

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement



Présentée par :

M^{lle} Fatima Zohra TOUATI

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie de
l'Environnement

Thème

*Modélisation et optimisation de l'adsorption du phénol par une
algue marine*

Soutenu devant le juré composé de

Président :	M ^r A.NAMANE	Maître de conférence	ENP
Promotrices :	M ^{me} A.HELLAL	Professeur	ENP
	M ^{lle} D.HANK	Maitre de Conférence	ENSA
Examinatrice :	M ^r A.CHERGUI	Maître de conférence	ENP

Promotion 2014

ENP, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger

Remerciement

Toute mes parfaite gratitude et remerciement à Allah le plus puissant qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour élaborer ce travail.

En préambule à ce mémoire, je tiens tout d'abord, à témoigner ma profonde reconnaissance à Madame A.HELLAL, Professeur à l'E.N.P pour m'avoir confié ce sujet mais aussi pour ses encouragements et ses conseils.

Mes remerciements les plus sincères à Mlle D.HANK, Maitre de conférence à l'ENSA., pour sa disponibilité, sa patience, ses conseils et orientations; mais aussi pour sa générosité, son esprit critique et ses qualités humaines sans lesquels ce travail n'aurait pas pu aboutir.

Je remercie vivement M^r A.NAMANE le Maître de conférences de l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également M A.CHERGUI Le Maître de conférences de l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté d'examiner le présent mémoire.

Je me trouve reconnaissante à M^{me} Lazly Wassila, doctorante à l'ENP pour l'énorme aide qu'elle m'a apporté au cours de l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier toute l'équipe du laboratoire de Génie de l'Environnement, pour l'ambiance de travail et leur soutien en particulier Oum el Saad, Lyly, Ahlem, Hayat et Sihem.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille respective pour leur présence, leur soutien moral et leur patience, au cours de la réalisation de ce mémoire.

Table de matières

REMERCIEMENT.....	i
TABLE DE MATIERE	ii
LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX	vi
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur le phénol.....	5
I.1.1 Définition du phénol :	5
I.1.2 Toxicologie	5
I.1.3 Législation sur le phénol :	5
I.2. Traitement Physico-Chimique de l'eau usé: Adsorption	6
I.2.1. Types d'adsorption.....	6
I.2.1.1. Adsorption physique.....	6
I.2.1.2 Adsorption chimique	7
I.3 Modélisation des Isothermes d'adsorption.....	7
I.3.1 Isothermes d'adsorption	7
I.3.2 Classification des isothermes d'adsorption.....	7
I.3.3 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	8
I.4 Algues entéromorphes sp comme adsorbant biologique	10
I.4.1 Entéromorphes, cheveux de mer, cheveux de sirène.....	10

I.4.2 Classification	11
I.4.3 Activation d'un matériau	11
I.4.3.1 Activation physique	11
I.4.3.2 Activation chimique	12
I.5. Généralité sur le plan d'expérience.....	12
I.5.1 Introduction	12
I.5.2 Objectif d'un plan d'expérience	12
I.5.3 Notions de bases et quelque définition	12
I.5.3.1. Facteur.....	12
I.5.3.2 Coordonnées centrées réduites.....	13
I.5.3.3 Réponse.....	13
I.5.3.4 Surface de réponse	13
I.5.3.5 Domaine d'étude.....	13
I.5.3.6 Effet d'un facteur	14
I.5.3.7 Interaction entre facteurs.....	14
I.5.4 Etapes d'élaboration d'un plan d'expérience.....	14
I.5.4.1 Définition du système à étudier	14
I.5.4.2 Préparation de l'expérimentation :.....	15
I.5.4.3 Analyse des résultats :.....	15
I.5.4.4 Acquisition progressive des connaissances.....	15
I.5.5. Domaines d'utilisation :	17
I.5.6. Avantages	17
I.5.7. Modélisation mathématique :	17
I.5.8. Plans factoriels complets à deux niveaux 2^K	18
I.5.9. Vérification de la validité du modèle :	19
I.5.10. Logiciel de plans d'expériences :	21

CHAPITRE II :
MATERIEL ET METHODE

II.1. Produits et réactifs.....	23
II.2.Méthodes d'activation de l'algue l'entéromorphes sp.....	24
II.2.1 Activation par HCL et H ₂ SO ₄	24
II.2.2.Activation par CaCl ₂	25
II.3. Dosage du phénol par spectrophotométrie.....	25
II.4. Dispositif experimental.....	25

CHAPITRE III :
**RESULTATS
ET DISCUSSION**

III.1.Cinétique d'adsorption du phénol par l'algue entéromorphes sp non activée.....	26
III.2. Cinétique d'adsorption du phénol par l'algue activée avec les différentes solutions de prétraitements (HCl, CaCl ₂ et le H ₂ SO ₄).....	27
III.3. Modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin	28
III.3.1 Protocole expérimental :	28
III.4 Modélisation et optimisation de l'adsorption du phénol par l' entéromorphes sp activée par le H ₂ SO ₄	31
III.4.1. Construction de la matrice d'expérience :	32
III.4.2. Statistique de la régression du modèle.....	34
Conclusions générale.....	38
Références bibliographiques	40
Annexes	43

Liste des figures

Figure I.1: Structure du phénol.....	5
Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll.....	8
Figure I.3: Algue <i>Entéromorphes sp</i>	11
Figure I.4: Domaine d'étude.....	14
Figure I.5: Acquisition des connaissances.....	16
Figure II.1 : Dispositif expérimental.....	24
Figure III.1 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue <i>Entéromorphes sp</i> non activée.....	26
Figure III.2 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue activée avec M2.....	27
Figure III.3 : Isotherme d'adsorption du phénol sur l'algue activée par H ₂ SO ₄	29
Figure III.4 : Représentation de la forme linéarisée de l'isotherme de Langmuir.....	29
Figure III.5 : Représentation de la forme linéarisée de l'isotherme de Freundlich.....	30
Figure III.6 : Représentation de l'isotherme de Temkin.....	30
Figure III.7 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées...33	33
Figure III.8 : Profil d'interaction.....	35
Figure III.9 : Profileur de prévision.....	37

