient des renseignements important. Si un coefficient est très grand par rapport à son écart type on le considéra bon sinon on l'éliminera. L'effet simple ou l'interaction peut-en être aussi éliminés si leurs valeurs sont négligeables [76,77].

Ces coefficients peuvent nous donner une interaction du phénomène étudié.

2/ L'analyse de la corrélation

Le coefficient R^2 qui représente le coefficient de corrélation, nous renseignera sur la validité du modèle. En effet, plus ce coefficient est loin de l'unité plus il sera considéré médiocre, et donc est moins représentatif.

3/ L'analyse des résidus

Comme leur nom l'indique, les résidus sont les différences entre la réalité et la représentation. Il y a donc n résidus qu'on obtient par différence entre les valeurs Y réellement

observées et celles qui sont fournies par l'équation de la régression, avec n étant le nombre d'essais.

Une étude de la distribution de ces résidu par rapport à l'axe des abscisses reflète plus en moins la validité du modèle. En effet, plus les résidus sont distribués de part et d'autre par rapport à l'axe des abscisses des graphes qui le représentent plus le model est bon.

4/ L'analyse de la régression

L'examen des graphes des régressions accompagnant le modèle postulé permettra de voir plus clairement la localisation de chaque point expérimental par rapport à sa valeur déterminé à partir de la régression, et donc du modèle, le tout sur le même graphe [77,76].

5/ Le seuil de confiance

Les résidus qui seront fournis après application de la régression linéaire seront à 95%. 0.05 est le seuil de confiance généralement adopté en génie des procédés [76].

Chapitre VI
Matériels et Méthodes

VI. 1. MATERIELS

VI. 1. 1. Matériel biologique:

Les biosorbants utilisés dans la présente étude sont:

Biosorbant I: Le champignon *Pleurotus mutilus* qui nous parvient de l'unité de production d'antibiotique du complexe SAIDAL de Médéa, où, il est utilisé pour la production de l'oxytétracycline en bouillon fermenté.

Biosorbant II: La drèche issue de la production de la bière de l'Unité sis à la zone industrielle de Rouiba.

Les échantillons ont été prélevés durant la période allant du mois de mars au mois de juin 2006.

Le champignon utilisé (Fig. VI. 1) se présente sous forme de blocs stratifiés, tendre, humide, de couleur marron clair et d'aspect terreux avec une odeur caractéristique.

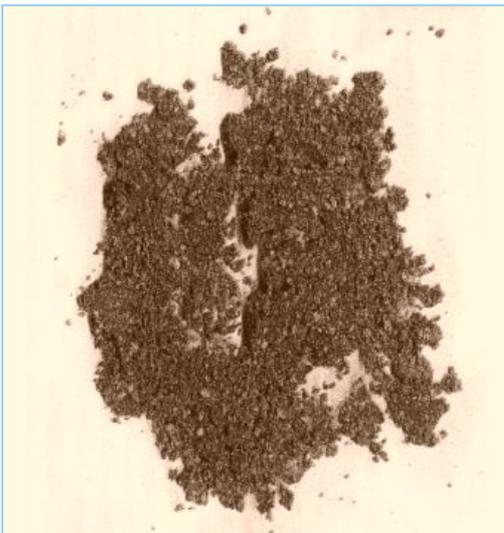


Figure n° VI. 1: Biomasse I (Pleurotus mutilus) à l'état brute

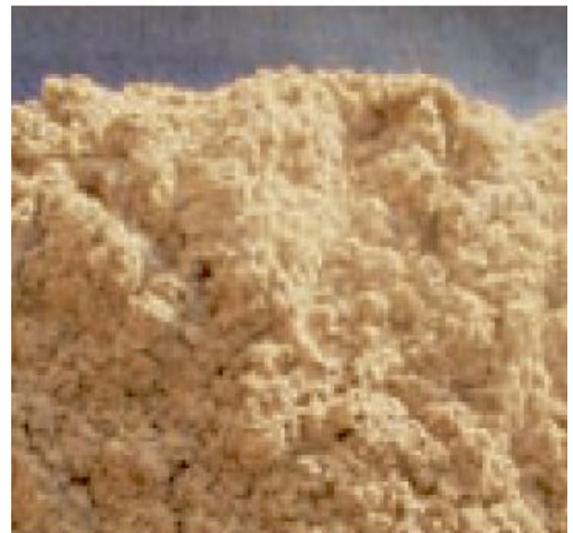


Figure n° VI. 2 : Biomasse II (La drèche) à l'état brute

La drèche récupérée (Fig VI. 2) est sous forme de fibres humides, de couleur marron jaunâtre et d'aspect herbeux, avec une odeur particulière éthylique.

VI. 1. 2. Matériels non biologiques:

a. Solution et produits utilisés:

- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 0,1N préparée à partir de cristaux de NaOH type: *Cheminova international*, S.A 98% pur
- Acide chlorhydrique HCl, type *Merk* 37% pur

b. Petit matériel

- Tamis de différents diamètres: 620, 400, 250 et 160 μm
- Micropipettes de 1, 2, 5, 10 et 20ml
- Thermomètre en verre
- Mortier en verre

c. Appareillage:

- Spectrophotomètre UV_Visible type: *SHIMADZU UV* mini 1240
- Etuve type: *MEMMERT* 40050-IP20
- Balance électronique: *Sartorius* BP 121S, précision 10^{-4}g
- pH mètre de type *CRION BASIC* 20
- Broyeur électronique domestique type Moulinex
- Four type *Volea MC-18 PROLABO*
- Agitateurs à plaque type: *JANKE ET KUNKEL IKA- WERK*

VI. 2. METHODES:

VI. 2. 1. Préparation des biosorbants:

a. Prétraitement physique:

Biosorbant I

Les feuillets de biomasse sont séparés, étalés dans de grands plateaux et laissés à l'air libre. Une fois sec, plusieurs lavages sont effectués à raison de 1 volume de biomasse pour 2 volumes d'eau.

Après un séchage à l'air libre pendant 24 heures puis à l'étuve à 50 °C (pendant 24 heures), succède le broyage mécanique et le tamisage. Les différentes gammes de granulométrie sont représentées sur les figures : VI. 3, VI. 4, VI. 5, et VI. 6

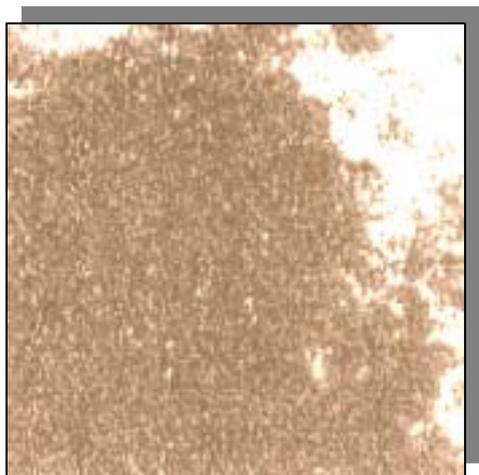


Figure VI. 3 : granulométrie] 160 – 250] μm

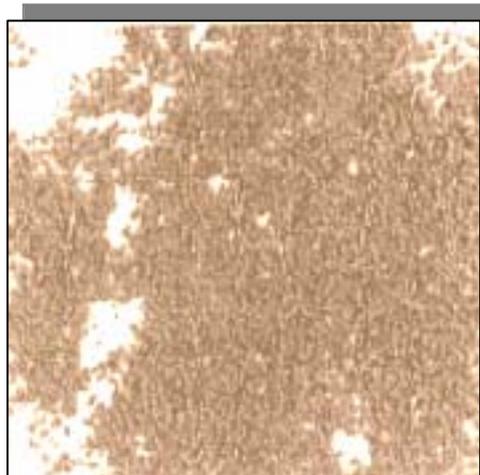


Figure VI. 4 : granulométrie] 250 – 400] μm



Figure VI. 5 : granulométrie] 0 – 160] μm



Figure VI. 6 : granulométrie] 400 – 625] μm

Biomasse II

Elle subit le même traitement que la première biomasse, hormis le broyage mécanique et le tamisage.

VI. 2. 2. Caractéristiques structurales:

Afin de préciser plus amplement la structure du biosorbant, une analyse spectroscopique à infrarouge a été réalisée.

a. Spectroscopie infrarouge:

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques du biosorbant. Elle consiste à préparer des pastilles par compression du biomatériau avec du bromure de potassium (KBr) comme support. On broie ainsi 300 mg de KBr pur avec 1 mg du solide biosorbant ; une pastille transparente est ainsi obtenue puis fixée délicatement sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge. Les spectres entre (4000 et 500 cm^{-1}) obtenus pour chaque biomasse sont enregistrés.

b. Microscope électronique à balayage

Le MEB donne des informations sur la morphologie (finesse, état de surface etc....) et la structure interne de notre biomasse.

L'examen d'un échantillon de biomasse est réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Deux grossissements ont été réalisés (G x 1634 et G x 4708).

VI. 2. 3. Caractéristique physico-chimique des biosorbants:

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption du pesticide sur les deux biomasses, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques physiques de chaque biosorbant, parmi elles, l'humidité, la masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total ainsi que la porosité.

- **Granulométrie:**

Les granulométries sont obtenues par tamisage (uniquement pour la biomasse I)
Les gammes de granulométrie de travail sont les suivantes:] 0 – 160] μm ,] 160 - 250] μm ,] 250 - 400] μm et] 400 - 625] μm .

- **L'humidité**

C'est le rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenu dans un matériau au poids du solide humide. Le biosorbant de masse M_0 est mis à sécher dans l'étuve à une température de 110°C, jusqu'à une masse constante M_1 , cette valeur est atteinte en 24 heures. L'humidité est calculée par la relation suivante:

$$\%H = (M_0 - M_1) / M_0 \quad (6)$$

M_0 : masse du biosorbant avant séchage (g).

M_1 : masse du biosorbant après séchage (g).

- **La densité réelle:**

La densité réelle est le rapport de la masse volumique réelle du solide sur la masse volumique de l'eau:

$$d_r = \rho_r / \rho_{\text{eau}} \quad (7)$$

La masse volumique réelle est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume réel en éliminant le volume entre les particules.

La densité réelle est déterminée en mettant le biosorbant dans une étuve à 110°C pour le déshydrater. Une certaine quantité de ce biosorbant sec est pesée dans une fiole jaugée 10ml tarée; puis remplie de méthanol et ensuite pesée pour une seconde fois. Ce dernier constitue le rapport de la masse du méthanol déplacé (déterminée expérimentalement) et la masse volumique du méthanol, selon la relation suivante:

$$d_r = M_{\text{bio}} \rho_m / [M_{\text{met}} - (M_{\text{met+bio}} - M_{\text{bio}})] \rho \quad (8)$$

d_r : densité réelle

M_{bio} : masse du biosorbant à analyser (g)

$M_{\text{met+bio}}$: masse du biosorbant additionné de méthanol jusqu'à remplissage de la fiole (g)

$M_{\text{met+bio}} - M_{\text{bio}}$: masse du méthanol nécessaire pour remplir la fiole (g)

$[M_{\text{met}} - (M_{\text{met+bio}} - M_{\text{bio}})]$: masse du méthanol seul déplacé par la biomasse (g)

ρ_m : masse volumique du méthanol = 0.792 g / cm³

ρ : masse volumique de l'eau = 1 g / cm³

- **La densité apparente:**

La densité apparente est le rapport de la masse volumique apparente du solide sur la masse volumique de l'eau:

$$d_{\text{app}} = \rho_{\text{app}} / \rho_{\text{eau}} \quad (9)$$

La masse volumique apparente est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume apparent (volume réel + volume inter – particulaire).

La méthode consiste à mettre une quantité de biosorbant correspondant à un volume V (V_{app}) dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette, elle est donnée par la relation suivante:

$$d_{\text{app}} = M / V \cdot \rho \quad (10)$$

d_{app} : densité apparente

M : masse de l'échantillon (g)

ρ : masse volumique de l'eau = 1 g / cm³

- **La porosité totale:**

La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_v) sur le volume apparent du biosorbant (V_{app}). Pour la mesure de la porosité (ε), nous utilisons une éprouvette de 10 ml que nous remplissons jusqu'à un volume de 2 ml (V_1) soit alors une masse totale M_1 , nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume (V_T) de 4 ml soit alors la masse M_2 . La porosité se calcule par la relation suivante:

$$\varepsilon = V_v / V_{app} = [(M_2 - M_1) / \rho_{méth}] - V_T / V_1 \quad (11)$$

- **Volume poreux total:**

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

$$V_{P.T} = [1/d_{app} - 1/d_r] \cdot 1/\rho_{eau} \quad (12)$$

d_{app} : la densité apparente
 d_r : la densité réelle
 ρ_{eau} : la masse volumique de l'eau

VI. 3. pH du biosorbant:

Pour mesurer le pH du biosorbant, des quantités variables de chaque biomasse (7g, 10g, 25g) sont introduites dans 1 litre d'eau distillée. On laisse agiter une demi-heure. La mesure du pH du surnageant nous donne le pH de la biomasse.

VI. 4. Détermination de la matière organique et de la matière minérale [78]

Afin de mieux définir la composition de nos biosorbants (I et II), nous avons déterminé les proportions que représentent la matière organique et la matière minérale, en suivant le protocole présenté ci-dessous:

Peser une quantité M_0 de biomasse. La laisser sécher dans une capsule en porcelaine dans l'étuve à 110°C jusqu'à obtention d'une masse M_1 constante (généralement après 24 heures), ainsi on peut déterminer le taux d'humidité (H):

$$\%H = (M_0 - M_1) / M_0$$

La masse M_1 subit une calcination pendant 2 heures dans un four à 600°C, la masse obtenue représente la matière minérale (MM).

A partir de M_1 et MM, on déduit la matière organique (MO):

$$MO = M_1 - MM \quad (13)$$

VI. 5 Analyse de la métribuzine par spectrophotomètre U.V.

Afin d'étudier l'efficacité de notre procédé de biosorption aux traitements des eaux chargées en pesticides issues des ateliers de fabrications de ces derniers, nos recherches ont été élargies à un domaine de concentrations élevées en métribuzine jusqu'à 400mg/l qui peuvent être analysées par spectrophotométrie en ultraviolet U.V. de marque SHIMADZU, et la métribuzine est détectée à la longueur d'onde de 293nm. Cette dernière a été utilisée par plusieurs chercheurs, parmi eux : A. Cheikh (2003) dans le procédé de l'électrosorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain [79] et H. Djerroud (2004) dans la dégradation de la métribuzine par le système UV/H₂O₂ [80].

VI. 6. Essais de biosorption:

Toutes les expériences de biosorption en mode batch ont consisté à mettre en contact dans un Becher, sous agitation continue, à température et pH indiqués, une quantité précise de biosorbant avec une solution de métribuzine de volume et de concentration connue, le mélange est préalablement agité pendant 20 minutes afin de l'homogénéiser.

La détermination de la cinétique de biosorption se fait par l'évaluation de concentration résiduelle de la métribuzine à différents intervalles de temps.

La capacité de fixation à l'équilibre, exprimée en mg de métribuzine par gramme de biosorbant, est calculée par:

$$Q = (C_0 - C_e) V / M \quad (14)$$

C₀: concentration initiale du métribuzine dans la solution à t = 0 (mg/l)

C_e: concentration du métribuzine dans la solution à l'équilibre (mg/l)

V: volume de la solution (l)

M: masse du biosorbant introduit (g)

Chapitre VII
Résultats et Discussions

VII. Prétraitement du biosorbant

La performance d'un procédé de dépollution est évaluée par le bilan de la quantité d'eau dépolluée par rapport à la quantité d'eau ayant servi à la préparation du biosorbant.

L'innocuité de la biomasse est un facteur important afin d'écartier tout élément inhibiteur de l'adsorption. Et pour ce faire et pour les besoins des différents essais sur la dite biomasse, une quantité d'eau conséquente a été consommée lors des prétraitements, elle est estimée à 400 ml/g de biosorbant récupéré à l'état sec.

Le nombre de lavage est dicté essentiellement par notre soucis de travailler sur un matériau débarrassé d'impuretés éventuels générés ou issus lors du processus de fermentation. Cependant, lors de l'application à l'échelle industrielle, le nombre de lavage sera réduit au minimum.

Aussi, sur le plan pratique, le rejet industriel n'est jamais constitué d'une seule espèce polluante, c'est un système tellement complexe que le lavage de la biomasse pourrait être un facteur secondaire.

La biomasse (I) nous a été livrée humide, tendre, facile à s'effriter en contact de l'eau.

Une fois la phase de lavage achevée ; les biosorbants sont préséchés à une température de 50 °C puis stockés avant utilisation. Il est à noter que cette température ne modifie pas sa structure. Il est à noter que plusieurs modes de séchage de biomasse ont été utilisés par divers auteurs séchage à l'air [81], séchage à la chaleur [82], séchage sous-vide [83] ainsi que la lyophilisation [84].

Cependant, le séchage à la chaleur est le plus communément cité par plusieurs auteurs [82,83] et est généralement réalisé sous une température située entre 50°C et 80°C avec une prépondérance pour la valeur de 60 °C.

Simmons P. et al (1995) montrent que les biomasses de *Saccharomyces cerevisiae* et *Candida Sp* ne sont pas affectées par le mode de préparation. Que le biosorbant soit séché à l'air, à la chaleur ou lyophilisé, il présente des capacités voisines et comparables à celle de la biomasse fraîche [85]. Néanmoins, **Roux J.C et al** (1990) préconisent le séchage sous vide qui ne dénature pas la paroi mycélienne et aussi, augmente sa porosité [86].

Les marges de granulométrie sont choisies de façon à balayer un spectre couramment cité en bibliographie (inférieur à 1000 µm) [83, 87, 88], afin de situer l'optima.

Tassist et al (2003) ont testé des marges de granulométrie voisines aux nôtres pour l'étude de l'adsorption des métaux lourds sur la *streptomyces rimosus*: G1 <140µm < G2 <250µm < G3 <560µm < G4 <800µm [89].

VII. 1. Caractérisation structurale**VII. 1. 1. Analyse du spectre infrarouge:**

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge des deux biomasses étudiées c'est-à-dire *Pleurotus mutilus* et *la drèche* sont représentés respectivement sur les figures (VII.1& VII.2).