Liste des tableaux

Tableau I.1 Classification de l'espèce.....	11
Tableau I.2 : Analyse de la variance (ANOVA).....	19
Tableau II-1 : Principales caractéristiques physico-chimique du phénol.....	22
Tableau III.1 : Paramètre des modèles de Langmuir, Freundlich et de Temkin de l'adsorption du phénol sur l'algue activée par le H ₂ SO ₄	30
Tableau III.2 : Limites de variation des facteurs	31
Tableau III.3 : Essais planifiés par le plan factoriel complet 2 ³	32
Tableau III-4 : Signification des coefficients du modèle obtenu.....	34
Tableau III.5 : Analyse de la variance par JMP.....	36

Résumé

ملخص :

خلال هذه الدراسة تم تقييم قدرة بلبلية عمال نوع من الطحالب البحرية الخضراء من أجل إزالة الفينول (ملوث عضوي) من المياه الملوثة عن طريق عملية الإلتزاز. لمعالجة الفينول هذه الطحالب تمت معالجة مع حمض الهيدروكلوريك 0,1N، أملاح الكالسيوم 0,2N وحمض الكبريتيك 1N، في درجة حرارة عادية. طبقت عدة نماذج إيزوتيرمية في هانمودج لوفينغوير (Langmuir) وفريندليش (Freundlich) وتمكين (Temkin) بينت هذه النماذج ان النمذجة مطبقه تتنبأ بشكل مثالي للنظام المدروس. سمحت الطرق التي يتبعها في الامتحانات التجريبية بتصميم نموذج خطي يشرح بشكل مبسط وفاعل التفاعل التجريبية. **الكلمات المفتاحية :** الطحالب، الفينول، عملية الامتصاص، النمذجة، الامتحانات التجريبية.

Résumé :

Dans cette étude une algues marine (*l'algue l'entéromorphes sp*) a été valorisée et utilisée pour éliminer le phénol (polluant organique) des eaux usées par adsorption.

Cet algue a été traitée chimiquement par l'acide chlorhydrique 0,1N, le chlorure de calcium 0,2 N et l'acide sulfurique 0.1N à température ambiante

Diverses modèles d'isothermes Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été appliqués. Les résultats montrent que ces modèles ajustent parfaitement les systèmes étudiés.

Une démarche basée sur les plans d'expérience, permet d'établir des modèles qui expliquent d'une façon simple et efficace les résultats expérimentaux.

Mots clés : Algues, phénol, adsorption, activation chimique, modélisation, plan d'expérience.

Abstract:

In this study a marine algae (*Enteromorpha sp*) was to remove phenol (organic pollutant) from water by adsorption.

This algae has been chemically treated with 0.1 N hydrochloric acid, calcium chloride and 0.2 N sulfuric acid at room temperature 0.1N

Adsorption data were well described by both the Langmuir, Freundlich and Temkin .

A study based on experimental design, establishes model that explain in a simple and efficient way the experimental results.

Key words: marine algae, phenol, adsorption, chemical activation, modeling, experimental design

Introduction Générale

Introduction générale

La pollution est un grand problème qui caractérise le développement de toute société. L'élévation du niveau de vie, l'extension rapide de l'urbanisme ainsi que l'industrialisation spectaculaire diversifient les origines du problème de pollution et compliquent ses solutions. Par sa vulnérabilité naturelle, l'eau est le champ privilégié de nombreuses pollutions. Les activités industrielles, notamment celle de l'industrie chimique contribuent grandement à la pollution de l'environnement. Ce fait qui s'accroît de jour au jour entraîne un empoisonnement du milieu aquatique.

Les rejets d'eaux industrielles contenant des quantités relativement importantes des substances phénoliques constituent un problème majeur pour l'environnement. Leur présence dans les effluents est une menace pour la faune et la flore.

Les composés phénoliques, ont une toxicité certaine, ils sont reconnus comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même à l'état de trace. Par conséquent, pour éviter les effets toxiques de ces substances et pour protéger l'environnement, il convient de réduire leurs concentrations par un traitement approprié avant leur rejet dans le milieu naturel [1]. De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques ; les procédés de précipitation chimique, l'échange ionique, la floculation, l'électrolyse et le traitement par membrane, ... etc. [2]

L'adsorption est la technique la plus utilisée pour l'élimination de la pollution organique dans l'eau. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé [3], mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des algues marines de type **entéromorphes sp** pour l'élimination de la matière organique par adsorption.

Ce travail, est organisé de la manière suivante :

Le Chapitre 1 : expose le problème de la pollution des eaux par les polluants organique spécifiquement le phénol la méthode d'élimination de ce dernier dans l'eau utilisée dans notre travail est la bio adsorption par une algue activé qui est l'entéromorphes sp.

Par la suite nous avons donné les éléments essentiels sur l'adsorption et la modélisation des différentes isothermes d'adsorption ainsi que des généralités sur les plans d'expériences.

Dans le chapitre 2 : nous avons présenté le polluant étudié ainsi le biosorbant qui est l'algue utilisée avec son protocole d'activation. Et puis nous avons exposé les procédés expérimentaux utilisés pour l'adsorption du phénol sur l'entéromorphes sp.

Le Chapitre3 : concerne les cinétiques d'adsorption du phénol par l'entéromorphessp activée par les différentes solutions de prétraitements HCL, CaCl₂ et le H₂SO₄ .

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude des isothermes d'adsorption du phénol sur l'algue activée par la solution de prétraitement qui a donné le meilleur rendement.

Dans la dernière partie de ce chapitre nous avons étudié l'effet de quelques paramètres sur l'adsorption du phénol, une analyse des résultats par la méthode des plans d'expériences nous a permis de déterminer les conditions optimales, donnant une meilleure capacité d'adsorption.

Chapitre 1 *Synthèse bibliographique*

<i>I.1 Généralité sur le phénol</i>	<i>05</i>
<i>I.2 Traitement physico-chimique de l'eau usée : Adsorption.....</i>	<i>06</i>
<i>I.3 Modélisation des isothermes d'adsorption</i>	<i>07</i>
<i>I.4 L'algue Entéromorphes spcomme adsorbant biologique</i>	<i>10</i>
<i>I.5 Généralité sur les plans d'expériences.....</i>	<i>12</i>

Chapitre I

Synthese bibliographique

I.1. Généralités sur le phénol

I.1.1 Définition du phénol :

C'est un composé organique aromatique de formule C_6H_5OH , appelé aussi acide phénique, hydroxybenzène ou encore acidecarbolique. Composé d'un cycle aromatique benzénique et d'une fonction hydroxyle, c'est la plus simple molécule de la famille des phénols[4].

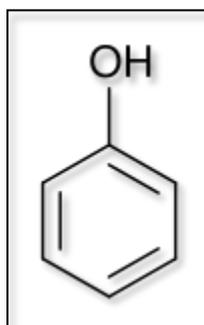


Figure I.1: Structure du phénol

I.1.2 Toxicologie :

Le phénol a été classé comme polluant toxique pour les microorganismes, les animaux, les végétaux et les êtres humains à différentes concentrations.

I.1.3 Législation sur le phénol :

Une concentration maximale admissible du phénol de 1ppb pour les eaux de surfaces, a été établie par l'agence américaine de protection de l'environnement EPA; en revanche, pour la

communauté européenne, on tolère une concentration maximale totale en phénol dans les eaux potables de 0,5µg/l.

L'Algérie tolère une concentration maximale des phénols de 0,5mg/l pour les rejets industriels (Décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels)[5].

I.2. Traitement physico-chimique de l'eau usée : Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui se caractérise par la concentration d'une espèce chimique appelée adsorbat à partir de sa phase vapeur ou d'une solution, sur ou près de la surface ou des pores d'un solide appelé adsorbant [6].

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

I.2.1. Types d'adsorption :

I.2.1.1. Adsorption physique :

Ce type d'adsorption est un processus mettant en jeu des forces de Van Der Waals; La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées[7].

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de **10 kcal/mol**.

I.2.1.2 Adsorption chimique :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées[8].

La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est supérieure à **10 kcal/mol**.

I.3 Modélisation des isothermes d'adsorption :

I.3.1 Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.3.2 Classification des isothermes d'adsorption :

Pour la majorité des procédés d'adsorption, la capacité d'un adsorbant à adsorber les différents constituants d'un mélange est le facteur le plus déterminant. Il est donc important de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour une conception et un dimensionnement correcte des procédés d'adsorption [9].

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll [10] en quatre principales classes :

- **Les courbes de type S** s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- **Les isothermes de type L:** (dite Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- **Les isothermes de type H** (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- **Les isothermes de type C** sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

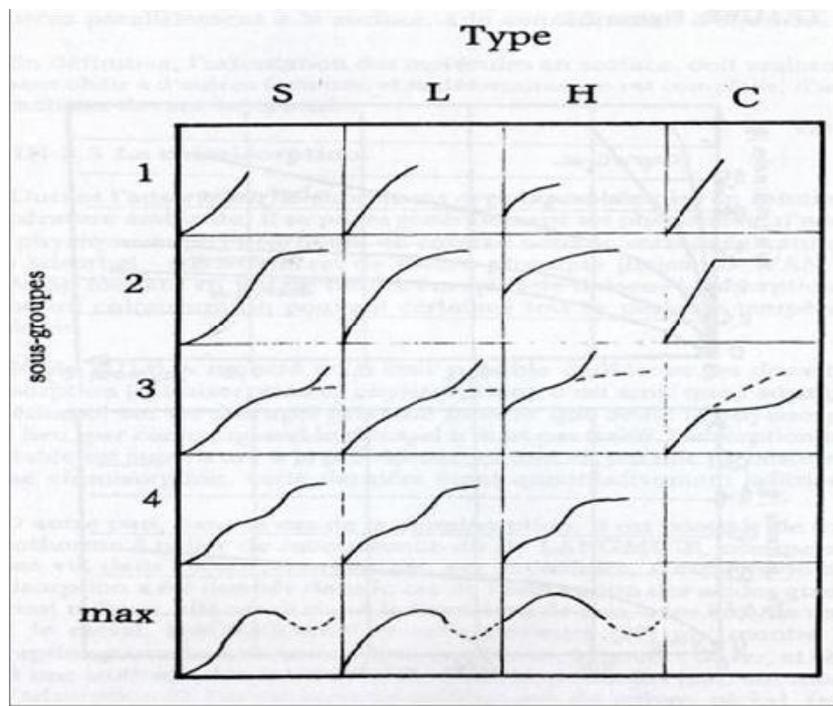


Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll

I.3.3 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

a. Isotherme de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ; chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'Équation :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité maximale de l'adsorption (mg/g), appelée aussi capacité ultime.

K_L : constante de Langmuir.

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

b. Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich repose sur une équation purement empirique [11].

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Où :

K_f et n sont des constantes dépendant du couple adsorbant/adsorbé et de la température.

La forme linéaire de cette équation donne :

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés

organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

L'équation de Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données.

Le tracé de $\log q_e$ en fonction de $\log C_{eq}$ donne une droite d'ordonnée à l'origine le constant $\log K_f$ qui est un indicateur de la capacité d'adsorption, la pente $1/n$ représente l'intensité de l'adsorption.

c. Isotherme de Temkin

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que l'énergie de liaison décroît linéairement avec l'augmentation de saturation de la surface de l'adsorbant [12].

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [13] :

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln (AC_e)$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)

T : température (K)

A : constante de Temkin (l/g)

b : constante relative a la chaleur d'adsorption (J/mol)

La linéarisation de cette équation donne.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$$

I.4 L'algue Entéromorphes sp comme adsorbant biologique :

Les algues sont des êtres vivants capables de photosynthèse dont le cycle de vie se déroule généralement en milieu aquatique. Elles constituent une part très importante de la biodiversité et la base principale des réseaux trophiques des eaux douces, saumâtres et marines. Diverses espèces sont utilisées pour l'alimentation humaine, l'agriculture ou l'industrie[14].

Dans notre étude l'algue utilisée est Entéromorphes sp.