Les bandes d'adsorption des spectres nous ont permis d'avoir une approche des groupements fonctionnels principalement organiques constituant les biomasses. Les résultats montrent qu'ils sont conformes avec la composition chimique donnée par la littérature [90].

Les parois cellulaires des deux adsorbants sont composées essentiellement de :

- Groupements hydroxyles et carboxyliques en grande proportion ;
- Groupements amines:
- Les liaisons C=O observées correspondent à la fonction $\text{NH}_2\text{-C=O}$;
- le groupement phosphoré présent, se manifeste par les liaisons phosphorées et des liaisons simples C-H.

En comparant les deux spectres de la biomasse I et II, on retrouve en général les mêmes d'intensités de pics c'est-à-dire les mêmes groupements fonctionnels dans le domaine spectral étudié. Cependant, il apparaît que les surfaces de ces pics sont plus étendues dans le cas de la biomasse I.

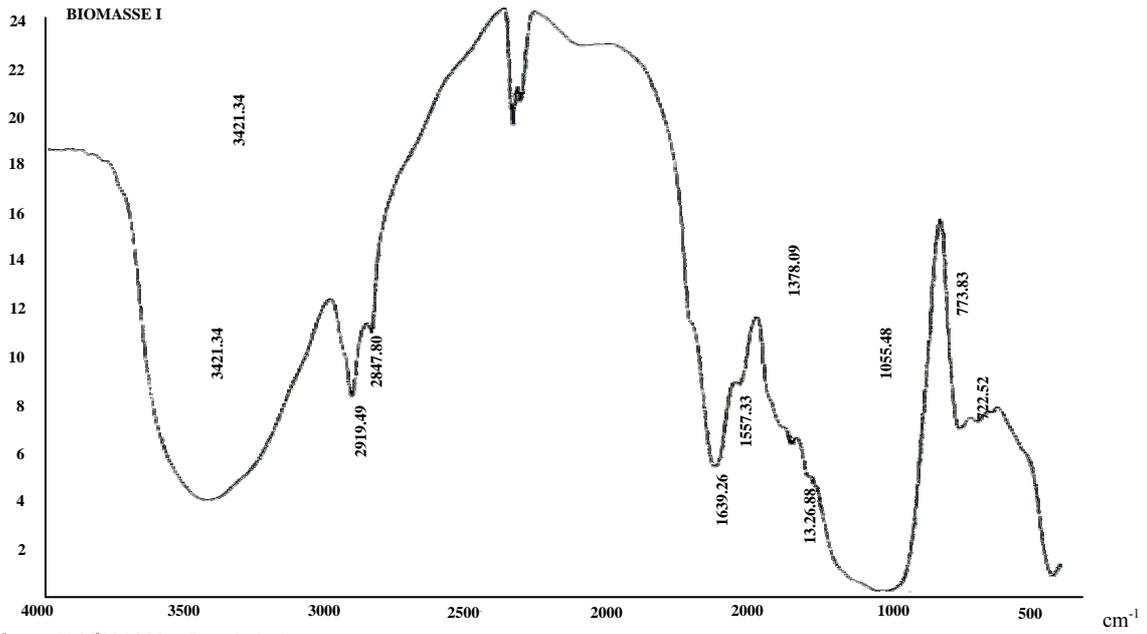


Figure VII.1 : Spectre IR de la biomasse I "Pleurotus mutilus"

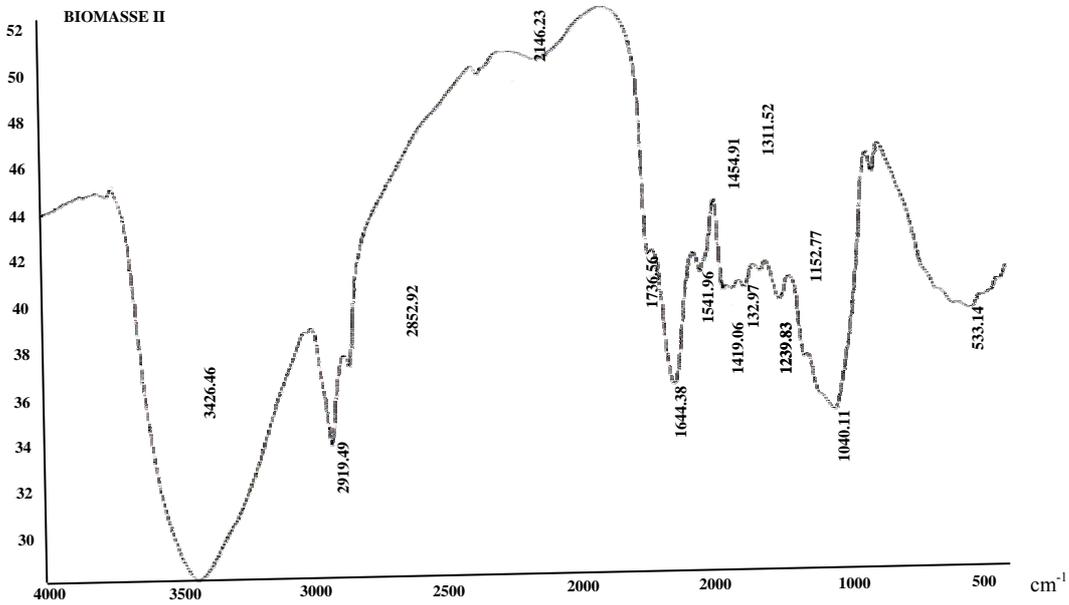


Figure VII.2 : Spectre IR de la biomasse II "drèche"

Les différents constituants des biomasses I et II sont représentés sur le tableau VII. 1.

Tableau VII.1 : Identification des spectres infrarouges [91]

Nombre d'ondes en cm ⁻¹	Domaine spectral en cm ⁻¹	Groupements	Identification probable	Leur présence dans la paroi
3426.46 (B _{II}) 3421.34 (B _I)	[3200-3600] [3300-3500]	Hydroxyde OH Amines NH	-OH (alcool et Phénol) -NH (Amines I ^{aire})	- N-acetylglucosamine - N- acetylmuramique - Acides aminés
2919.49 (B _{II}) et (B _I) 2852.92 (B _{II}) 2647.80 (B _I)	[2800-3200]	Groupement -CH Hydroxyles OH	-C-H (alcane) - C=-H (éthylénique) ≡C-H (acétylénique) -COH (aldehyde) -COOH (acide carboxylique)	Peptidoglycane et acides teichoïques Acides aminés et acides teichoïques
1736.56 (B _{II})	[1700-1750]	Groupement -CO	-NH-C=O (fonction amide) -C=O (cétone) -COOH (acide carboxylique)	Peptidoglycane et acides teichoïques
1644.38 (B _{II}) 1639.29 (B _I)	[1550-1650]	Amines II ^{aire}	- NH (Amines II ^{aire})	- N- acetylglucosamine -N-acetylmuramique
1541.96 (B _{II}) 1557.33 (B _I)	[1650-1515]	N-H	- Amide (I ^{aire} et II ^{aire})	-liaisons peptidiques * peptidoglycane *protéines -N-acetylglucosamine -N-acetylmuramique
1378.09 (B _I) 1372.97 (B _{II}) 1419.06 (B _{II}) 1454.91 (B _{II})	[1400-1500]	Groupement CH (Alcane)	- CH ₃ (Groupement méthyle)	Les radicaux des acides aminés
1326.88 (B _I) 1311.52 (B _{II}) 1239.83 (B _{II})	[1340-1250]	C-N	R- NH ₂ (Amine I ^{aire})	-acides aminés
1152.77 (B _{II})	[1230-1140]	C-OH	(Phénol)	- Tyrosine
1055.48 (B _I) 1040.11 (B _{II})	[1075-1010]	C-OH P-O-C	R-CH ₂ OH (OH I ^{aire}) O R-C-O-P-O-C-R' OH	N- acetylglucosamine -N-acetylmuramique Esters Phosphoriques: * Phospholipides; * Acides teichoïques
896.73 (B _{II}) 773.63 (B _I) 722.52 (B _I)	[700-1200]	Groupement alcane	C-C	- CH ₃ (peptidoglycane) - acides teichoïques
456.33 (B _I)	[440-590] [450-550]	O-P-O S-S	O R-C-O-P-O-C-R' OH	- Esters Phosphoriques: * Phospholipides; * Acides teichoïques - Pont S-S intra-protéique Entre deux résidus cystéine

VII. 1. 2. Microscope électronique à balayage

L'analyse de l'échantillon représentant la biomasse I, nous permet d'observer la morphologie des particules biosorbantes du *pleurotus mutilus*. Il apparaît en effet un amas d'aspect filamenteux avec des contours irréguliers et la présence de formes sporulés.

Les micrographies obtenues dans ces conditions sont présentées sur les figures VII. 3 et VII. 4.

VII. 2. Caractérisation physico-chimique des biosorbants:

Les caractéristiques particulières des biosorbants: sont déterminées pour les différentes granulométries et regroupées dans les tableaux : VII. 2 et VII. 3.

Tableau VII. 2 : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant I (*Pleurotus mutilus*)

Granulométrie (μm)	0 - 160	160 - 250	250 - 400	400 - 625
Humidité (%) $\pm 10^{-2}$	2.89	2.81	2.74	2.62
d_r	1.51	1.43	1.4	1.38
d_{app}	0.32	0.38	0.41	0.42
Porosité	0.62	0.63	0.66	0.68
V.P.T (cm^3/g)	2.46	1.93	1.72	1.65

Tableau VII. 3: Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant II (*drèche*)

Humidité (%) $\pm 10^{-2}$	9.49
d_r	1.45
d_{app}	0.2
Porosité	0.52
V.P.T (cm^3/g)	4.31

Les résultats obtenus montrent que les biosorbants sont faiblement hygroscopiques, ce qui corrobore les résultats obtenus par **W. Arbia [92]** concernant des biomasses marines.

Pour la biomasse I, le volume poreux total augmente avec la diminution de la granulométrie, ceci s'explique par le fait que la surface de contact diminue avec l'augmentation de la granulométrie.

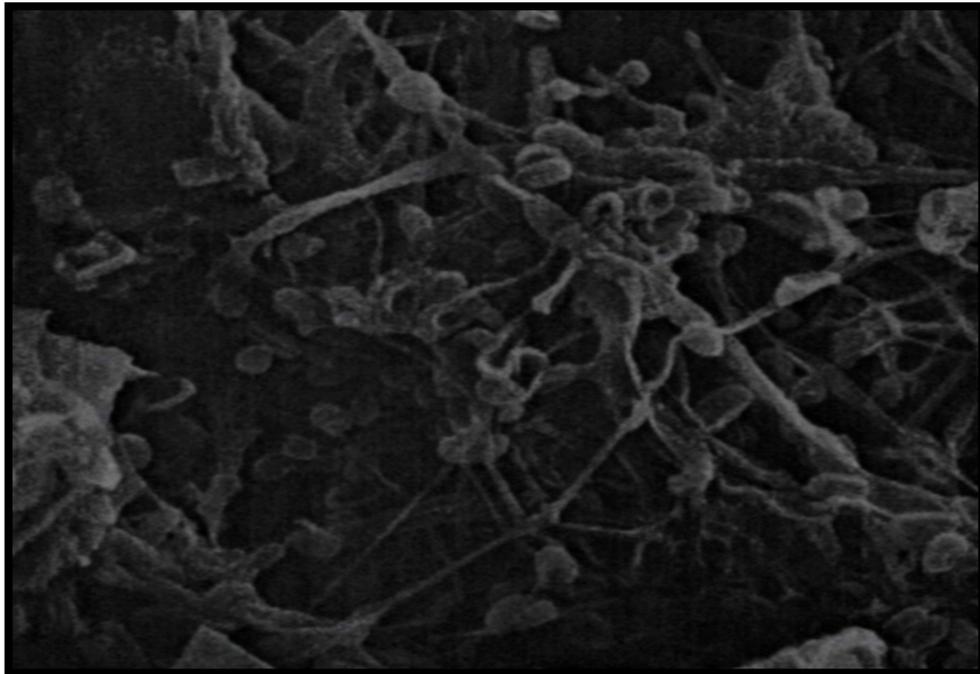


Figure VII. 3: Observation par microscope électronique à balayage de la biomasse I (Gx1437)

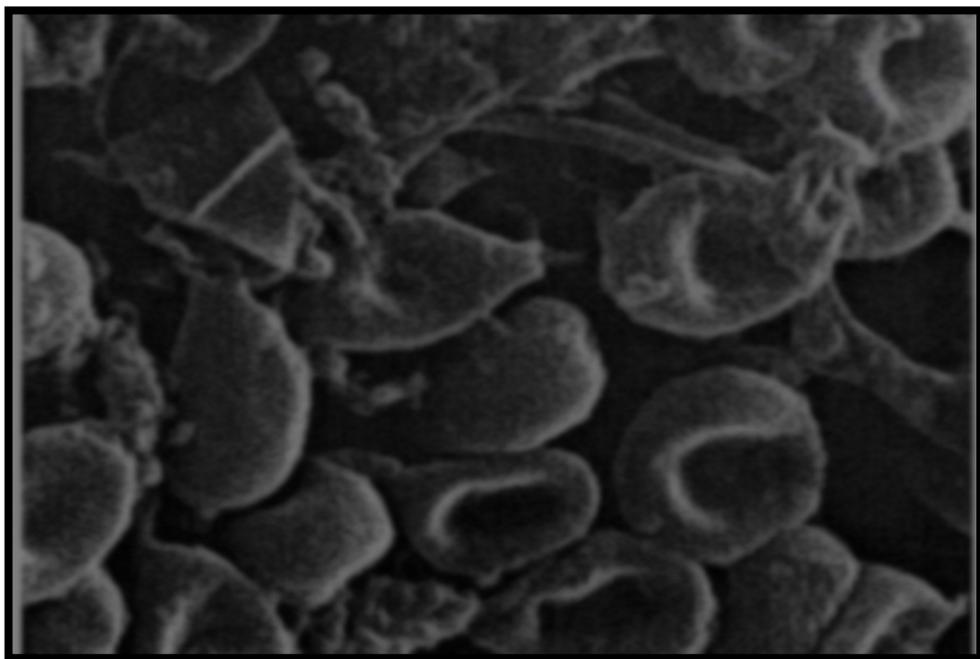


Figure VII. 4: Observation par microscope électronique à balayage de la biomasse I (Gx4807)

On peut dire aussi que les deux biomasses présentent des densités réelles similaires, mais des densités apparentes très différentes. La densité apparente de *pleurotus mutilus* « apparaît » environ deux fois plus élevée que celle de la drèche.

VII. 3. Mesure du pH libre

On appelle pH libre de la biomasse, le pH du surnageant (eau distillée) dans lequel se trouve la biomasse après agitation et stabilisation. La valeur du pH mesurée dépend de la quantité de biomasse et du volume d'eau distillée utilisée. Cependant, nous avons appliqué la méthode normalisée NFT 90008, concernant la mesure du pH des sols qui est d'ailleurs largement appliquée par plusieurs auteurs pour les boues et biomasses [89]. Nous utilisons la biomasse à une concentration de 2g/l sous une agitation moyenne correspondant à 250 trs/min, et ce, pendant une durée nominale de 90 minutes.

L'étude de l'évolution du pH libre en fonction du temps d'agitation a conduit aux résultats illustrés sur la figure VII. 5.

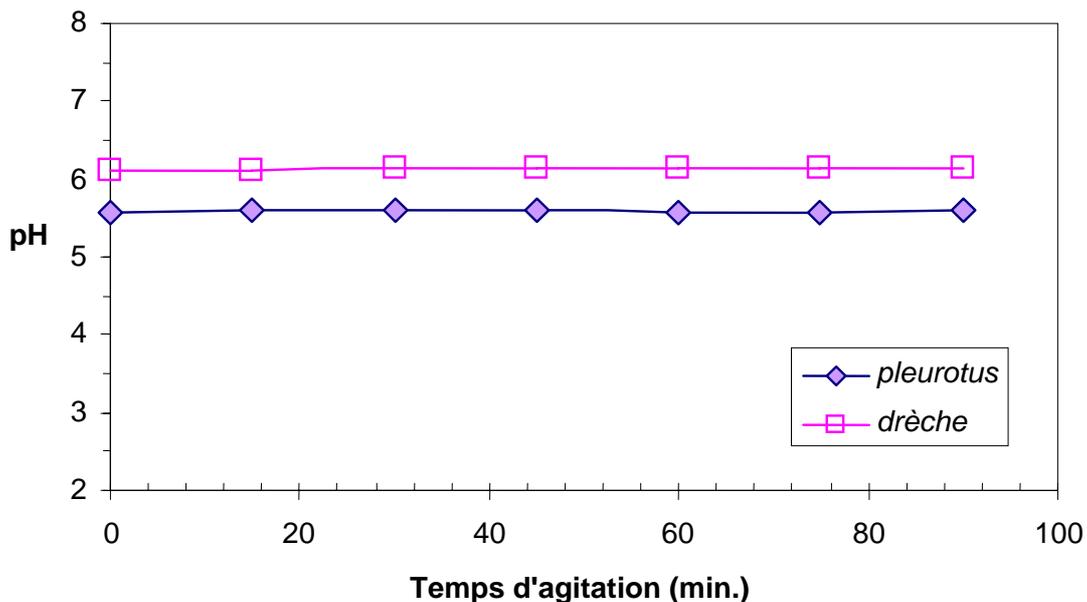


Figure VII. 5. Mesure du pH libre des deux biomasses en fonction du temps
Quantité de biosorbant = 2g, Agitation = 250tr/min, T = (25 – 30)°C

- a) ◇ *Pleurotus mutilus*
b) □ drèche

Au vu de ces résultats, il apparaît que pour les deux biomasses, la valeur du pH obtenue s'est stabilisée dès le début de l'agitation et n'a point varié durant l'agitation.

Les valeurs obtenues sont donc de 6,1 et 5,6 respectivement pour Pleurotus et la drèche ce qui leur confèrent un caractère légèrement acide.

VII. 4. Détermination de la matière organique et la matière minérale:

L'analyse effectuée sur les deux biosorbants afin de déterminer sa composition organique et minérale montre que la matière organique représente la proportion la plus importante correspondant à la fraction supposée être impliquée dans le phénomène d'adsorption.