I.4.1 Entéromorphes, cheveux de mer, cheveux de sirène :

Reclassés parmi les Ulves, les entéromorphes sont des algues annuelles très communes qui se développent généralement en quantité très importantes, sur les rochers, et dans les cuvettes au niveau des étages médio- et infra-littoral. Leurs frondes de couleur vert pâle à vert foncé peuvent atteindre de 25 à 30 cm et plus selon les espèces. Parmi une trentaine d'espèces, 3 sont très connues en Atlantique, mais difficiles à identifier à l'oeil nu: *Ulva (Enteromorpha) intestinales*, *Ulva (Enteromorpha) compressa* et *Ulva (Enteromorpha) linza*. Les entéromorphes supportent très bien un ensoleillement important ce qui peut entraîner une dessiccation temporaire lorsqu'elles sont présentes dans les zones découvertes par la marée. On les rencontre également échouées sur les plages mélangées aux laisses de mer. Espèces cosmopolites, certaines espèces supportent l'eau douce, et peuvent remonter très haut dans les rivières. [15].



Figure I.3: Algue Entéromorphes sp

I.4.2 Classification [16]:

Tableau I.1 Classification de l'espèce

Division	Classe	Ordre	Famille
Chlorophyta	Ulvophyceae	Ulvales	Ulvaceae

I.4.3 Activation d'un matériau :

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet de chasser les impuretés et gaz indésirables en lui conférant une porosité maximale. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [17].

I.4.3.1 Activation physique :

Elle consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydants sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. A basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

I.4.3.2 Activation chimique :

C'est un procédé qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, le chlorure de calcium etc., qui favorise la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le matériau est imprégné par exemple avec l'agent acide qui est H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [18].

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique est récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus large.

I.5 Généralités sur les plans d'expériences :

I.5.1.Introduction :

Quel que soit le domaine d'étude, l'expérimentateur est confronté à la difficulté de structurer ces démarches expérimentales de manière optimale[19]. La méthode des plans d'expériences permet de quantifier et de hiérarchiser les effets d'un grand nombre de facteurs d'un système étudié, et cela avec un nombre d'essais relativement faible, dans un minimum de temps et de coût[20].

Les premiers chercheurs qui se sont penchés sur cette méthode sont des agronomes et des statisticiens[19]. Les fondements des plans d'expériences ont été établit au début des années 30 par FISHER en s'intéressant à la recherche agronomique[20, 21].

I.5.2 Objectif d'un plan d'expérience :

Pour appréhender et modéliser des phénomènes complexes, des expériences doivent être effectuées avec une méthodologie rigoureuse. La méthode des plans d'expériences, dont

l'objectif principal est d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences, est préconisée afin d'optimiser ce type de démarche [23].

I.5.3 Notions de base et quelques définitions :

I.5.3.1 Facteur :

De nombreux paramètres sont susceptibles d'influer sur la réponse; ce sont les facteurs de l'étude[22]. Les facteurs peuvent être quantitatifs lorsqu'ils sont naturellement exprimés à l'aide de valeurs numériques (température, vitesse, concentration, etc...) et d'autres sont qualitatifs (couleur, nature du solvant etc...) [22,24].

La valeur attribuée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau. En général, la variation d'un facteur lors de l'étude de son influence est limitée par deux bornes, la borne supérieure est appelé niveau haut (+) et la borne inférieure niveau bas(-) du domaine de variation du facteur[24].

I.5.3.2 Coordonnées centrées réduites[24] :

Lorsqu'on attribue la valeur (-1) au niveau bas d'un facteur et la valeur (+1) au niveau haut, on effectue deux modifications importantes : déplacement de l'origine des mesures et un changement d'unité de mesure.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle **variables centrées réduites** ou **variables codées**.

L'intérêt de ces variables est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs.

I.5.3.3 Réponse :

La réponse du système est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système.

La réponse peut être de type quantitatif (poids d'une pièce, dispersion sur 30 pièces) ou qualitatif (impression de chaud et froid, présence ou non de couleur) [25].

I.5.3.4 Surface de réponse :

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse[26].

I.5.3.5. Domaine d'étude :

C'est une partie de l'espace expérimental sélectionnée par l'expérimentateur pour réaliser son étude. Cette zone expérimentale, définie par les niveaux hauts et bas des facteurs, est appelée domaine d'étude.

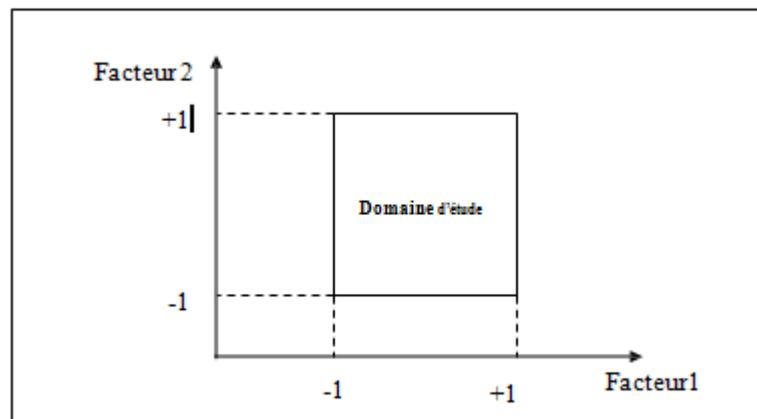


Figure I.4: Domaine d'étude

I.5.3.6 Effet d'un facteur :

L'effet d'un facteur X sur la réponse y est la variation de cette dernière quand le facteur X passe du niveau bas (-1) au niveau haut (+1)[27].

I.5.3.7 Interaction entre facteurs :

Dans le cas où l'effet d'un facteur X_1 dépend du niveau d'un autre facteur X_2 ou inversement, on parle d'interaction entre les deux facteurs, cette interaction est notée par X_1X_2 .

I.5.4 Etapes d'élaboration d'un plan d'expérience :

La mise en œuvre d'un plan d'expérience doit inéluctablement suivre une méthode logique et rigoureuse.

I.5.4.1 Définition du système à étudier :

C'est le point de départ de la mise en œuvre d'un plan d'expérience. L'expérimentateur doit définir le système à étudier puis poser les questions pour lesquelles il désire des réponses. Par la suite l'organisation des essais qui permettent de répondre aux questions posées doit être établie.