- La biomasse I MO = 76.64%
- La biomasse II MO = 85.42%

Les résultats obtenus sont représentés sous forme d'histogramme (fig. VII. 6).

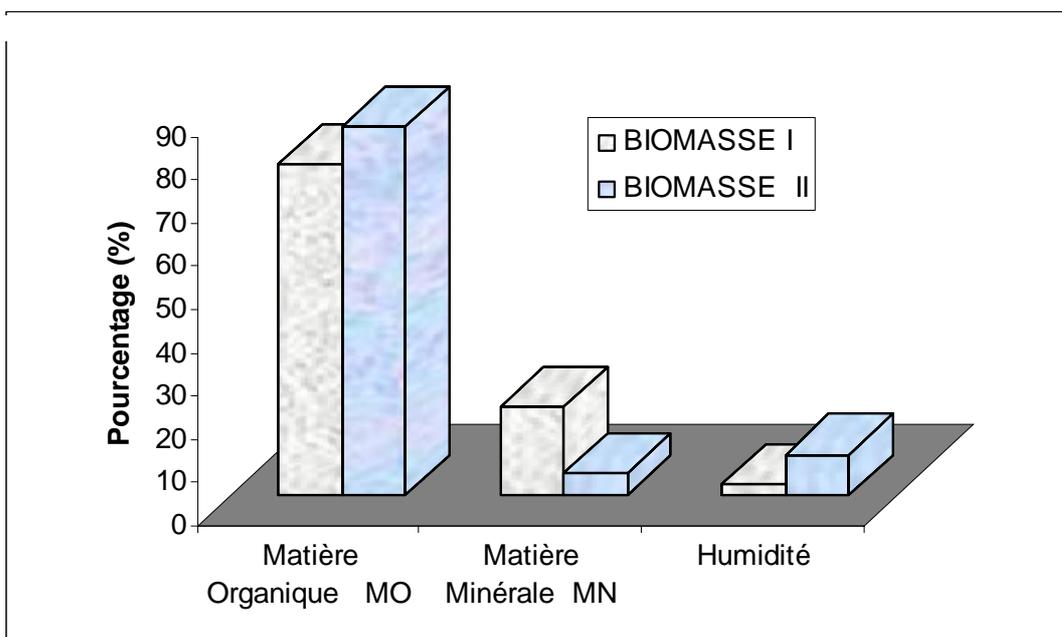


Figure VII. 6 : Proportion des différents constituants des deux biomasses.

VII. 5. Essais de biosorption:

Dans le but d'étudier les propriétés d'adsorption de nos biomatériaux vis-à-vis de la métribuzine, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de divers paramètres physico-chimiques.

A. Influence de la granulométrie:

Les conditions opératoires que nous avons adopté pour l'étude de l'influence de la granulométrie sont résumées sur le tableau VII. 4.

En ce qui concerne la gamme des granulométries utilisées, nous avons reconduit celles généralement prises en compte par divers auteurs sur l'étude des biomasses à savoir :
] 0 – 160[μm , [160 – 250[μm , [250 – 400[μm , [400 – 625[μm .

Il est à noter que l'étude de l'influence de la granulométrie a été menée à bien uniquement pour la biomasse I (*Pleurotus mutilus*). Pour la drèche des difficultés sont apparues lors de l'opération du broyage. En effet, la drèche constitue un matériau techniquement peu apte à être stratifié, de ce fait nous avons préféré l'étudier tel quel.

Tableau VII. 4 Conditions opératoires pour différentes granulométries

	Biomasse I (<i>Pleurotus mutilus</i>)
Masse du biosorbant	2g
Concentration initiale en métribuzine	200mg/l
Volume de la solution de la métribuzine	50ml
pH initial de la solution	4
Vitesse d'agitation	250tr/min
Température	25°C

Cependant, les capacités d'adsorption à l'équilibre atteignent ont des valeurs très proches et ce pour les différents diamètres indiquant que les sites actifs ont été atteints mais néanmoins avec une vitesse de diffusion intragranulaire pénalisant les grosses particules [93].

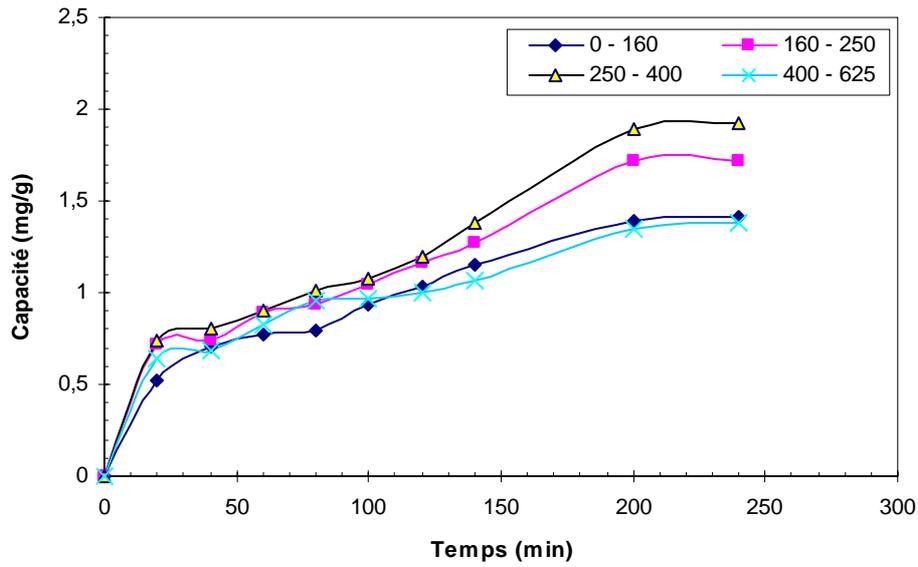


Figure VII. 7 : influence de la granulométrie sur la capacité de biosorption de la métribuzine : Quantité du biosorbant = 2g, [Met] = 200mg/l, V = 50 ml Agitation = 250 tr/min, pH = 4

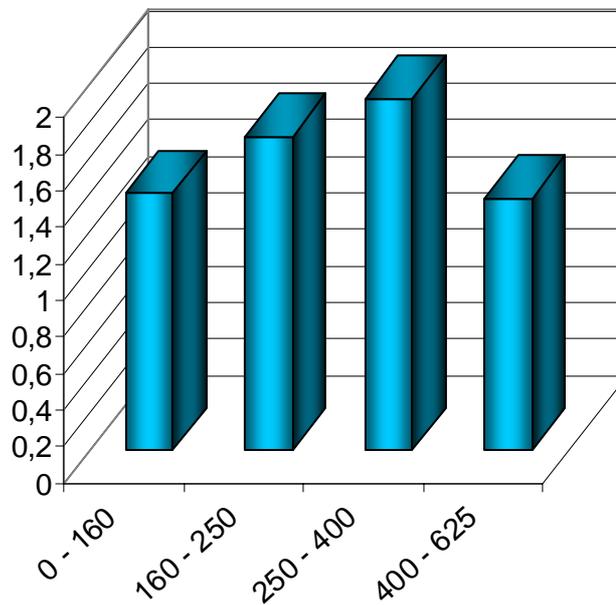


Figure VII. 8 : capacité d'adsorption à l'équilibre pour les différentes granulométries de l'adsorbant pleurotus mutilus

Selon **Erol Ayranci *et al.*** (2004), la taille des particules n'affecte pas sur la capacité de fixation de la métribuzine sur un tissu carbonique [94], c'est les cas de notre biosorbant II.

Toutefois, bien qu'ayant donné des résultats satisfaisants, les gammes] 160-250] μm et] 0-160] μm présentent des inconvénients. En effet, il se forme des agrégats de biomasse qui confèrent un aspect pâteux à la biomasse diminuant ainsi la surface de contact disponible, et peut causer des contraintes à l'échelle industrielle. Il semblerait que la gamme] 250 – 400] présente les meilleures capacités de biosorption soit 1.93 mg de métribuzine par gramme de biosorbant au bout de 240 minutes avec un bon comportement mécanique du biosorbant.

La surface de contact entre la phase solide constituée par le biosorbant et la phase liquide joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. La taille des particules adsorbantes affecte sensiblement la vitesse d'accumulation et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Par ailleurs, la diminution du diamètre des particules favorise la cinétique de transfert de deux façons [95]:

_ En augmentant la surface externe car la diminution de la taille des grains implique une augmentation du flux traversant la couche limite externe.

_ En facilitant l'accessibilité des sites et en réduisant l'étape de diffusion superficielle.

Il est à noter que l'intérêt de l'étude de la granulométrie est surtout d'éviter de travailler sur un support non homogène, dont la constitution peut varier d'un échantillon à un autre d'une part, et d'autre part, choisir la meilleure granulométrie qui n'est pas forcément celle qui donne les meilleurs résultats d'un point de vue cinétique de sorption, mais celle qui représente un compromis entre les qualités sorptives et le comportement mécanique.

B. Influence de la quantité de biomasse

Afin d'optimiser la quantité de biomasse requise pour une fixation maximale de la métribuzine, nous avons étudié l'influence du rapport: masse du biosorbant /Volume de la solution de la métribuzine sur la capacité de fixation de la métribuzine pour différentes quantités en biosorbant de 1g à 4g pour la biomasse I et de 1g à 3g pour la biomasse II.

Les conditions expérimentales sont représentées sur le tableau suivant:

Tableau VII- 5 Conditions opératoires pour étudier l'influence de la quantité du biosorbant

Paramètres	Biomasse I (<i>Pleurotus mutilus</i>)	Biomasse II (drèche)
Granulométrie	[250 – 400[μm	drèche traité physiquement
Concentration initiale en métribuzine	200mg/l	200mg/l
Volume de la solution de la métribuzine	50ml	50ml
pH initial de la solution	4	4
Vitesse d'agitation	250tr/min	250tr/min
Température	25°C	25°C
biosrbant	1 – 4 g	1 – 3 g

Le but de cette manipulation consiste à suivre l'évolution de la concentration de la métribuzine pour différentes quantités de biosorbants I et II. Les résultats sont représentés sur les figures VII. 9 et VII. 10.

Pour ce faire, nous avons effectué une série d'essais en introduisant dans chaque solution de la métribuzine aux quantités suivantes :

Pour la biomasse I:

- 1g de biomasse pour une concentration de 200mg/l du métribuzine
- 2g de biomasse pour une concentration de 200mg/l du métribuzine
- 3g de biomasse pour une concentration de 200mg/l du métribuzine
- 4g de biomasse pour une concentration de 200mg/l du métribuzine

Pour la biomasse II:

- 1g de biomasse pour une concentration de 200mg/l du métribuzine
- 2g de biomasse pour une concentration de 200mg/l du métribuzine
- 3g de biomasse pour une concentration de 200mg/l du métribuzine

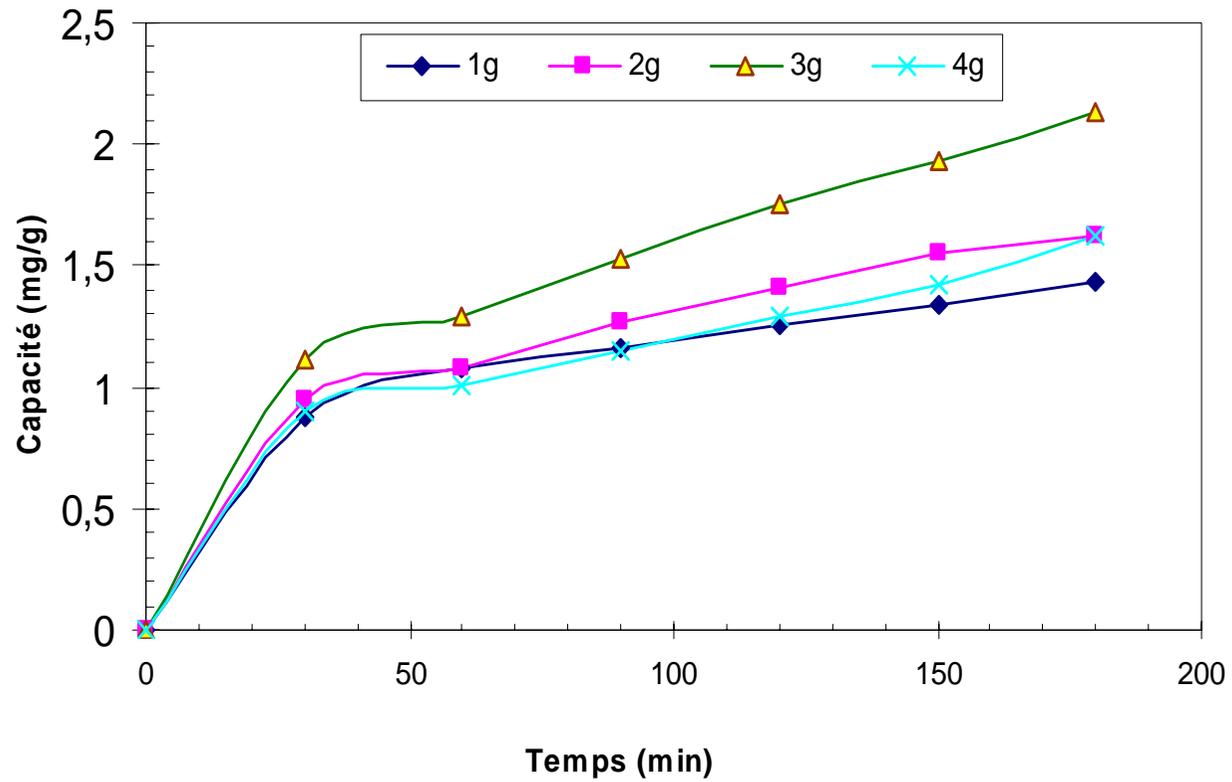


Figure VII. 9: Influence de la quantité en biomasse I sur la capacité de biosorption de la métribuzine : [Met]= 200mg/l, V = 50 ml, T°= 25 Vitesse d'agitation = 250tr/min.

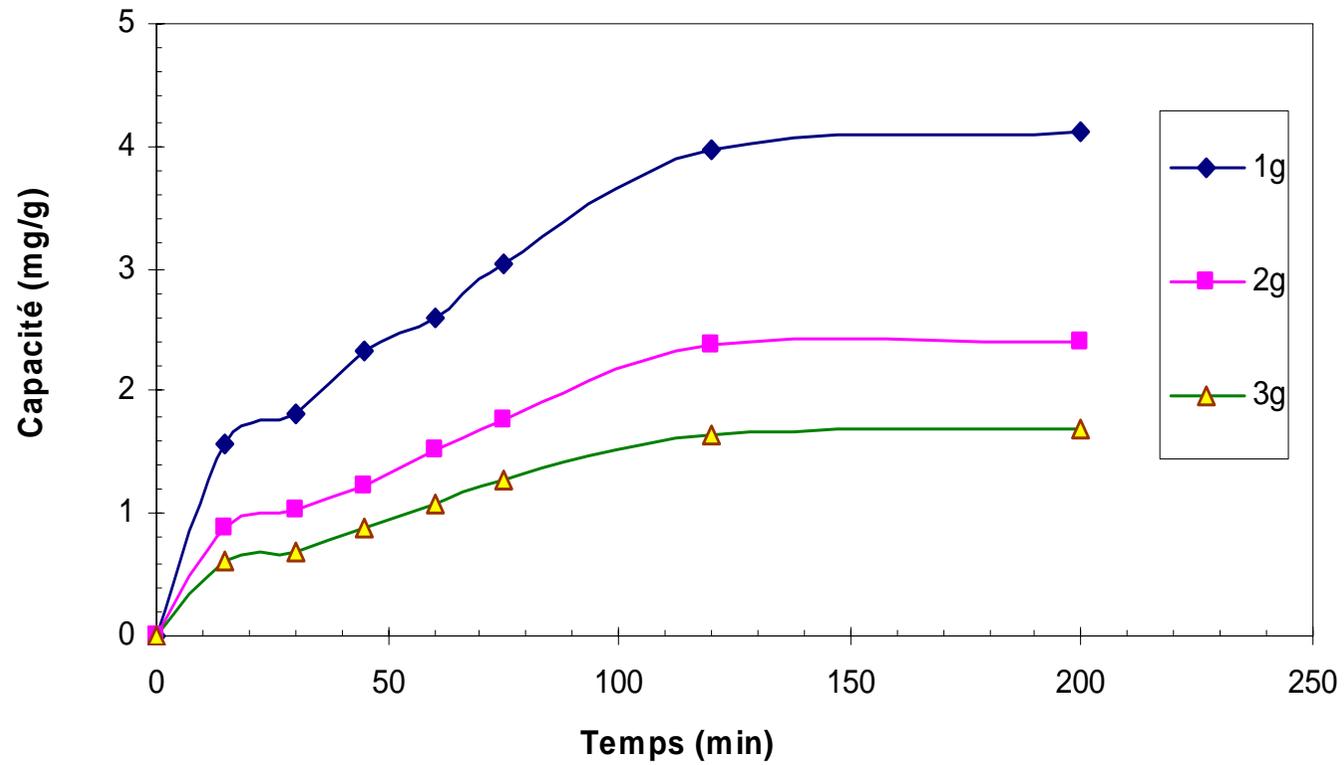


Figure VII.10: Influence de la quantité en biomasse II sur la capacité de biosorption de la métribuzine. : [Met]= 200mg/l, V = 50 ml, pH= 4, T°= 25 °C, Vitesse d'agitation = 250tr/min.

D'après les résultats illustrés sur les figures (figs VII. 9 et VII. 10), on constate que la capacité de biosorption de la métribuzine augmente avec l'augmentation de la quantité de biosorbant I employé. On atteint une valeur maximale de 2.3 mg de métribuzine/g au bout de 3 heures de temps pour une quantité de 3 g. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que plus la quantité de biosorbant augmente plus la surface de contact offerte est grande.

Les interactions électrostatiques entre les cellules peuvent être un facteur significatif dans l'influence de la biomasse sur l'adsorption des composés organiques [96].

Un pseudo palier caractéristique apparaît signifiant qu'une augmentation supplémentaire de la masse du biosorbant n'induit pas une élévation d'élimination du pesticide, ceci s'explique par un phénomène de saturation des sites de biosorbant.

Contrairement à la biomasse II, plus on augmente la quantité, et moindre la capacité de biosorption, et cela s'explique par le fait que les quantités élevées en biosorbant empêche la bonne agitation de la solution, et par conséquent la dispersion des particules de biosorbant est médiocre.

Cependant, le choix de la quantité limite optimale peut tenir compte dans certains cas des conditions opératoires.

Pour **Kogej A et Pavko A**, l'optima est un compromis entre le taux d'adsorption et la qualité d'agitation dans le réacteur, les teneurs élevées retardent l'agitation du milieu [97].

De ce qui précède, nous optons pour une quantité de 3g pour la biomasse I et 1g pour la biomasse II, les quantités jugées optimales.

C. Influence de l'agitation

La vitesse d'agitation est une condition opératoire physique et qui n'a pas de relation avec la nature chimique du biosorbant utilisé. En système solide - liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion autour des particules.

Ainsi, il s'avère utile de déterminer la vitesse optimale d'agitation, pour ce faire, nous avons étudié la cinétique de biosorption de la métribuzine pour des vitesses d'agitation allant de 50 tr/min à 450 tr/min, dans les conditions opératoires suivantes:

Tableau VII- 6 Conditions opératoires pour étude de la vitesse d'agitation

<i>Paramètres</i>	Biomasse I (<i>Pleurotus mutilus</i>)	Biomasse II (drèche)
<i>Masse du biosorbant en g.</i>	3	1
<i>Teneur initiale en métribuzine mg/l</i>	200	200
<i>Volume de la solution de la métribuzine ml</i>	50	50
<i>pH initial de la solution</i>	4	4
<i>Granulométrie en μm.</i>	[250 – 400[drèche traité physiquement
<i>Température en C°</i>	25 °C	25°C
<i>Vitesse d'agitation</i>	50 – 450 tr/min	50 – 450 tr/min

En opérant à des vitesses variant entre 50 et 450 tr/min, l'évolution de la cinétique d'adsorption est plus au moins similaire pour les différentes vitesses d'agitation utilisées, excepté pour la vitesse de 50 tr/min qui est assez lente que cette dernière réduit l'homogénéité de la solution et forme un dépôt de grain de biosorbant. Les résultats sont représentés sur les figures VII. 11 et VII. 12.

Cependant, nous optons pour la vitesse d'agitation de 250 tr/min, du fait qu'elle favorise une bonne répartition des grains de biosorbant, augmente la quantité de pesticide adsorbée et assure une bonne dispersion des particules de métribuzine dans le milieu.

Quant à la vitesse de 450 tr/min, elle présente des capacités d'adsorption légèrement meilleures mais néanmoins elle n'a pas été retenue car le gain de capacité apporté est minime devant le surplus d'énergie nécessaire pour assurer les vitesses d'agitation suscitées.

Certains chercheurs **Charnay**; (1998) **Ying et al** (2000); **Chaplain et al** (2001), ont montré que les capacités d'adsorption sur des substrats en condition statique et dynamique sont plus faibles en l'absence d'agitation [98].

Walker et al (1998), ont mis en évidence que l'adsorption des sédiments et des feuilles mortes est plus faible lorsque le milieu est peu agité et lorsque le rapport solide/eau est plus élevé.

Une agitation de 250tr/min est suffisante pour maintenir l'homogénéité adsorbant – adsorbat son rendement d'élimination est satisfaisant dans les mesures de faisabilité économique.

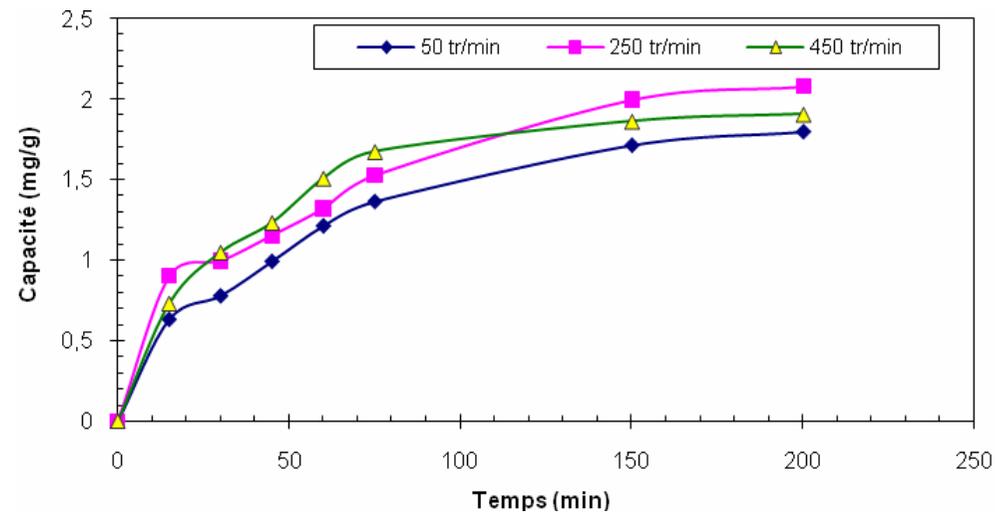


Figure VII. 11 : Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption de la métribuzine : Quantité du biosorbant = 3g, granulométrie] 250 – 400], V = 50 ml, pH= 4, [Met]= 200mg/l, T°= (25 – 30)°C. Cas de Pleurotus mutilus

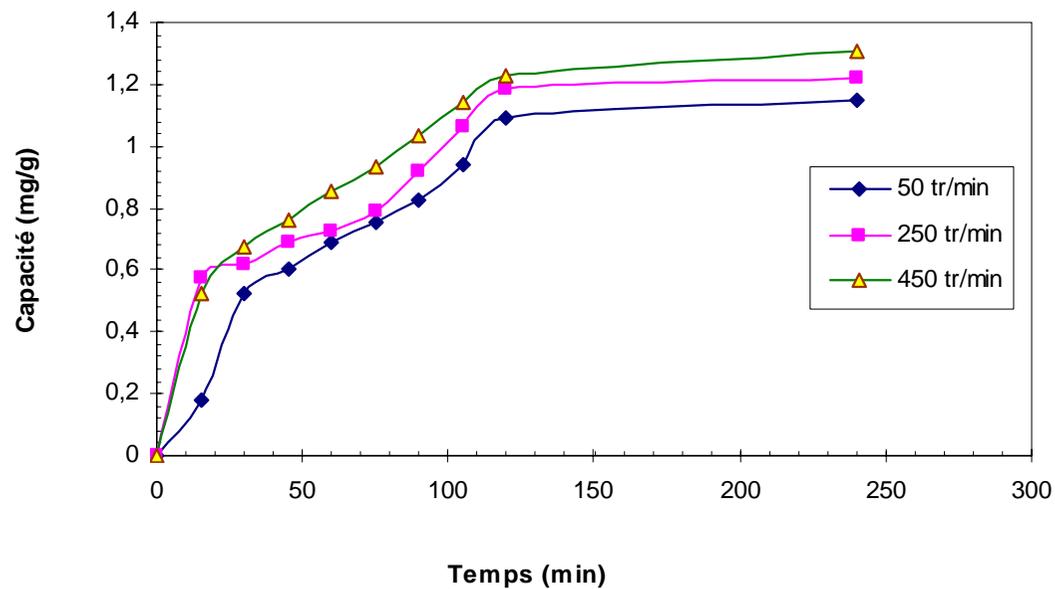


Figure VII. 12 : Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption de la métribuzine : Quantité du biosorbant = 1g, granulométrie] 250 – 400], V = 50 ml, pH= 4, [Met]= 200mg/l, T°= (25 – 30)°C
Cas de la drèche

D. Influence de la température

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons suivi l'évolution de la biosorption de la métribuzine en fonction du temps pour des températures de 15°C, 25°C et 45°C \pm 1 maintenues constantes à l'aide de bain-marie pour les deux biomasses durant toute l'expérimentation.

Le contrôle et le suivi de la température ont été réalisés grâce à des thermomètres dans les conditions opératoires suivantes:

Tableau VII- 7 Conditions opératoires pour étudier l'influence de la température

<i>Paramètres</i>	Biomasse I (<i>Pleurotus mutilus</i>)	Biomasse II (drèche)
<i>Masse du biosorbant</i>	3g	1g
<i>Concentration initiale en métribuzine</i>	200mg/l	200mg/l
<i>Volume de la solution de la métribuzine</i>	50ml	50ml
<i>pH initial de la solution</i>	4	4
<i>Granulométrie</i>	[250 – 400[μ m	drèche traité physiquement
<i>Vitesse d'agitation</i>	250tr/min	250tr/min
<i>Température</i>	15 – 45°C	15 – 45°C

Les résultats sont représentés sur les figures VII. 13 et VII. 14.

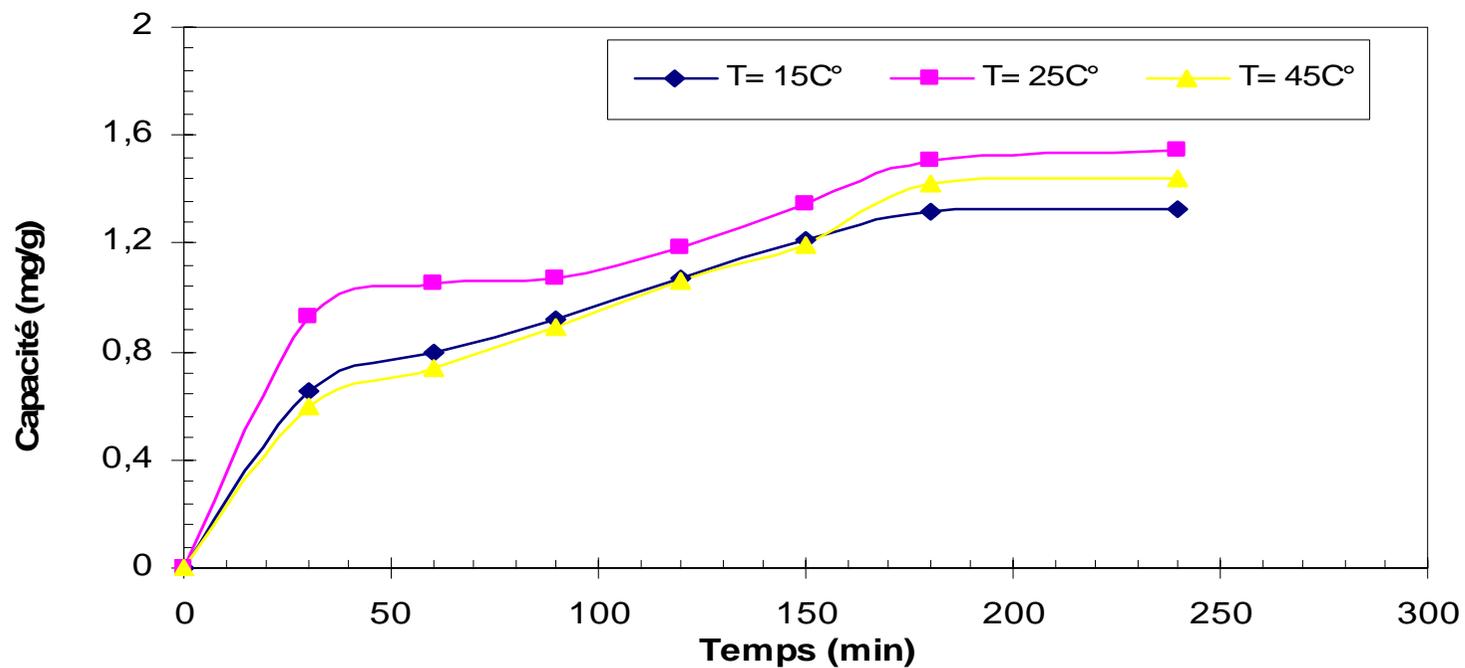


Figure VII. 13 : Influence de la température sur la capacité de biosorption de la métribuzine:
Quantité du biosorbant = 3g, V = 50 ml Agitation = 250 tr/min, pH = 4, [Met] = 200mg/l cas de Pleurotus mutilus

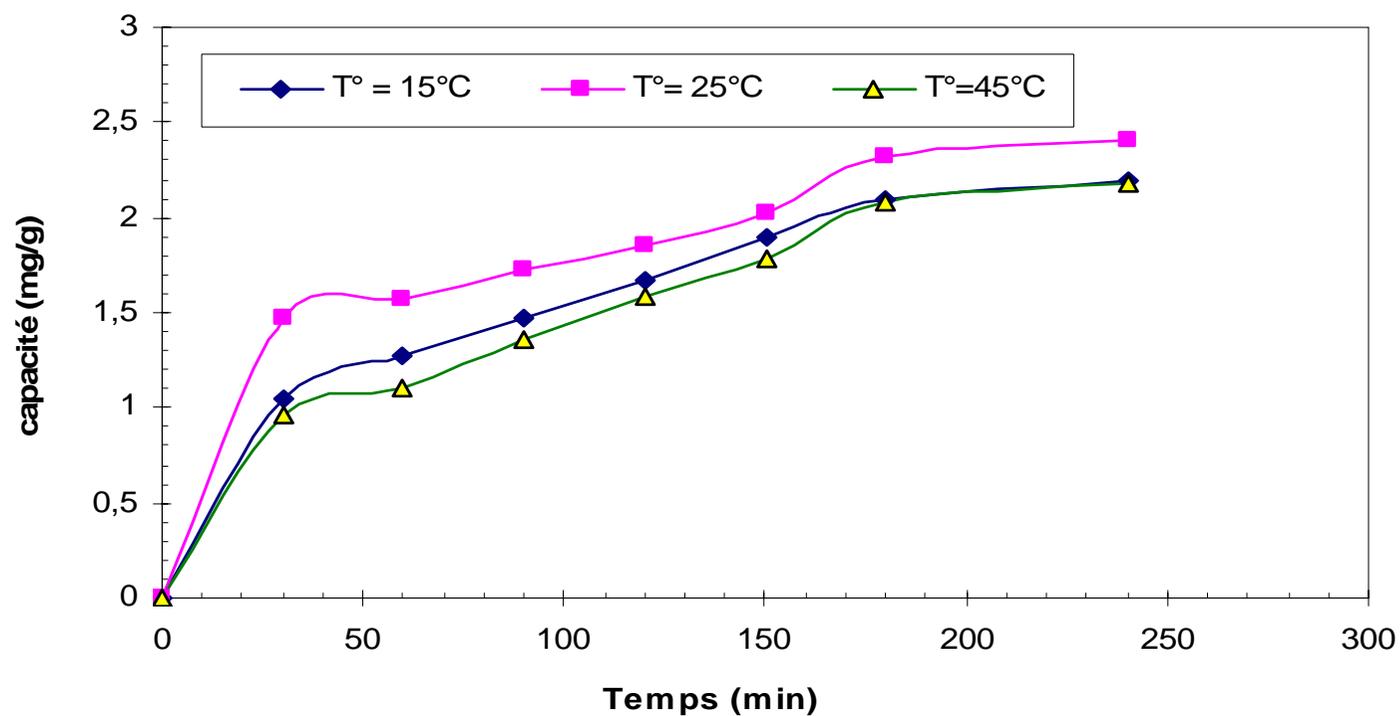


Figure VII. 14 : Influence de la température sur la capacité de biosorption de la métribuzine : Quantité du biosorbant = 1g, V = 50 ml Agitation = 250 tr/min, pH = 4, [Met] = 200 mg/l. cas de la drèche

Dans tous les cas de figure, les meilleures capacités d'adsorption de la molécule de la métribuzine sont obtenues pour des températures de 25°C et ce pour les deux types d'adsorbants soit la température ambiante généralement constatée sous nos latitudes.

Des résultats similaires ont été obtenus par **Tassit A.** (2002) pour la biosorption de métaux sur une biomasse mycélienne, et par **L. Deng.** (2007) [99] pour l'adsorption du plomb sur une variante d'algues.

D'autres travaux ont cité une fourchette plus large de températures optimales, entre 22 et 30 °C. Ceci ne peut que nous conforter dans nos résultats que cela est avantageux car il n'est pas nécessaire de chauffer ou de refroidir notre effluent pour l'obtention des réductions optimales.

L'expérience nous a montré que la vitesse de diffusion des particules de la métribuzine augmente avec l'accroissement de la température de 15 à 25 °C, ceci nous laisse penser que l'adsorption physique n'est pas prédominante, car elle met en jeu des forces physiques très faible de type VAN DER WAALS et qui sont facilement rompues par l'effet de la température et au delà de 25 °C, la capacité d'adsorption diminue.

Une étude réalisée par **Keith Starner, et al** constaté que la dégradation du malathion et le carbaryl s'effectue à 25 C° [100].

A. Da. Browski a montré que la capacité de fixation de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant est généralement très faible à basse température [101].

Pour **Batiska et al** (1999), une biomasse bouillie adsorbe moins indiquant que les sites d'adsorption générés par un prétraitement à température ambiante sont détruits par les hautes températures et conclurent également qu'un séchage effectué à des températures élevées détruit les propriétés de la surface d'adsorption [102].

Une étude récente a été réalisée par **Michael Sander et al**, montré que l'adsorption des composés aromatiques est remarquable à une température de 20C° [103]

Alam et al (2000) ont montré que l'adsorption de l'atrazine sur un charbon actif en grain était meilleure à une température de 27 °C [104].

Une température ambiante (25°C) est donc retenue comme optimale.

E. Influence du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de biosorption des pesticides puisqu'il agit à la fois sur la solubilité du pesticide et sur son état d'ionisation de la paroi cellulaire de l'adsorbant.

Nous avons suivi simultanément l'évolution du pH et la fixation des particules de la métribuzine dont le pH initial varie de 2 à 8.

Ces valeurs de pH sont obtenues après ajustement graduel, par ajout d'acide chlorhydrique ou de la soude (NaOH). La mesure se fait à l'aide d'un pH mètre étalonné.