I.5.4.2 Préparation de l'expérimentation :

Elle consiste en une réflexion préalable qui permettra l'interprétation des résultats et l'acquisition progressive des connaissances[19]. Cette étape permet de :

- Préciser avec soin les réponses qui seront enregistrées à chaque essai;
- Rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié;
- Définir les domaines d'étude de chacun des facteurs ;
- Envisager les erreurs systématiques possibles pour éventuellement s'en affranchir;
- Prévoir les contraintes expérimentales possibles;
- Organiser des essais supplémentaires pour évaluer l'erreur expérimentale.

Au terme de cette réflexion, il est facile de choisir le modèle de plan d'expérience qui convient le mieux au problème posé.

I.5.4.3 Analyse des résultats :

Avant d'entreprendre les calculs, l'expérimentateur doit s'assurer que[27]:

- Il n'y a pas de résultats aberrants ou faux.
- Les niveaux ont bien été respectés au cours de l'expérimentation.
- Le modèle mathématique retenu a priori représente bien les résultats d'expériences.
- L'on a bien évalué les risques d'ambiguïté.

Une bonne qualité des résultats permet de faire par la suite les calculs et les interprétations.

I.5.4.5 Acquisition progressive des connaissances:

Dans le cas où les résultats ne permettent pas de répondre aux questions posées ou si de nouvelles questions sont soulevées, d'autres essais devront être réalisés à partir des conclusions du premier plan, ces dernières permettent de savoir dans quelle direction aller pour arriver au but recherché.

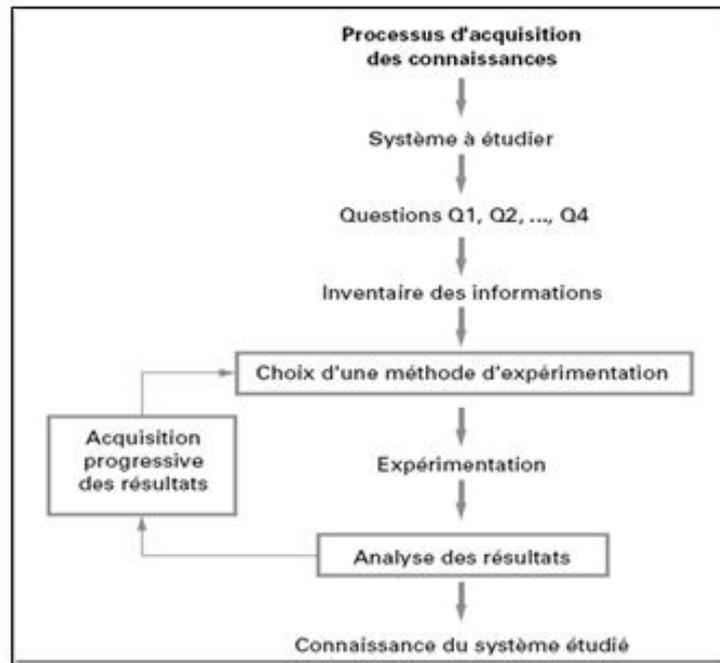


Figure I.5: Acquisition des connaissances[28]

I.5.5 Domaines d'utilisation :

Les plans d'expériences sont utilisés dans les domaines industriels en recherche-développement. On peut notamment citer :

- Industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques.
- Industries mécaniques et automobiles.
- Industries métallurgiques.

I.5.6 Avantages [21] :

- Minimisation du nombre nécessaire d'expériences ce qui permet un gain en temps et en coût financier.
- Possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal.
- Possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs.
- Détection des éventuelles interactions entre les facteurs.
- Modélisation très aisée des résultats.
- Détermination des résultats avec une grande précision.

I.5.7. Modélisation mathématique :

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne a priori une loi d'évolution dont la formulation la plus générale est la suivante :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

Cette fonction est trop générale et elle est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor-Mac Laurin, c'est-à-dire une approximation. Si les dérivées peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degrés plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ir} x_i x_r + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots$$

Avec :

y : la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur ; c'est la réponse où la grandeur d'intérêt,

x_i : représente le facteur i ,

x_r : représente le facteur r ;

a_0, a_i, a_{ir} et a_{ii} : sont les coefficients du polynôme.

Ce modèle est appelé **le modèle a priori** ou **le modèle postulé**.

Les modèles établis sont les modèles de prévision valables dans le domaine d'étude, domaine que l'on doit toujours préciser. Ce ne sont pas des modèles théoriques basés sur des lois physico-chimiques ou mécaniques. Dans quelques cas, il est possible d'utiliser des lois physiques théoriques connues [29].

I.5.8 Plans factoriels complets a deux niveaux 2^k [30] :

Ces plans sont les plus simples à réaliser. Ils consistent à prendre pour chaque facteur deux valeurs significatives (ou niveaux) qui correspondent aux limites du domaine de variations de celui-ci. La borne inférieure est le niveau bas (indiqué par -1). La borne supérieure est le niveau haut (indiqué par +1). Toutes les combinaisons de niveaux sont réalisées.

La dénomination 2^k a la signification suivante : le chiffre 2 représente les deux niveaux haut et bas des facteurs, et k indique le nombre de facteurs.

a- Construction des plans factoriels complets à deux niveaux [31, 32, 33] :

➤ *Matrice d'expérience* :

La matrice des essais à réaliser pour obtenir le plan d'expériences optimal se déduit en fait des critères permettant d'obtenir les coefficients avec le maximum de précision.

Plus généralement, la matrice d'expériences comporte k colonnes pour les facteurs principaux et 2^k lignes soit 2^k essais. Elle se construit selon la règle suivante:

- colonne du 1^{er} facteur: alternance de -1 et +1
- colonne du 2^{ème} facteur: alternance de -1 et +1 de 2 en 2
- colonne du 3^{ème} facteur: alternance de -1 et +1 de 4 en 4
- colonne du 4^{ème} facteur: alternance de -1 et +1 de 8 en 8

Et ainsi de suite pour un nombre plus élevé de facteurs.

En adoptant ces règles empiriques, la matrice des effets est une matrice de Hadamard.

➤ **Modélisation** [34] :

Le but de la modélisation est de donner un modèle mathématique permettant d'exprimer la grandeur de réponse Y en fonction des quantités x des variables centrées réduites correspondantes aux facteurs étudiés.

Dans un plan factoriel à deux niveaux, on suppose que chaque facteur agit linéairement.