Les conditions expérimentales sont résumées sur le tableau n°VII. 8:

Tableau VII- 7 Conditions opératoires pour étudier l'influence de la température

<i>Paramètres</i>	Biomasse I (<i>Pleurotus mutilus</i>)	Biomasse II (drèche)
<i>Masse du biosorbant</i>	3g	1g
<i>Concentration initiale en métribuzine</i>	200mg/l	200mg/l
<i>Volume de la solution de la métribuzine</i>	50ml	50ml
<i>pH initial de la solution</i>	2 - 8	2 - 8
<i>Granulométrie</i>	[250 – 400[μ m	drèche traité physiquement
<i>Vitesse d'agitation</i>	250tr/min	250tr/min

L'évolution de la teneur en métribuzine des solutions synthétiques et ce pour les différentes valeurs du pH_i sont représentées par les figure N° VIII. 15 et N° VIII. 16.

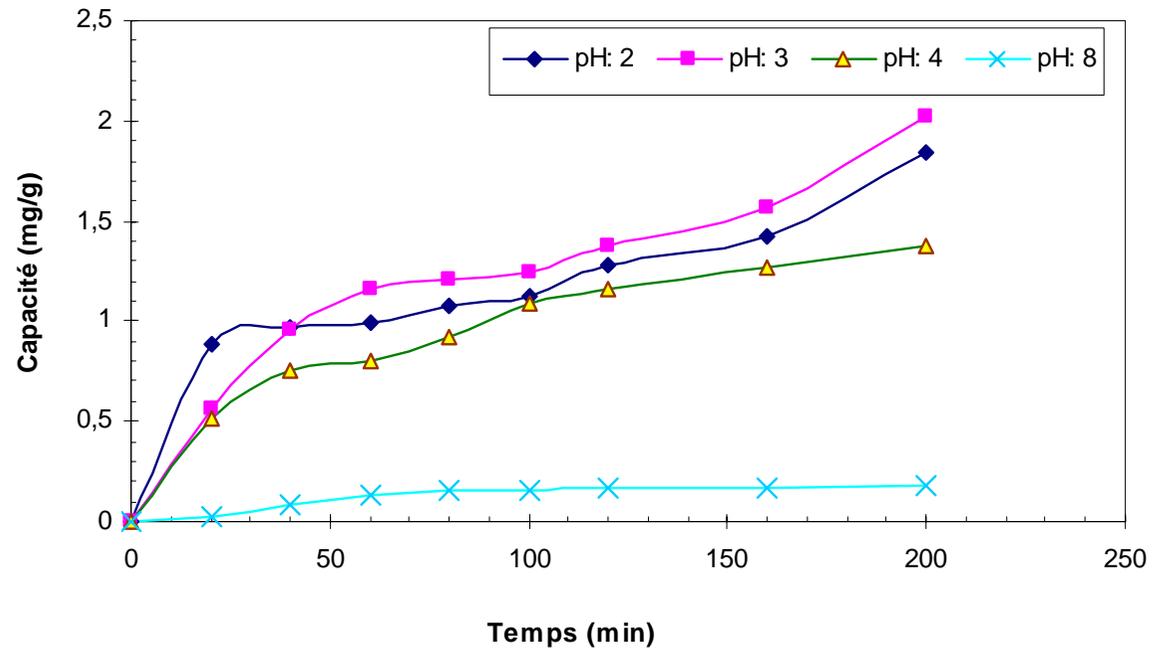


Figure VII. 15 : Influence du pH sur la capacité de biosorption de la métribuzine :
Quantité du biosorbant =3g, granulométrie] 250 – 400], V = 50 ml
Agitation = 250 tr/min,[Met]= 200mg/l, T°= 25 °C Cas de Pleurotus mutilus

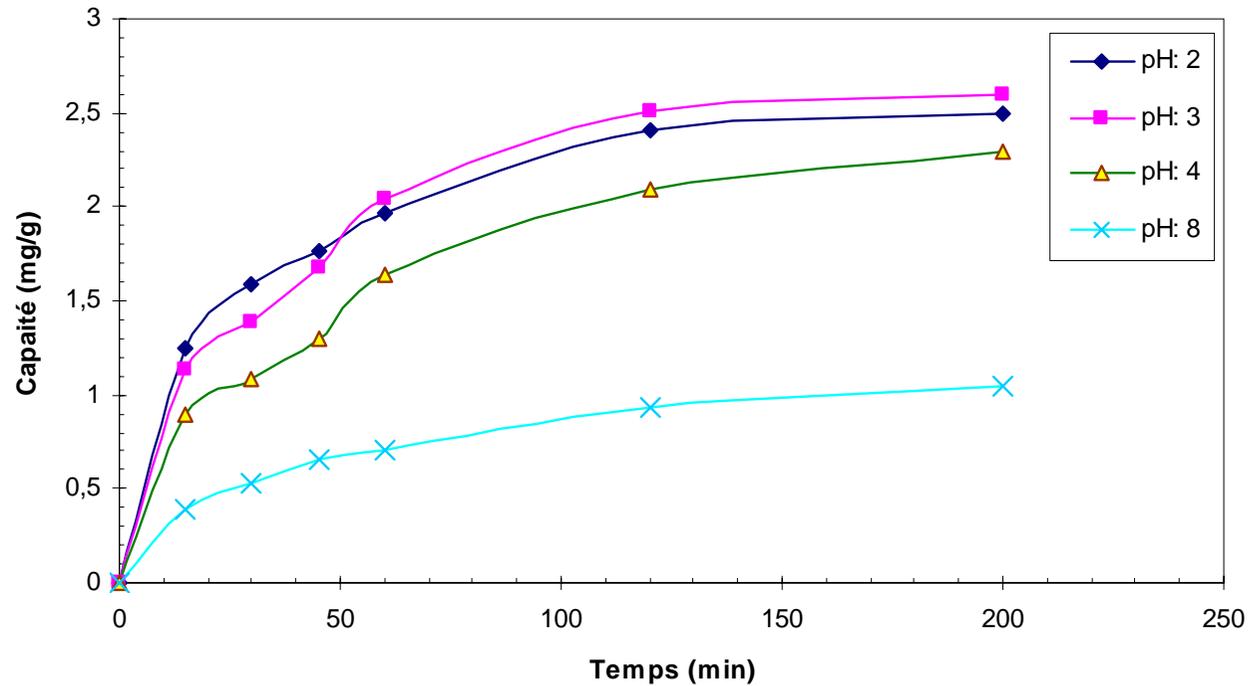


Figure VII. 16 : Influence du pH sur la capacité de biosorption de la métrébuzine :
Quantité du biosorbant =1g, granulométrie] 250 – 400], V = 50 ml, Agitation = 250 tr/min,[Met]= 200mg/l, T°=25 °C. Cas de la drèche

Nous constatons que pour les deux biomasses, les cinétiques d'adsorption obtenues sont meilleures pour des pH acides ou des taux en capacité d'adsorption sont de l'ordre de 2.1 et 2.5 mg en Met/g de biomasse sont atteints (respectivement pour la biomasse I et II).

De même, nous constatons pour les pH alcalins, des taux de capacité d'adsorption médiocres sinon faibles sont obtenus.

Dans une marge de pH située entre $2 \leq \text{pH}_i \leq 3$, la capacité de fixation de la métribuzine est très remarquable notamment pour la biomasse II, des résultats similaires ont été trouvés par **Bouras** ou il a constaté que la capacité d'adsorption du PCB par une argile pontée organophile augmente considérablement à $\text{pH}_i = 3.1$ [105].

Min-Woo Junga et al, ont montré de même que l'adsorption du phénol par le CAG est meilleure pour $\text{pH}_i = 3$ [106].

Par contre **Rascon A. E et al**, montre que la capacité d'adsorption des substances organométalliques sur une biomasse de *Solanum elaeagnifolium* est nettement améliorée lorsqu'on passe du pH : 2 à pH:5 [107].

De même, **Jiri Ludvik et Petr Zuman** ont montré que 62% de la métribuzine ont été adsorbée sur un tissu organique à $\text{pH} = 4.9$ pendant 24 heures de manière irréversible [108].

Les pH optima pour nos essais se situent entre les valeurs de 2 et 3.

Les résultats constatés dépendent de la structure du biosorbant qui nous oriente vers les divers groupements fonctionnels pouvant intervenir lors du phénomène de biosorption et qui sont essentiellement: carboxyles, phosphoryles et hydroxyles. En connaissant l'ensemble des groupements susceptibles d'être des sites d'adsorption de la métribuzine, nous pouvons expliquer l'effet du pH sur les capacités d'adsorption des deux biomasses.

Les groupements impliqués dans la biosorption des matières organiques sur une biomasse mycélienne sont majoritairement carboxyles [109]. Les groupements carboxyles semblent être responsables de l'accumulation rapide des substances organométalliques par une biomasse mycélienne, près de 90% de la capacité d'adsorption est perdue lorsque ces groupements sont modifiés chimiquement [110].

Le rôle des phospholipides membranaires n'est pas à négliger puisque leurs têtes polaires chargées négativement forment une bicouche offrant une surface d'échange importante [111].

F. Influence de la teneur initiale en métribuzine:

Pour étudier la faisabilité d'un procédé de traitement d'effluents des pesticides, il est important de déterminer le comportement du biosorbant en fonction de la concentration initiale en métribuzine.

En appliquant les modèles communément utilisés pour l'adsorption classique (modèle de Freundlich et Langmuir), nous pouvons tirer le rapport maximal: quantité de polluant / masse de biosorbant, c'est la capacité maximale exprimée en mg de métribuzine fixée / g de biosorbant.

Nous avons suivi l'évolution de la métribuzine en fonction du temps pour les teneurs initiales suivantes: 100 mg/l, 200mg/l, 300 mg/l et 400 mg/l.

Les conditions opératoires sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau VII- 8 Conditions opératoires pour étudier l'influence de la concentration initiale en métribuzine

<i>paramètres</i>	Biomasse I (<i>Pleurotus mutilus</i>)	Biomasse II (<i>drèche</i>)
<i>Masse du biosorbant</i>	3g	1g
<i>pH initial de la solution</i>	3	3
<i>Volume de la solution de la métribuzine</i>	50ml	50ml
<i>Vitesse d'agitation</i>	250tr/min	250tr/min
<i>Granulométrie</i>	[250 – 400][μm	drèche traité physiquement
<i>Température</i>	20C° - 25C°	25C° - 30C°
<i>[mét]</i>	100 - 400 mg/l	100 - 400 mg/l

L'évolution de la concentration de la métribuzine sur sa concentration initiale, permet de mieux cerner l'influence de la concentration initiale sur les performances de traitement du procédé. Pour cela, nous avons varié la concentration initiale de la métribuzine de 100 mg/l à 400 mg/l. Les résultats sont représentés sur les figures VII. 16 et VII. 17.

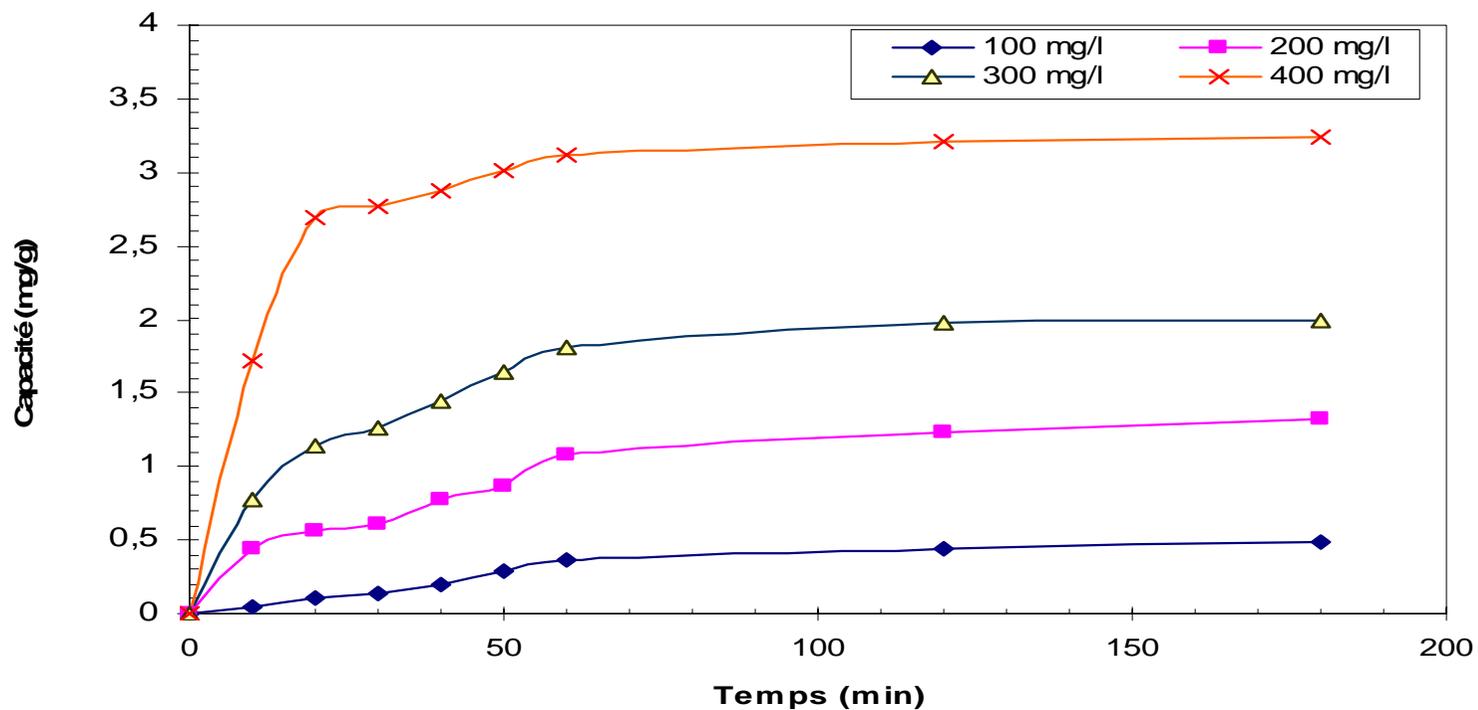


Figure VII. 17 : Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption de la métribuzine :
 Quantité du biosorbant = 3g, granulométrie] 250 - 400], V = 50 m, Agitation = 250 tr/min,
 pH = 4, T° = 25 °C Cas de Pleurotus mutilus

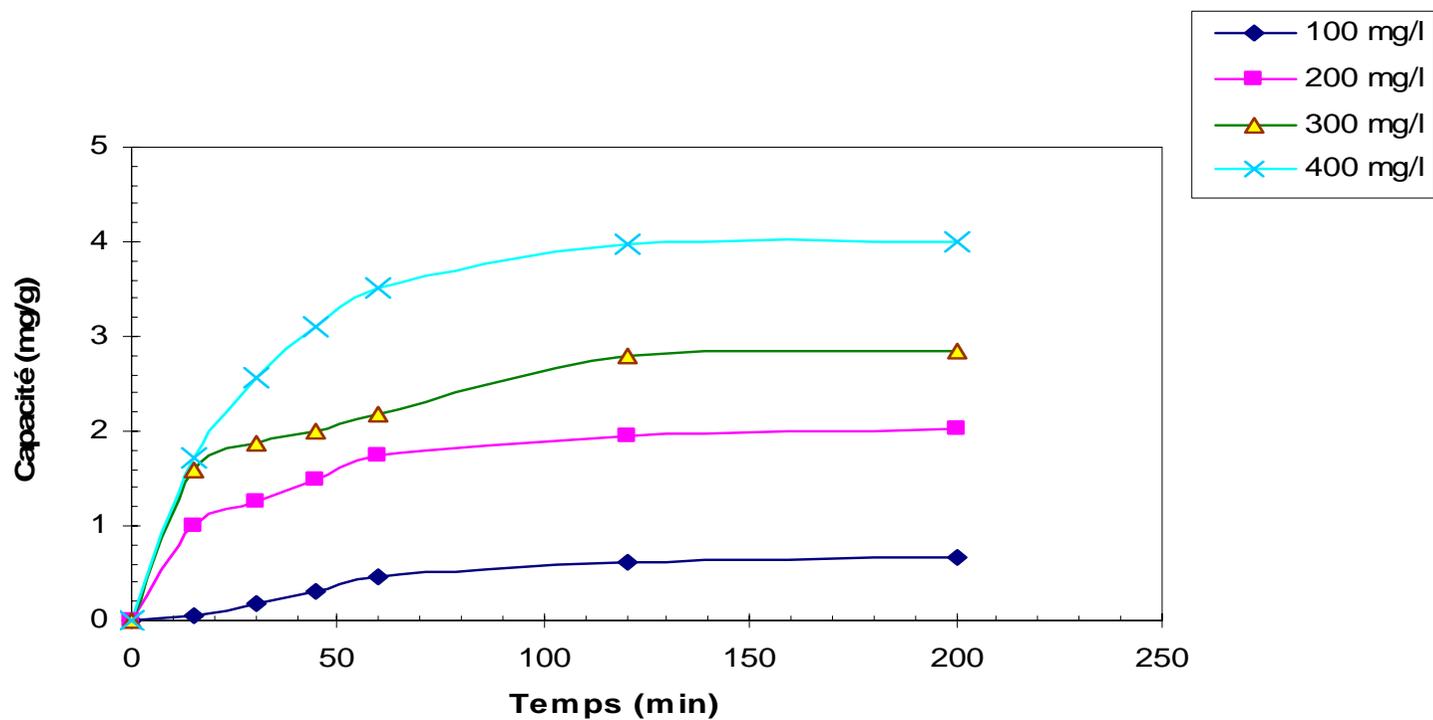


Figure VII. 18 : Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption de la métribuzine :
Quantité du biosorbant = 1g, granulométrie] 250 – 400], V = 50 ml, Agitation = 250 tr/min, pH = 4, T°= 25 °C
Cas de drèche

Nous constatons que pour les teneurs examinées 200, 300 et 400 mg/l, des abattements appréciables sont obtenus, toutefois la meilleure cinétique d'adsorption de la métribuzine est établie pour la solution de métribuzine dont la concentration initiale de 400mg/l.

Les capacités maximales d'adsorption à l'équilibre sont 3.24 et 4.01 mg de la métribuzine par gramme de biosorbant respectivement pour la biomasse I et II.

Pour une concentration initiale de 100 mg/l, l'adsorption de la métribuzine présente une cinétique très lente avec une capacité de biosorption très faible. Une concentration de 400 mg/l est la charge optimale qui a été constaté pour traiter des effluents liquides chargés en métribuzine par adsorption.