Le modèle mathématique est :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n c X_i X_j X_m + \dots + \sum_{i=1}^n a_{ij\dots p} X_i X_j \dots X_p$$

Avec :

y : réponse ;

x₁ : variable correspondant au facteur 1 ;

x₂ : variable correspondant au facteur 2 ;

a_i et a_{ij} : sont les coefficients à calculer.

I.5.9 Vérification de la validité du modèle :

◆ **Coefficient de détermination (R², et R² ajusté)** [34, 35,36] :

Le Coefficient de détermination R² est un indicateur qui permet de juger la qualité d'une régression linéaire. D'une valeur comprise entre 0 et 1, il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées.

Si R² = 1, cela indique un ajustement parfait, par contre un R² qui vaut 0 indique l'absence de relation entre la variable dépendante et la variable explicative.

$$R^2 = \frac{SCE}{SCT} = 1 - \frac{SCR}{SCT}$$

Le Coefficient de détermination ajusté tient compte du nombre de variables.

La qualité du modèle est d'autant meilleure que $R_{ajustée}^2$ sera proche de 1.

$$R_{ajustée}^2 = 1 - \frac{\frac{SCR}{N-P}}{\frac{SCT}{N-1}}$$

Soit SCT la somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$$

Cette somme peut être décomposée en deux sommes, SCE, la somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle et SCR, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle :

$$SCT = SCE + SCR$$

Tel que : $SCE = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2$ et $SCR = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$

N : nombre des essais réalisés.

P : nombre des coefficients du modèle.

◆ **Analyse statistique des coefficients (Test de Student) [34] :**

Les différents paramètres du modèle peuvent être analysés statistiquement.

L'hypothèse nulle (H_0) est alors étudiée pour chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls. Pour ce faire, la statistique t_{obs} qui dépend de l'estimation de l'écart type de a_i , $\sigma(a_i)$ est alors calculée :

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{\sigma(a_i)}$$

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t de Student avec la valeur tabulée d'un Student à $(n - p)$ degrés de liberté.

On utilise une table de Student à $(n - p)$ degrés de liberté, α étant choisi, on lit dans cette table de Student la valeur t tabulée ($\alpha/2, n - p$). On rejette H_0 lorsque $t_{obs} > t_{crit}$.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas, au risque de 0,05, significativement différent de « 0 » et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

◆ **Test de Fisher: [34]**

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance (tableau ANOVA).

On calcule le ratio:

$$F_{obs} = \frac{SCE/p - 1}{SCR/n - p}$$

En pratique, le modèle utilisé contient un terme constant a_0 , correspondant à la moyenne des réponses mesurées. Cette composante n'étant d'aucun intérêt dans l'analyse de la variance, elle est supprimée et donc on prend $(p-1)$ degré de liberté pour le modèle de régression.

Pour réunir ces informations, on utilise le tableau de la variance suivant :

Tableau I.2 : Analyse de la variance (ANOVA)

Source de variation	Degré de liberté	Variation	Carré moyen	Fisher
Régression	P-1	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1$	$\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p}$
Résiduelle	N-P	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p$	
Totale	N-1	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$		

On note $F_{(\alpha, p-1, n-p)}$ la valeur tabulée au seuil α d'une loi de Fisher-Snedecor à $(P - 1)$ et $(N-P)$ degrés de liberté.

On pose l'hypothèse H_0 , que l'ensemble des paramètres ont une valeur égale à « 0 » et on compare la vraisemblance de cette hypothèse à l'hypothèse alternative H_1 dans le cadre de laquelle les paramètres ont la valeur obtenue après estimation. On retient naturellement l'hypothèse la plus vraisemblable sur la base d'un test statistique.

L'hypothèse (H_0) est rejetée avec une probabilité α si :

$$F_{obs} > F(\alpha, P - 1, N - P).$$

I.5.10 Logiciel de plan d'expériences:

La réalisation rapide et précise d'une étude menée à l'aide d'un plan d'expérience nécessite l'utilisation de l'outil informatique. Celui-ci permet de bénéficier d'une assistance à la création d'un plan d'expérience, de réaliser tous les calculs fastidieux mais aussi d'obtenir tous types de sorties: diagrammes, représentations graphiques, etc.[35]

Les logiciels de plans d'expériences sont des outils indispensables pour la construction des plans complexes en un temps réduit et l'interprétation approfondie des résultats obtenus.

Les logiciels de plan d'expériences les plus utilisés sont les suivants:

- JMP[®] version 8
- DOE++[®]
- STATISTICA[®]
- MINITAB[®]

Chapitre 2

Matériel et méthodes

<i>II.1 Produits et réactifs</i>	<i>23</i>
<i>II.2 Les méthodes d'activation de l'algue l'entéromorphes sp.....</i>	<i>24</i>
<i>II.3 Dispositif expérimental</i>	<i>25</i>
<i>II.4 Dosage du phénol par spectrophotométrie.....</i>	<i>25</i>

Chapitre II

Matériel et méthodes

Ce chapitre regroupe les points suivants :

- Les caractéristiques physico-chimiques du phénol et de l'adsorbant utilisé.
- Les différentes techniques d'activation de l'entéromorphes sp.
- Les différents montages expérimentaux utilisés.

II.1. Produits et réactifs

- Le phénol :

Dans notre étude le polluant à éliminer dans l'eau est le phénol.

A l'état pur, c'est un solide à température ambiante, mais il reste le plus souvent liquide en solutions. Ses caractéristiques physiques et chimiques sont :

Tableau II-1 : Principales caractéristiques physico-chimique du phénol [36]

Paramètre	Valeur/description
Formule brute	C ₆ H ₅ OH
Poids moléculaire	94,11 g/mol
Diamètre moléculaire	0,557 nm
Température de fusion	43 °C
<u>Température d'ébullition</u>	182 °C
Solubilité	La solubilité du phénol dans l'eau est de 82g /l à 20 °C Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle
Masse volumique	1,073 g/cm ³

- Réactifs de dosage du phénol :
 - Solution d'amini-4-antipyrine (4-AAP) à 2% ;
 - Solution de ferricyanure de potassium ($K_3Fe(CN)_6$) à 2% ;
 - Solution tampon à $pH=9,5$;
(Dissoudre 34g NH_4Cl et 200g de tartrate double de Na et K dans l'eau distillée, ajouter 10 ml de NH_3 , et compléter à 1000ml avec de l'eau distillée)

- Matériaux adsorbants

Le matériau adsorbant utilisé dans cette étude est l'algue marine **entéromorphes** sp récoltée sur les côtes est d'Alger et fournies par l'ISMAL.