Il est à noter aussi, que c'est à l'ordre de grandeur de concentration de 200mg/l que les rejets des ateliers de pesticides sont rejetés dans la nature, c'est également la concentration avec laquelle Young Ku, [24] a réalisé son étude.

Chapitre VIII
Essais de Modélisation

VIII. ESSAIS DE MODELISATION

La théorie de plan d'expérience est une méthode qui permet, une fois le domaine d'application expérimentale est bien cerné :

- ❖ D'optimiser les résultats d'un processus
- ❖ D'étudier un grand nombre de facteur en même temps
- ❖ De détecter d'éventuelles interactions entre facteurs
- ❖ Tout en effectuant un minimum d'expérience

Nous avons appliqué cette méthode dans l'objectif d'évaluer l'influence de certains paramètres dépendants du milieu ou du couple adsorbant/adsorbat sur l'adsorption de la métribuzine.

La méthodologie à suivre durant cette étape est tout simplement la suivante :

VIII. 1. Désignation des variables d'entrée et de sortie :

La modélisation du phénomène d'adsorption de la métribuzine nécessite l'établissement d'une relation entre les variables d'entrée qui sont dans notre cas : X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 désignant respectivement le pH, la température, la vitesse d'agitation, la quantité de biosorbant et la concentration initiale de la métribuzine, et la réponse Y qui représente la concentration résiduelle en métribuzine.

VIII. 2. Elaboration des plans d'expériences :

La méthodologie à suivre durant cette étape est tout simplement la suivante :

L'élaboration de la matrice d'Hadamard qui déterminera les variables à prendre en considération par rapport aux autres.

Cette étape sera suivie d'une application de la matrice factorielle complète qui nous donnera le modèle final à adopter après chaque amélioration suggérée.

VIII. 2. 1. La matrice d'Hadamard :

La construction de cette matrice se fait à partir du tableau donnant la ligne de départ correspondant à K facteur égale à 5, le nombre d'expérience à réaliser sera de 20 expériences.

La ligne de départ est la suivante :

-1, -1, -1, -1, +1

VIII. 2. 2. Application de l'algorithme d'Hadamard :

L'application de l'algorithme donné au paragraphe, nous donne le plan d'expérience en variables codées (voir tableau VIII. 1).

Tableau VIII. 1. Matrice d'Hadamard en variables codées

N° EXP	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	-1	-1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	1
12	1	1	-1	1	-1
13	-1	-1	1	-1	1
14	1	-1	1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1
16	1	1	1	1	1
17	-1	-1	-1	-1	-1
18	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0

Pour la biomasse I

X₁: pH [2 - 6]

X₂: T° [15 - 40] °C

X₃: vitesse d'agitation [50 – 450] t.r.m

X₄: la quantité de biosorbant [1 -4g]

X₅: la concentration initiale de l'adsorbant [100 - 400mg/l]

Pour la biomasse II

X₁: pH [2 - 6]

X₂: T° [15 - 40] °C

X₃: vitesse d'agitation [50 – 450] tr/min

X₄: la quantité de biosorbant [1 -3g]

X₅: la concentration initiale de l'adsorbant [100 - 400mg/l]

Tableau VIII. 2 : Plan d'expériences et les réponses obtenues pour les deux biomasses

N° EXP	X1	X2	X3	X4	X5	Concentration résiduelle en métribuzine (bio I)	Concentration résiduelle en métribuzine (bio II)
1	-1	-1	-1	-1	1	24,21%	30,38%
2	1	-1	-1	-1	-1	1,4%	1,5%
3	-1	1	-1	-1	-1	2,3%	11,68%
4	-1	-1	-1	-1	-1	33,2%	45,33%
5	-1	-1	1	-1	-1	20,27%	23,26%
6	1	-1	1	-1	1	9,26%	15,23%
7	-1	1	1	-1	1	30,69%	46,93%
8	1	1	1	-1	-1	2,1%	16,85%
9	-1	-1	-1	1	-1	3,47%	11,0%
10	1	-1	-1	1	1	1,7%	11,97%
11	-1	1	-1	1	1	38,12%	47,36%
12	1	1	-1	1	-1	1,9%	2,1 %
13	-1	-1	1	-1	1	5,40%	11,85%
14	1	-1	1	1	-1	1,6%	2,1 %
15	-1	1	1	1	-1	1,9%	14,80%
16	1	1	1	1	1	2,0%	6,93%
17	-1	-1	-1	-1	-1	12,08%	15,25%
18	0	0	0	0	0	31,24%	37,44%
19	0	0	0	0	0	38,15%	45,75%
20	0	0	0	0	0	36,17%	42,88%

VIII. 3. Etablissement des modèles

Après différentes configurations testées, nous avons adopté les modèles suivants :

VIII. 3.1 Cas de *Pleurotus Mutilus*

En tenant compte des évolutions de la réponse Y qui représente la concentration résiduelle en métribuzine: en fonction des paramètres X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ désignant respectivement le pH, la température, la vitesse d'agitation, la quantité de biosorbant et la concentration initiale de la métribuzine lors de l'étude systématique (voir chapitre précédent) et on tenant compte que X₂ (la température) présente un maxima de température pour la

température ambiante , nous devons donc prendre la variable X_2^2 au lieu et à la place de X_2 comme cela été préconisé par plusieurs auteurs (A. S. Hedayat *et al* , 2007; S. F. Cavalitto *et al*, 2007, Silveira *et al*, 2007) [112,113,114]. Ceci nous permettra de réduire les étapes nécessaires pour arriver au modèle désiré.

A) Modèle sans interactions : $Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2^2 + A_3X_3 + A_4X_4 + A_5X_5$

Des considérations qui précèdent, nous avons calculé, le modèle sans interactions qui donne comme résultat ce qui suit :

$$Y = 37,146 + 5,578X_1 + 27,74 X_2^2 + 0,399X_3 + 0,606 X_4 + 5,684 X_5$$

Avec le Coefficient de détermination $R^2 = 0,7283$ qui constitue une valeur peu intéressante, ce qui nous emmène à prendre en considération les interactions entre les différentes variables et quantifier leur impact, ceci nous emmène au modèle suivant :

B) : Modèle avec interactions : $Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2^2 + A_3X_3 + A_4X_4 + A_5X_5 + X_1X_2^2 + X_1X_3 + X_1X_4 + X_1X_5 + X_2^2X_3 + X_2^2X_4 + X_2^2X_5 + X_3X_4 + X_3X_5 + X_4X_5$

Les résultats obtenus nous permettent d'écrire le modèle suivant :

$$Y = 37,146 - 27,799 X_2^2 - 0,190 X_3 - 0,369X_4 - 6,69 X_1X_2^2 + 1,275 X_1X_3 - 0,485 X_1X_4 - 3,847 X_1X_5 + 4,727 X_2^2X_3 - 2,129 X_3X_4 - 2,037 X_3X_5 + 2,032 X_4X_5$$

Avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9765$ qui constitue une valeur très intéressante et suffisante, ceci nous emmène à l'adopter, avec le domaine de validité suivant :

X_1 : pH [2 - 6]

X_2 : T° [15 - 40] $^\circ\text{C}$

X_3 : vitesse d'agitation [50 – 450] tr/min

X_4 : la quantité de biosorbant [1 -4g]

X_5 : la concentration initiale de l'adsorbant [100 - 400mg/l]

Il est intéressant de noter que sur le modèle proposé, l'influence du pH et la concentration initiale en adsorbant sur la réponse Y en tant que variables simples est négligeable, par

contre leur interaction, pH - teneur initiale de l'adsorbat est très forte, ce qui n'était pas lisible lors de l'étude systématique.

De même, il est intéressant de noter la forte interaction entre le pH et la température.

VIII. 3.2 Cas de drèche

La même démarche qui a été suivie lors de l'étude des modèles appliquées lors de l'adsorption de la métribuzine sur la biomasse *Pleurotus mutilus* a été suivie pour le cas de la drèche

A) Modèle sans interactions $Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2^2 + A_3X_3 + A_4X_4 + A_5X_5$

Des considérations qui précèdent, nous avons calculé, le modèle sans interactions qui donne comme résultat ce qui suit :

$$Y = 44,61 + 8,307 X_1 + 27,01 X_2^2 + 0,839 X_3 + 1,990 X_4 + 5,429 X_5$$

Avec le Coefficient de détermination $R^2 = 0,649$ qui constitue une valeur peu intéressante, ce qui nous emmène à ne pas l'adopter et d'étudier les autres modèles qui tiennent compte des interactions qui ne peuvent être négligées comme le cas de la première biomasse.

B) : Modèle avec interactions $Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2^2 + A_3X_3 + A_4X_4 + A_5X_5 + X_1X_2^2 + X_1X_3 + X_1X_4 + X_1X_5 + X_2^2X_3 + X_2^2X_4 + X_2^2X_5 + X_3X_4 + X_3X_5 + X_4X_5$

L'étude du modèle a donné les résultats suivants :

$$Y = 44.61 - 27.358 X_2^2 + 0.091 X_3 - 1.39 X_4 - 9.544 X_1X_2 + 2.503 X_1X_3 - 0.516 X_1X_4 - 2.731 X_1X_5 + 4.776 X_2X_5 - 2.338 X_3X_4 - 1.71 X_3X_5 + 3.56 X_4X_5$$

Avec le Coefficient de détermination $R^2 = 0,94563$

Et le domaine de validité du modèle est le suivant

Pour la biomasse II

X₁: pH [2 - 6]

X₂: T° [15 - 40]

X₃: vitesse d'agitation [50 – 450] tr/min

X₄: la quantité de biosorbant [1 -3g]

X₅: la concentration initiale de l'adsorbat [100 - 400mg/l]

Les mêmes remarques qui ont été soulevées pour la biomasse I sont valables pour la drèche.

Le plus remarquable dans les résultats obtenus c'est que le même type de modèle avec les mêmes interactions des variables est obtenu sur les deux biomasses qui ont des caractéristiques très différentes venant de règnes différents. Ce qui demeure un résultat inattendu. Ceci nous emmène à faire recommander d'étudier d'autres couples biomasses-adsorbat pour pouvoir répondre à la question suivante : *Qui de la biomasse ou du biosorbat (la metribuzine) qui détermine le modèle ?*

L'étude des résidus des deux biomasses décrits pour les deux modèles appliqués aux deux biomasses étudiées a été aussi menée. Les graphes correspondants obtenus nous renseignent à la bonne qualité des modèles obtenus suite à une distribution homogène des résidus de par et d'autres des axes de distribution. (Voir figures VIII. 1, VIII. 2)

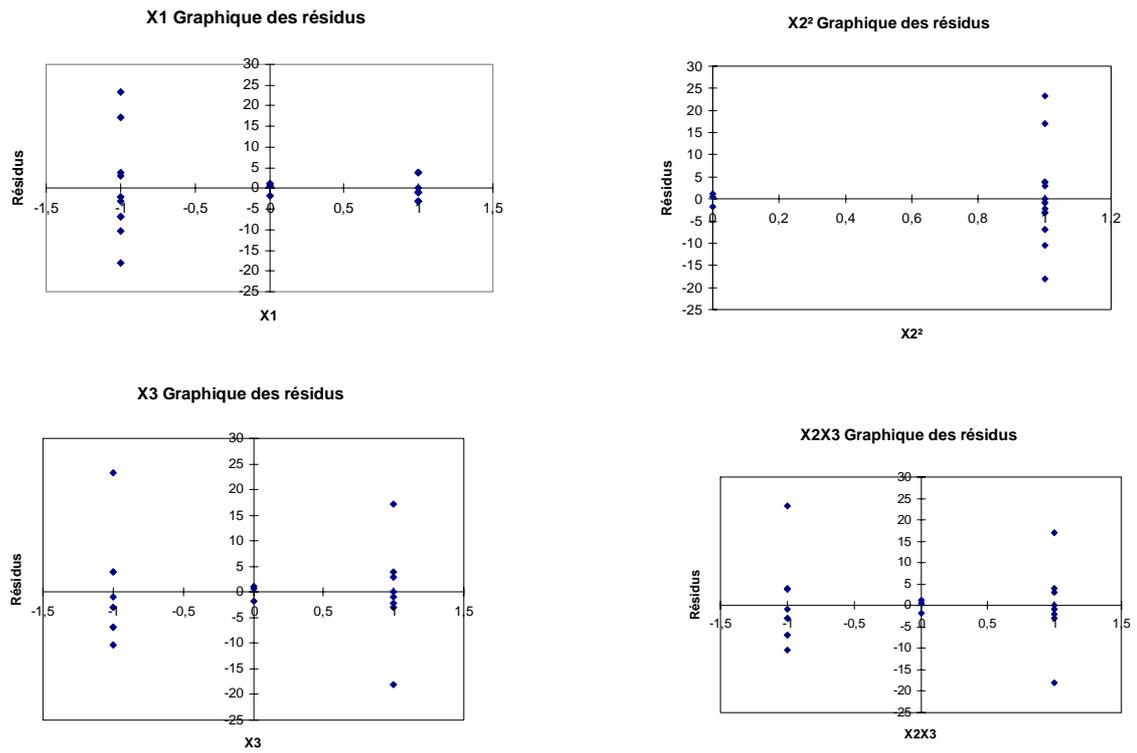


Figure VIII. 1 : Courbes des résidus à 5 variables d'entrée avec interactions
Cas de : drèche

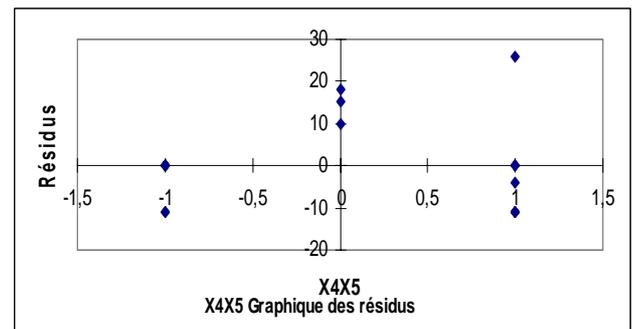
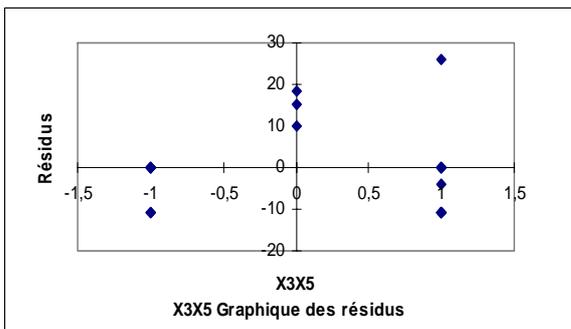
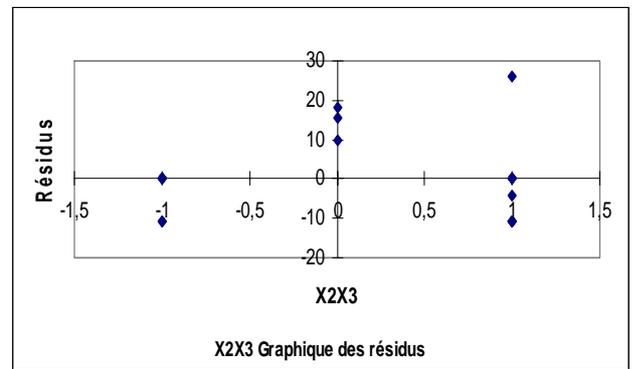
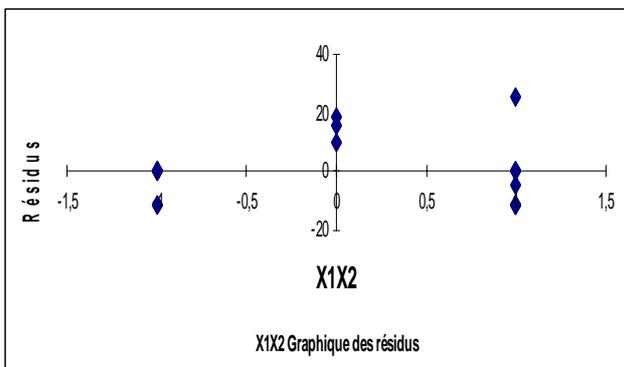
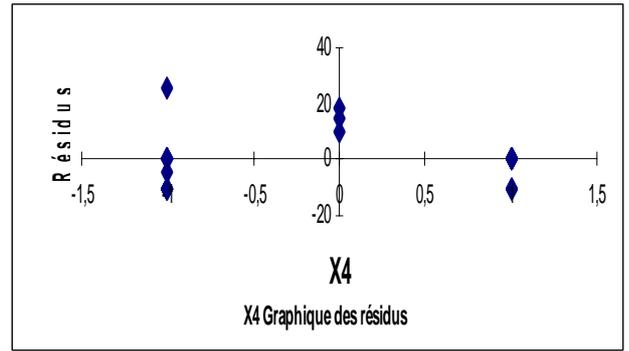
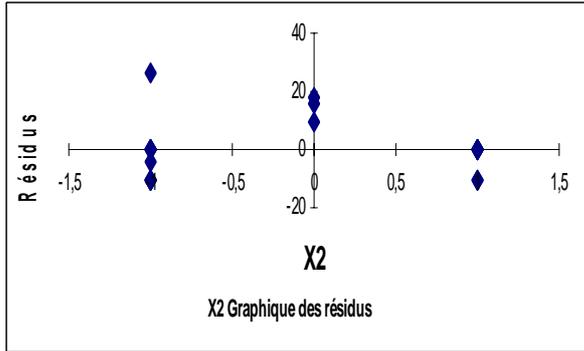


Figure VIII. 2 : Courbes des résidus à 5 variables d'entrée avec interactions
cas de : pleurotus mutilus