II.2 Les méthodes d'activation de l'algue l'entéromorphes sp :

Le biosorbant utilisée a subi une activation chimique dans le but d'augmenter la capacité d'adsorption. Les prétraitements choisis sont :

- Traitement acide par HCL (0,1N) et H_2SO_4 (0,1N).
- Traitement par $CaCl_2$ (0,2N).

II.2.1 Activation par HCL et H_2SO_4 [37] :

Un échantillon de 5 g d'algue lavée, séchée et broyée puis traitée chimiquement avec 200 ml de HCl (0,1 N) sous agitation pendant 3 heures puis centrifugé et lavée avec de l'eau distillée. Le matériau a ensuite subi un séchage à $60^\circ C$ dans l'étuve pendant une nuit. Le précurseur obtenu subit un deuxième traitement par 800 ml de HCl (0,1 N) avec agitation pendant 3 heures à température ambiante puis centrifugé, lavé avec de l'eau distillée et séché à $60^\circ C$ dans l'étuve pendant 24 heures.

II.2.2.Activation par $CaCl_2$ [37] :

Un échantillon de 5 g d'algue lavée, séchée et broyée est traitée chimiquement avec 200 mL de $CaCl_2$ (0,2 N) sous agitation pendant 24 heures, puis centrifugé et lavé avec de l'eau distillée chaude jusqu'à élimination du calcium. Le matériau a ensuite subi un séchage à $60^\circ C$ dans l'étuve pendant une nuit.

II.3 Dosage du phénol par spectrophotométrie [38] :

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV/Visible de type SHIMADZU à une longueur d'onde de 510nm.

La courbe d'étalonnage donnant la relation de la concentration et de la densité optique est de la forme suivante $DO=0.1143 \cdot C$, la concentration est exprimé en mg/l (voir annexe 1).

II.4. Dispositif expérimental :

La figure II.1 présente le dispositif expérimental utilisé lors des essais d'adsorption du phénol sur l'algue préparée.

Des erlenmeyers de 250ml sont placés sur une table multiposte mené d'un système de réglage de vitesse et de temps.



Figure II.1 : Dispositif expérimental

Résultats et discussion

Chapitre 3

<i>III.1 Cinétique d'adsorption du phénol par l'Entéromorphes sponon activée ...</i>	<i>39</i>
<i>III.2 Cinétique d'adsorption du phénol par l'Entéromorphes sp activé par les différentes solutions de prétraitement</i>	<i>40</i>
<i>III.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption par le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin</i>	<i>41</i>
<i>III.4 Modélisation et optimisation de l'adsorption du phénol sur l'Entéromorphes sp activée par le H₂SO₄.....</i>	<i>44</i>

Le but de notre travail est d'évaluer le potentiel d'adsorption du phénol sur l'algue *Entéromorphes sp.* Dans un premier temps, nous avons testé les différents adsorbant issus de la même algue par une étude comparative d'adsorption sur l'algue non activée et activée par les différentes solutions de prétraitement.

L'algue activée par H_2SO_4 qui a donné un bon résultat est utilisé dans la partie modélisation des isothermes d'adsorption et dans la partie modélisation et optimisation par les plans d'expériences.

III.1 Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue *Entéromorphes sp* non activée :

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers de 250ml contenant un volume de 100ml d'une solution à 100mg/l de phénol et une quantité de biosorbant (algue broyée) de 5g/l. La vitesse d'agitation était maintenue à 150 tr/min pour avoir une bonne mise en suspension de l'algue broyée toute en évitant le phénomène de vortex. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante et à pH de 6,7.

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure suivante :

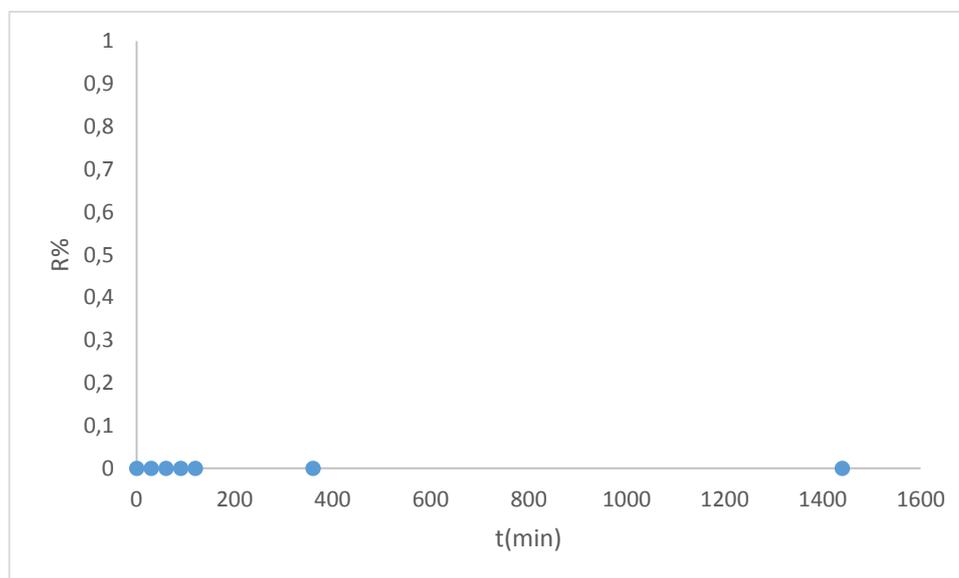


Figure III.1 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue *Entéromorphes sp* non activée

La figure ci-dessus montre que le rendement d'élimination du phénol sur l'algue *Entéromorphes sp brute* est nulle, une activation chimique de cette dernière est vivement suggérée pour éliminer les impuretés et améliorer la surface adsorbante vis-à-vis le phénol.