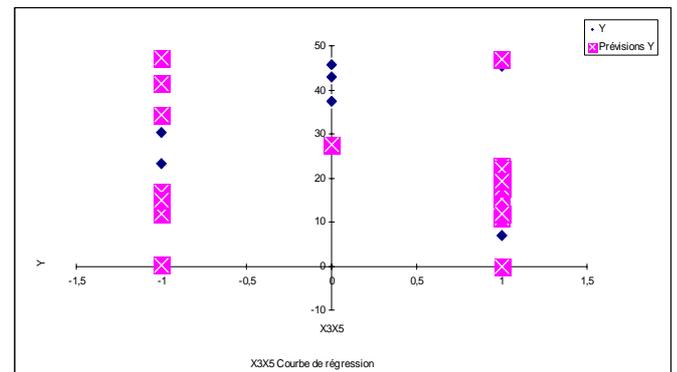
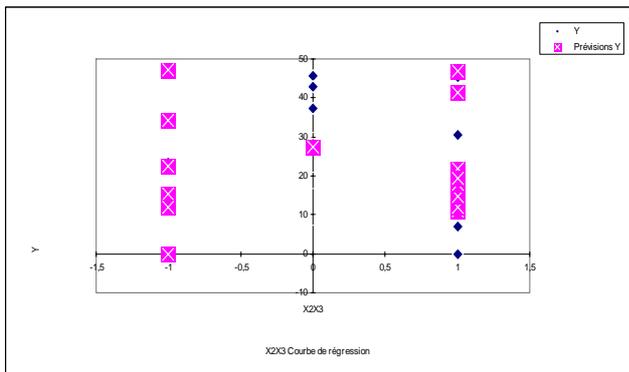
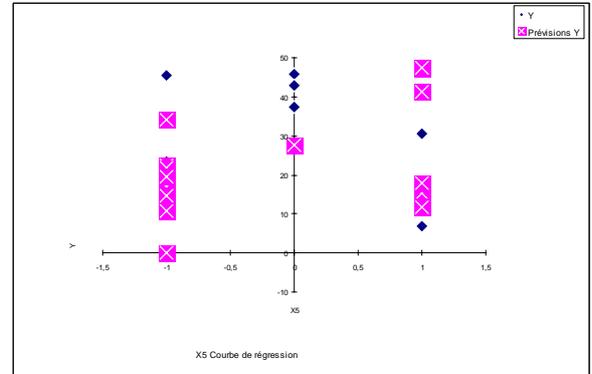
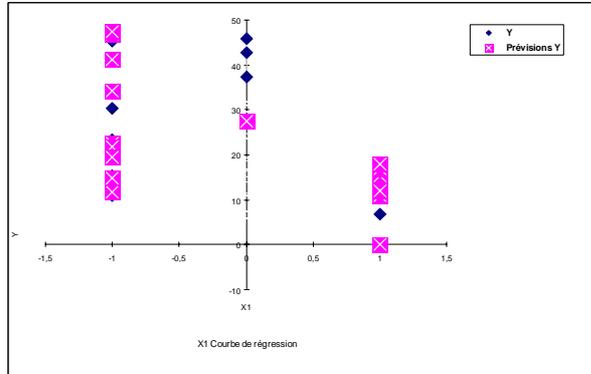


Figure VIII. 3 : Courbes des régression à 5 variables d'entrée avec interactions
Cas de pleurotus mutilus

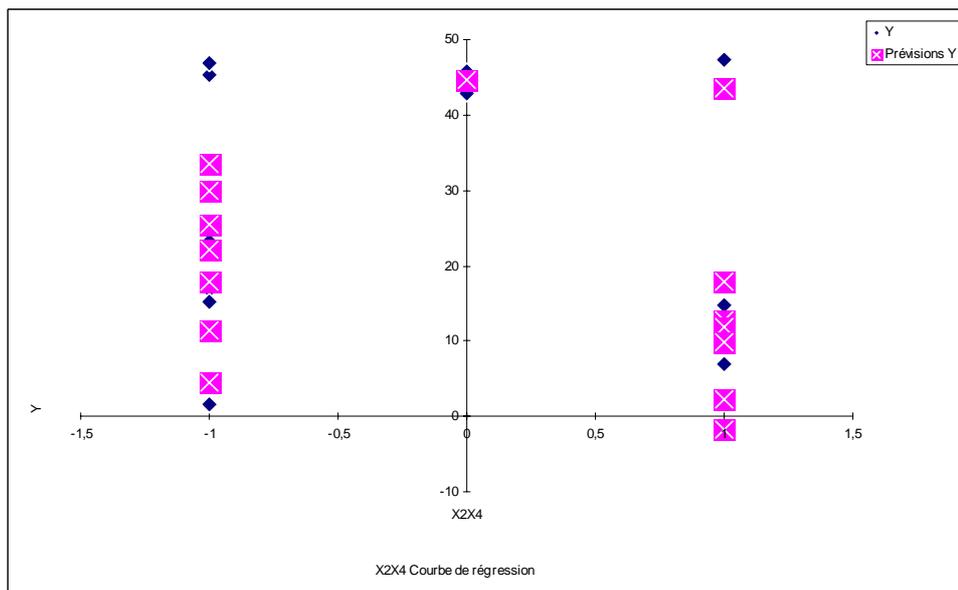
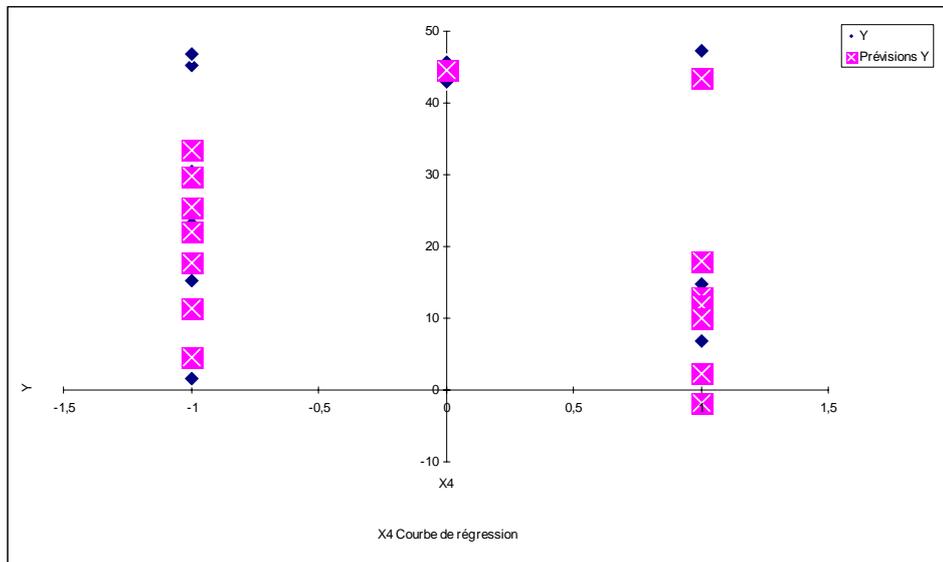


Figure VIII. 4 : Courbes des régression à 5 variables d'entrée avec interactions
Cas de la drèche

Conclusion Générale

Conclusions

L'étude que nous avons effectuée a pour objectif deux missions, d'une part, la valorisation de sous produits issus de l'industrie pharmaceutique pour la première biomasse et de l'industrie agro-alimentaires pour la seconde biomasse, ainsi que l'étude et l'évaluation des performances de ces biomasses en tant qu'adsorbants pour l'élimination des pesticides présents dans les rejets d'industries de fabrication et de conditionnement de pesticides de l'autre part.

Le pesticide utilisé pour notre étude est la métribuzine c'est un herbicide qui est très répandu, particulièrement pour la protection des cultures de la pomme de terre et de la tomate, qui sont très largement répandues en Algérie.

Les deux biomasses en question sont :

- « *Pleurotus mutilus* » est un sous produit de la fabrication d'antibiotiques rejeté par l'industrie pharmaceutique de Médea-Alger.
- La « drèche » est un déchet issu de la fermentation de la production de la bière à Rouiba -Alger.

Avant d'entamer les études d'adsorption, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques et structurales de chaque biomasse,

L'analyse par spectroscopie infrarouge des deux biomasses étudiées c'est-à-dire *Pleurotus mutilus* et la drèche nous ont permis d'avoir une approche des groupements fonctionnels principalement organiques constituant les biomasses. Les résultats ont montré qu'ils sont conformes avec la composition chimique donnée par la littérature.

Les parois cellulaires des deux adsorbants sont composées essentiellement de : groupements hydroxyles et carboxyliques en grande proportion, de groupements amines, des liaisons C=O observées (correspondent à la fonction $\text{NH}_2\text{-C=O}$) enfin le groupement phosphoré présent, se manifeste par les liaisons phosphorées et des liaisons simples S-H.

L'analyse de l'échantillon représentant la biomasse I *Pleurotus mutilus*, nous a permis d'observer sa morphologie qui apparaît sous un aspect filamenteux avec des contours irréguliers et la présence de formes sporulées.

Les deux biosorbants sont faiblement hygroscopiques et présentent des densités réelles similaires, à l'inverse des densités apparentes qui sont très différentes. La densité apparente de *pleurotus mutilus* « apparaît » environ deux fois plus élevée que celle de la drèche.

L'analyse effectuée sur les deux biosorbants afin de déterminer sa composition organique et minérale montre que la matière organique représente la proportion la plus importante soit 76,64 % 85,42 % respectivement pour les deux biomasses et correspondant à la fraction supposée être impliquée dans le phénomène d'adsorption.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des principaux paramètres exerçant une influence sur ce type d'élimination de la métribuzine par adsorption sur les deux biomasses objet de notre étude.

Les résultats obtenus, nous ont permis d'en déduire les informations suivantes :

- La présence de ces groupements offre dans certaines conditions du pH une véritable surface favorable à l'adsorption de la métribuzine ; ce paramètre joue un rôle essentiel dans les processus de biosorption des pesticides puisqu'il agit à la fois sur la solubilité du pesticide, son état d'ionisation de la paroi cellulaire de l'adsorbant.
Le pH = [2 – 3] est l'optimum choisi pour la biosorption de la métribuzine appliquée pour les deux biomasses.
- La gamme] 250 – 400] présente les meilleures capacités de biosorption soit 1,93 mg de métribuzine par gramme de biosorbant au bout de 240 minutes avec un bon comportement mécanique des deux biosorbants.
- La taille des particules adsorbantes affecte sensiblement la vitesse d'accumulation et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.
- L'influence de la quantité du biosorbant sur l'adsorption de la métribuzine montre que plus la quantité de biosorbant I augmente, plus la surface de contact offerte est grande, ce qui aboutit à une capacité d'adsorption de l'ordre de 2,3 mg en métribuzine /g.
Quant au biosorbant II, nous avons obtenu une capacité équivalente à 4,1 mg en pesticide /g.
- La vitesse d'agitation de 250 tr/min a été retenue du fait qu'elle favorise une bonne répartition de grains de biosorbants et augmente la quantité de pesticide adsorbé et assure une bonne dispersion des particules de métribuzine dans le milieu.

- Une meilleure capacité d'adsorption a été observée au voisinage de 25 °C. Une température qui convient parfaitement à la biosorption de la métribuzine.
- Pour des concentrations élevées en métribuzine on obtient une capacité d'adsorption de l'ordre de 3,2 mg en métribuzine / g de biosorbant.

Dans la dernière partie de notre travail, nous avons établi les modèles mathématiques à l'aide des plans factoriels et ce pour les deux biomasses étudiées :

Pleurotus Mutilus

$$Y = 37.146 - 27,799 X_2^2 - 0,190 X_3 - 0,369 X_4 - 6.69 X_1 X_2^2 + 1,275 X_1 X_3 - 0,485 X_1 X_4 - 3,847 X_1 X_5 + 4,727 X_2 X_5 - 2,129 X_3 X_4 - 2,037 X_3 X_5 + 2,032 X_4 X_5$$

En coordonnées réduites

Avec le domaine de validité suivant :

X₁: pH [2 - 6]

X₂: T° [15 - 40] C°

X₃: vitesse d'agitation [50 – 450]

X₄: la quantité de biosorbant [1 -4g]

X₅: la concentration initiale de l'adsorbat [100 - 400mg/l]

Cas de dreche

$$Y = 44.61 - 27.358 X_2^2 + 0.091 X_3 - 1.39 X_4 - 9.544 X_1 X_2 + 2.503 X_1 X_3 - 0.516 X_1 X_4 - 2.731 X_1 X_5 + 4.776 X_2 X_5 - 2.338 X_3 X_4 - 1.71 X_3 X_5 + 3.56 X_4 X_5$$

En coordonnées réduites

Et le domaine de validité du modèle est le suivant

Pour la biomasse II

X₁: pH [2 - 6]

X₂: T° [15 - 40]

X₃: vitesse d'agitation [50 – 450] tr/min

X₄: la quantité de biosorbant [1 -3g]

X₅: la concentration initiale de l'adsorbat [100 - 400mg/l]

Bibliographie

-
- [1]. **D. B. Harker, P. A. Chambers, A. S. Crowe, G. L. Fairchild et E. Kienholz.** La qualité de l'eau. Paris 2002.
- [2]. **IPC. Institut pour la protection des cultures.** L'emploi prudent des pesticides. Guide pratique concernant l'utilisation sans danger des pesticides pour les producteurs agricoles. Edition IPC; Canada 1995.
- [3]. **R. Darrache.** Toxicité et Sécurité des Aliments. Librairie Lavoisier, Paris 1986.
- [4]. **G. André.** Ecotoxicologie : Chimie appliquée à l'environnement. Association cultures et techniques ; Nantes 1994.
- [5]. **B. Deymie, J. Multon, et D. Simon.** Technique d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires; Vol n° 4 ; Technique et Documentation ; Paris 1981.
- [6]. **J. Fourier.** Chimie des pesticides, culture et technique, agence de coopération culturelle, Edition Lavoisier, Paris 1988.
- [7]. **Afnor.** Pesticides; Noms communs pour les pesticides; Norme T.72; 1980.
- [8]. **P. Servais.** Pesticides et cancer : Dossier réalisé par l'Association belge contre le cancer; Belgique 1999.
- [9]. **IPI. Institut de pasteur de L'île;** Produits phytosanitaires dans les eaux de pluie de la Région Nord – Pas-de-Calais. France 2003.
- [10]. **Maison de la Consommation et de l'Environnement.** Pesticides; réglementation et effets sur la santé et l'environnement. Edition MCE; Rennes 2003.
- [11]. **IOCCC. International Obfuscated C Code Contest.** www.caobisco.com/french/pdf/pesticides.pdf
- [12]. **H. Martin;** Classes et modes d'action des herbicides ; Agriculture et affaires rurales ; Ontario Canada 2000.
- [13]. **K.M. Moussau, R. Boussahel, D. Harik;** Pesticide et environnement; Utilisation, Contrôle, Recherche des résidus dans l'eau et les aliments; Bulletin International de l'eau et de l'Environnement; Edeline-Eau; 5-12, (1999).
- [14]. **J. PH. Boseret.** Les Pesticides; Technique et Environnement 2000.
- [15]. **CPE;** Environnement Canada/Agriculture; Sondage auprès des fabricants de pesticides enregistrés ; Direction des produits chimiques commerciaux, Conservation et Protection, Environnement. Canada Ottawa 1986.
- [16]. **P. Sauvergrain.** Les micropolluants organiques dans les eaux superficielles continentales, Rapport n° 2: les pesticides organochlorés et autres; Edition Lavoisier. Paris 1981.
- [17]. **OMS;** L'utilisation des pesticides en agriculture et conséquences pour la santé publique; Ed. OMS; Genève 1991.
- [18]. **INPV;** Institut National de la Protection des Végétaux. Rapport sur les produits chimiques utilisés en agriculture ; 1995.
- [19]. **F. Ramade.** Ecotoxicologie; 2^{ème} Edition Masson ; Paris 1979.
- [20]. **FAO;** Stockage des pesticides et contrôle des stocks. Rome 1996.
- [21]. **F. Colliot et L. Roux.** Lutte contre les ravageurs, évolution du marché mondial des produits. Troisième conférence internationale sur les ravageurs en agriculture ; tome A. pp 1-9, Paris 1993.
- [22]. **Corpen.** Programme d'action contre la pollution des eaux par les produits phytosanitaires provenant des activités agricoles. pp 1-63, 1993.
- [23]. **K.R. Wilson et R. Frank.** Contamination des sources d'approvisionnement en eau par les pesticides ; Prévention, nettoyage et responsabilité; 2000.
- [24]. **L. Aizel.** Elimination de la métribuzine par électrocoagulation bipolaire; Mémoire de Magister; ENP, Alger 2002.
- [25]. **Eau de rivière de Bretagne;** Etude de la contamination des eaux superficielles par les produits phytosanitaires. Corpen 2001.
- [26]. Condition for alternatives to pesticides CAP, revue édité sur le site : http://www.cap-quebec.com/effetsenv_fra.html

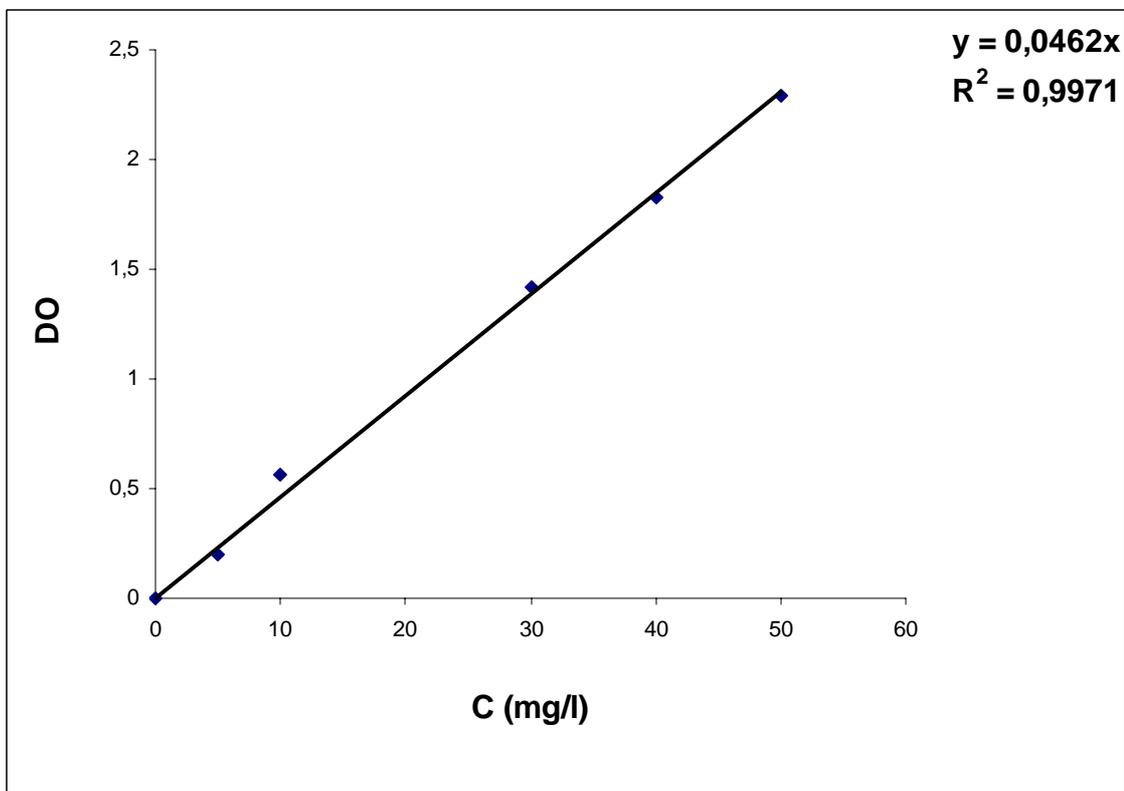
-
- [27]. **Ministry of land planning and environment.** Report on the environmental state and future. Review n°2 pp 64 –74. Algeria 2000.
- [28]. **B. Bali.** Contribution à la mise au point d'une méthode d'extraction liquide – liquide d'un pesticide organochloré (DDT) dans l'eau. Mémoire de Magister, ENP Alger, 2005.
- [29]. **Journal Officiel de la République Algérienne.** Réglementant les rejets d'effluents liquides décret exécutif n° 93 – 160.
- [30]. **Mémotec n° 8.** L'élimination des pesticides pour la production d'eau potable; pp 1-2, 2002.
- [31]. **V. Viswanathan.** Technical card of metribuzin; Envis Center: Industrial toxicological Research center; India 2001.
- [32]. Commission de la santé et de la sécurité du travail. Site électronique: [http// www. Reptox.csst.qc.ca](http://www.Reptox.csst.qc.ca)
- [33]. **Bayer AG.** Document interne; pp 125-126; (1990).
- [34]. **Réévaluation de la Metribuzine;** Projet d'acceptabilité d'homologation continu; Canada 2005.
- [35]. **A. Kttab.** Traitement des eaux ; Ed. OPU ; 1992.
- [36]. **Environmental Protection Agency.** Regulatory Determination Support Document for Metribuzin; Office of Water Report: EPA 815-R-03-013, July 2003.
- [37]. **R. Jeannot et E. Sauvard.** Pesticides residues and their degradation products: Analysis in surface water by HPLC coupled to mass spectrometry with APCI interface in positive mode. Symposium International, Pesticide in food in Mediterranean countries, Cagliari, pp 31-44; (1999).
- [38]. **N. Emmanuil, E. Papadopoulou et Mourkidou.** Determination of metribuzin and major conversion products in soils by microwave assisted water extraction followed by liquid chromatographic analysis of extracts; *Journal of Chromatography A*, 962, 9–20; (2002).
- [39]. **N. Jaquin et K. Bittner.** Mesure et traitement des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine ; *Environnement et Technique*, n°177 pp. 45-52; (1998).
- [40]. **M. Ould Sid'Ahmed Ould Kankou.** Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie. Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides. Thèse de Doctorat. Université de Limoge. 2004.
- [41]. **J. M. Berland et C. Juery.** Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. 2002.
- [42]. **D. Cleret.** L'élimination des pesticides; *TSM N° 2*; 1999.
- [43]. **R. Chemlal.** Bioremédiation des sols contaminés par les hydrocarbures par le procédé Biopile; Mémoire de Magister, ENP 2005.
- [44]. **W. Lan, C. Qiao, and H. Jiang.** Bioremediation of Organophosphorus Pesticides by Surface-Expressed Carboxylesterase from Mosquito on Escherichia Coli; *Biotechnol. Prog.*, 20; 2004.
- [45]. **F. Edeline.** L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie. Ed. Cebedoc; Lavoisier; 1992.
- [46]. **L. Robel.** Opération unitaire (Adsorption). *Technique d'ingénieur*; J2. J2730, 1989.
- [47]. **M. Jelly et Lurgi.** Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération *Information chimique* n° 166; 1997.
- [48]. **S. E. Chitour.** Chimie des surfaces: Introduction à la catalyse. Ed. OPU 1981.
- [49]. **G. Grévilot.** Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux, *Culture Sciences - Chimie, Laboratoire des sciences du génie chimique – CNRS - ENSIC, Nancy*, (2004).
- [50]. **J. Fripiat, J. Chaussidon, et A. Jelly.** Chimie physique des phénomènes de surface: Application aux oxydes et aux silicates ; Ed. Masson et Cie, 1971.
- [51]. **S. E. Chitour.** Physico-chimie des surfaces. Volume II. Ed. OPU 1992.
- [52]. **G. Emschwiller.** Chimie physique tome II; Equilibres en solution phénomènes de surface; Ed. Presse; Universitaire de France; Paris, 1961.
- [53]. **M. Meinck.** Les eaux résiduaires industrielles; Ed. Tec. et Doc (Masson et Cie) paris, 1982.

-
- [54]. **W. Eckenfelder.** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles; Ed. Tec et Doc. Lavoisier, Paris, 1982.
- [55]. **B. Volesky.** Biosorption for the next century. International Biohydrometallurgy Symposium Proceedings; volume B: 161-170. Ballester, A. et Amils, R. (Eds). Elsevier Sciences, Amsterdam; The Netherlands. 1999.
- [56]. **N. Boudries.** Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister, ENP, Alger 1997.
- [57]. **R. Desjardins.** Traitement des eaux 2^{ème} Edition, Ecole Polytechnique de Montréal, 1990.
- [58]. **B. Volesky.** Biosorption; Application aspects – Process modeling tools; 2002.
- [59]. **C. Gommès, A. Brasseur, R. Pirard, et J. P. Pirard.** Utilisation de l'adsorption. Laboratoire de Génie chimique. Université de Liège; 2005.
- [60]. **S. Moreau, H. Soyer.** L'adsorption et l'environnement EDUSCOL, 2003.
- [61]. **S. Hazourli, G. Bonneau, et M. Astruc.** Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grain. Partie I. Influence du potentiel imposé et du nombre de cycles. Environnemental technologie, (17) : 1275-1285. 1996.
- [62]. **P. Wuithier.** Raffinage et Génie chimique. Édition technic, tome 1. 1972.
- [63]. **E. Desjardins.** Le traitement des eaux ; Édition de L'école Polytechnique de Montréal ; 2^{ème} Ed ; 1997.
- [64]. **Encarta;** Encyclopédie Electronique; 2006.
- [65]. **O. Lacina, G. Germain, A. N. Spiros.** Utilisation of fungi for biotreatment of raw wastewaters. Journal Africain de la biotechnologie vol.212, pp 620-630, (2003).
- [66]. **J. Guiraud et P. Garzy.** L'analyse microbiologique dans les industries alimentaires. Ed. L'usine montligeon. 1980.
- [67]. **Universalis;** Microsoft Corporation ; fermentation Antibiotique ; 2006.
- [68]. **P. Bouchet ;** Abrégé de cytoplasmie ; Ed. Masson ; 116-143, 1995.
- [69]. **Pleuromutiline;** <http://www.avaldc/pdfpalikel/sheveine/3-hellwingpdf>.
- [70]. Guide méthodologique pour l'évaluation des incidences pour l'environnement ; Brasseries, malteries, industries des eaux minérales, industries des boissons rafraîchissantes. Prince de Liège B-5100, Jambes. Belgique 2002.
- [71]. Fabrication de la bière ; Un article de Wikipédia ; l'encyclopédie libre
- [72]. **M. Boessinger, H. Hug, et U. Wyss.** Les drèches de brasserie, un aliment protéique intéressant ; Revue UFA 8401 Winterthour ; (2005).
- [73]. **C. Becart, A. Herbin M. C. Lefevre, P. Molard, L. Pezybylski, P. Rigaudière, N. Sagot, S. Wavelet.** La filière alimentation animale; <http://qualimapa.univ-lille1.fr/rapp1.htm>
- [74]. **R. Perrin et J. P. Scharef.** Chimie industrielle ; Tome I ; Edition Masson ; pp 259-316. Paris 1995.
- [75]. **P. Schimmerling, J.C. Sisson, A. Zaidi.** Pratique des plans d'expériences ; Edition Lavoisier Technique et Documentation; Paris 1998.
- [76]. **J. D. Lagrade.** Initiation à l'analyse des données ; Edition Dunod ; pp31-38. Paris 1983.
- [77]. **A. Liorzou.** Initiation pratique à la statistique; Edition Eyrolles. 1979.
- [78]. **C. Lassee.** Analyse des boues, Analyse chimique ; Tome N°2.
- [79]. **A. Cheikh.** Electrosorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain ; Mémoire de Magister ; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger; 2003.
- [80]. **H. Djerroud.** Dégradation avancée de la métribuzine par le système UV/H2O2 ; Mémoire de Magister ; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger; 2003.
- [81]. **F. Azam, F. J. Stevenson, R. L. Mulvaney.** Chemical extraction of newly immobilized N and native soil N as influenced by substrate addition rate and soil treatment. Biochem. Vol, 21, n°5; pp 715-722 1989.

-
- [82]. **I. A. Znaidi.** Etude et évaluation du compostage de différents types de matières organiques et des effets des jus de composts biologiques sur les maladies des plantes. Master of Science degree Mediterranean organic. Tunisie, 2002.
- [83]. **B. Volesky.** Advances in biosorption of Metals: Selection of biomass types; FFMS Microbiology Reviews; 14: 291-302, (1994).
- [84]. **F. pagnanelli, M. P. Papini, L. Toro, M. Trifoni, and F. Veglio.** Biosorption of metal ions on *Arthrobacter Sp*; Biomass characterization and biosorption modeling. Environ. Sci. Technol. 34, 2773-2778, 2000.
- [85]. **P. Simmons, J. M. Tobin and I. Singleton;** Considerations on the use of Commercially Available yeast Biomass for the Treatment of metal containing, effluents. Journal of Industrial Microbiology; 14: 240 – 246, (1995).
- [86]. **J.C. Roux.** Biosorption of heavy metal (CD^{2+} , ZN^{2+} , NI^{2+}) by the mycelial dead biomass of a filamentous fungus: *Rhizopus arrhizus*. IX International symposium Biohydrometallurgy, Septembre 9-13, (1991).
- [87]. **K.H. Chu, A. Hachim, S.M. Phang and V.B. Samuel.** Biosorption of Cadmium By Algal Biomass: Adsorption and Désorption Characteristics; Wat. Sci. Tech; 35; 7, 115-122; (1997).
- [88]. **A.C. Texier, Y. Andres, C. F. Brasquet, et P. Cloire.** Fixe-Bed study for Lanthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa* : experimental data and modelization. Chemosphere; 47: 333-342; (2000).
- [89]. **A. Tassist.** Valorisation d'une biomasse mycélienne dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Mémoire de Magister. ENP- Alger 2003.
- [90]. **Y. Bal, K. E. Bal, O. L. Bouamrane, A. Lallam.** Copper (II) uptake by *Pleurotus mutilus* biomass, chitin and chitosan; Minerals Engineering; pp 1-3, (2006).
- [91]. **T. C. Zerarka.** Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques. Ed. OPU. Alger, 1994.
- [92]. **W. Arbia.** Caractérisation d'une biomasse marine pour la production de la chitine. Mémoire de Magister. ENP, 2007.
- [93]. **N. Milande, J.C. Roux, E. Fourest.** Utilisation de champignons filamenteux pour la récupération de métaux dans les effluents industriels. Récents progrès en Génie des procédés ; 7 ; 25 : 19-24, 1993.
- [94]. **E. Ayranci, and N. Hoda.** Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-d and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth; Journal of Hazardous Materials; B112; 163–168, (2004).
- [95]. **N. Mameri, N. Boudries, L. Addour, D. Belhocine, H. Lounici, H. Grib, and A. Pauss.** Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus*. Wat. Res. 33, 6, 1345-1354, 1999.
- [96]. **H.D. Burrows, M. L. Canle, J.A. Santaballab, S. Steenkenc.** Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology JPB8222; pp 1-38, (2002).
- [97]. **A. Kogek and A. Pavko.** Laboratory experiments of lead biosorption by self-immobilized *Rhizopus nigricans* pellets in the batch stirred tank reactor and the packed bed-columns; Chem. Biochem.Eng; 15, 2: 75-79. (2001).
- [98]. **C. Garon-Boucher.** Contribution a l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fosses ; caractérisation physico-chimique et hydrodynamique ; Thèse de Doctorat. Université de Joseph Fourier; Grenoble I; 2003.
- [99]. **L. Deng, Y. Su, H. Su, X. Wang, X. Zhu.** Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. Journal of Hazardous Materials; 143, pp 220-225. (2007).
- [100]. **K. Starner, M. Kathryn Kuivila, B. Jennings, and G. Edward Moon.** Degradation Rates of Six Pesticides in Water from the Sacramento River; California 1999.
- [101]. **A. Da Browksi.** Adsorption from theory to practice; Faculty of Chemistry; M.Curie-Skłodowska; University of Lublin; Poland 2003.

-
- [102]. **A. L. Batiska Marulanda, and S. W. Harkum.** Removal of copper and Aluminium ions from solution by immobilized *Cynadium caldarium*; Technical completion Report; New Mexico waste-management education and research consortium 1999.
- [103]. **M. Sander and D. J. Pignatello.** Characterization of Charcoal Adsorption Sites for Aromatic Compounds; Environ. Sci. Technol; 39; 1606-1615, (2005).
- [104]. **J.B. Alam, A.K. Dikshit and M. Bandyopadhyay;** Efficacy of adsorbents for 2,4-D and atrazine removal from water environment; Indian Institute of Technology Department of Civil Engineering Khargapur; 721302 India, 2000.
- [105]. **O. Bouras.** Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractéristique ; Thèse de doctorat, Université de Limoges, Paris, 2003.
- [106]. **M. W. Junga, K. H. Ahna, Y. Leea, K. P. Kimb, J. S. Rheec, J. T. and Parkd, K. J. Paengb.** Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons GAC; Microchemical Journal 707, pp 123_131, (2001)
- [107]. **A.E. Rascon, K. J. Tiemann, K. Dokken, G. Gamez; J.G. Parsons, R. Chianelli and J.L. Torresday.** Study of the Binding Mechanism of heavy metals by inactivated Tissues of *Solanum Elaeagnifolium*; Proceeding of the conference on Hazardous Waste research; 2000
- [108]. **J. Ludvik, P. Zuman.** Adsorption of 1,2,4-triazine pesticides metamitron and metribuzin on lignin; Microchemical Journal 64, ; 15_20, (2000)
- [109]. **E. Fourest and Roux J.C.** Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomass (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*); pH control and cationic activation; FEMS Microbiology Reviews; 14, pp 325-332. (1994)
- [110]. **M. Akthar, K. Sastry and P. Mohan.** Mechanism of metal ion biosorption by fungal biomass. BioMetals; 9: 21-28, (1996).
- [111]. **T. J. Beveridge et S. F. Koval.** Binding of metals to cells envelopes of Escherichia coli K-12; App. Environ Microbial. 42.2: 325-335. (1981).
- [112]. **S. T. Silveira, J. F. M. Burkert, J. A. V. Costa, C. A. V. Burkert, S. J. Kalil.** Optimisation of phycocyanin extraction from *Spirulina platensis* using factorial design. BioresourceTechnology 98; pp 1629-1634, 2007.
- [113]. **A. S. Hedayat, H. Pesotan.** Tools for constructing optimal two-level factorial designs for a linear model containing main effects and one two-factor interaction. Journal of Statistical planning and inference 137 pp 1452-1463, 2007.
- [114]. **S. F. Cavalitto, c. F. mignone.** Application of factorial and Doehlert designs for optimization of protopectinase production by a *Geotrichum klebahnii* strain. Process Biochemistry 42, 175-179, 2007.

Annexes



Courbe d'étalonnage de la métribuzine

المخلص

الهدف من هذه الدراسة تقييم كتلتين حيتين *Pleurotus mutilus* وثقل الشعير في إطار معالجة المياه الملوثة بالمبيدات بطريقة بيولوجية "الامتزاز الحيوي".
لقد تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة العوامل المؤثرة: كالتركيز الأولي للمبيد، درجة الحرارة كمية، الكتلة الحية المستخدمة ودرجة الحموضة.
كما قمنا أيضا إلى التمثيل النموذجي للظاهرة.

كلمات المفاتيح

المبيد، المتروبوزين، الامتزاز الحيوي، نموذج

Abstract

The object of this work consisted to the valorization of two biomasses "pleurotus mutilus" and "dreche" in the biosorption of metribuzin.

This work compose two principals parts, in the first one, we were interested by the effect of parameters suspected to have role in the kind of treatment such as metribuzin, concentration, pH, temperature, quantity of biosorbant, and stirrer seed.

In the second part, we tried to traduce this phenomena by giving it a form of modelisation by using first HADAMARD plan's to be sure that the parameters studies have any effect than a design of experiments had been established to give the final result.

Keys words: pesticide, metribuzin, biosorption, design of experiments.

Résumé

L'objectif de ce travail est la valorisation de deux biomasses « pleurotus mutilus » et « la drèche » dans le traitement des eaux chargées en métribuzine par biosorption.

Notre travail se compose de deux volets principaux. Dans le premier volet on s'est intéressé à optimiser les différents paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la cinétique de biosorption de la métribuzine à savoir : la concentration initiale, pH, la quantité de biosorbant, la température...ect).

Dans le second volet une modélisation du phénomène a été étudiée par le biais de plans d'expériences élaborés à cet effet. C'est ainsi que l'application de la matrice d'HADAMARD nous a permis de définir des paramètres supposés exercer une influence sur la capacité de biosorption de la métribuzine. Cette dernière a permis de donner une forme finale au modèle étudié.

Mots clés : pesticide, métribuzine, biosorption, modélisation, plan d'expérience.