III.2 Cinétique d'adsorption du phénol par l'algue activée avec les différentes solutions de prétraitements (HCL, CaCl₂ et le H₂SO₄) :

Nous avons utilisé pour l'activation de l'algue les solutions de prétraitement HCL (0.1N), CaCl₂ (0.2N) et le H₂SO₄ (0.1N). Pour le prétraitement avec les acides nous avons opté pour la double activation d'où nous avons pesé un échantillon de 5g d'algue lavée séchée et broyée, et nous l'avons traité avec 200 ml de ces solutions pendant trois heures puis récupéré après une centrifugation. Le précurseur obtenu a subi une deuxième activation avec 800ml de la solution du prétraitement.

En ce qui concerne le traitement par le CaCl₂, nous avons traité 5g d'algue lavée séchée et broyée par 200ml de la solution de prétraitement pendant 24 heure puis centrifugé et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à l'élimination du calcium.

Les résultats d'adsorption du phénol obtenus sont représentés sur la figure III.2 :

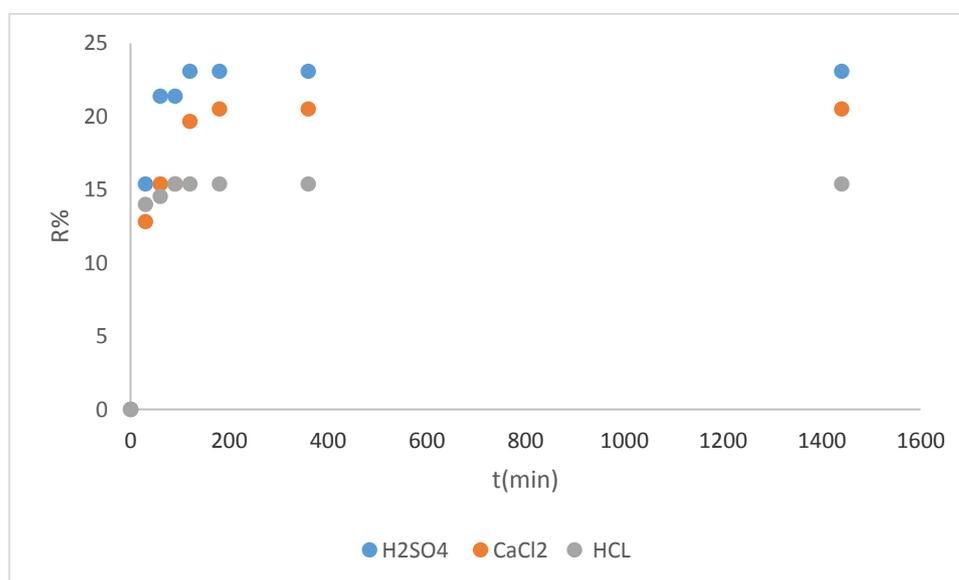


Figure III.2: Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue activée avec M2

Les résultats obtenus confirment pour les trois types de prétraitement que l'activation chimique améliore le rendement et la stabilité du biosorbant. Le meilleur rendement est obtenu avec H₂SO₄ dont la valeur est de 24% au bout de deux heures de temps seulement [39]. Cette

augmentation peut être expliquée par l'apparition de charges positives à la surface de l'algue qui augmentent les interactions entre le biosorbant et le phénol.

III.3 Modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin :

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat à une température donnée. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant (q_{eq}) en fonction de la concentration résiduelle C_{eq} .

III.3.1 Protocole expérimental :

Pour la réalisation d'une isotherme d'adsorption, les échantillons sont préparés en mettant (algue activée) en contact avec une solution de phénol de concentration initiale connue.

Les expériences sont réalisées dans une série d'erlenmeyers dont on introduit le phénol à différentes concentrations, et des quantités fixes d'adsorbant. Une fois l'équilibre atteint la phase solide et la phase liquide sont séparées par filtration. Ensuite le filtrat est analysé pour déterminer la concentration du phénol résiduelle. La quantité du phénol adsorbée par unité de masse de l'adsorbant est donnée par la relation suivante :[40].

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m_{adsorbant}}$$

$m_{adsorbant}$ = la masse de l'adsorbant (0.5g)

V = le volume de la solution (100ml)

C_0 = la concentration initiale du phénol qui varie entre 20 et 100mg/l.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption.

Dans notre étude, nous nous intéressons aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues à partir de la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$.

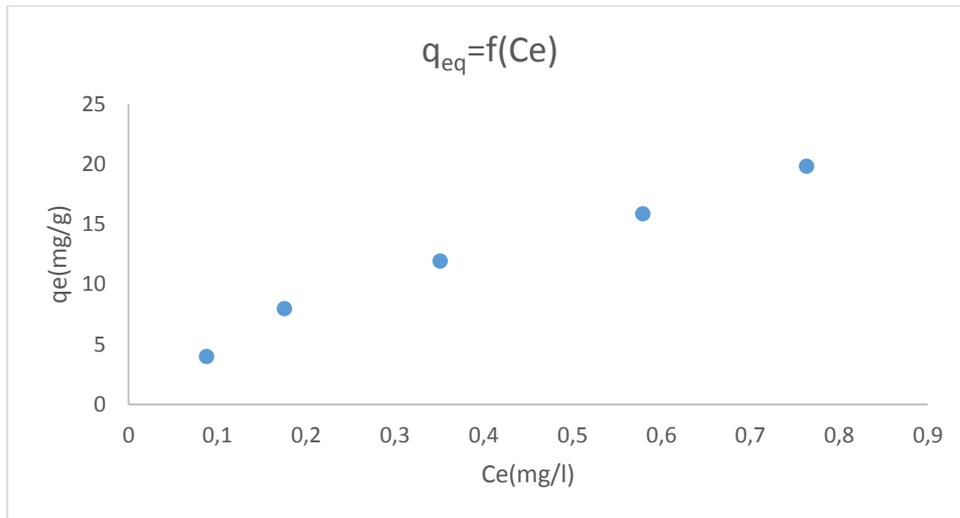


Figure III.3 : Isotherme d'adsorption du phénol sur l'algue activée par H₂SO₄

L'exploitation de la forme $q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich, Langmuir et Temkin nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Les droites obtenues avec un coefficient de détermination R^2 proche de 1 comme présentées sur les figures (Figure III.4, Figure III.5 et Figure III.6) montrent que l'adsorption du phénol sur l'algue est bien décrite par les trois modèles.

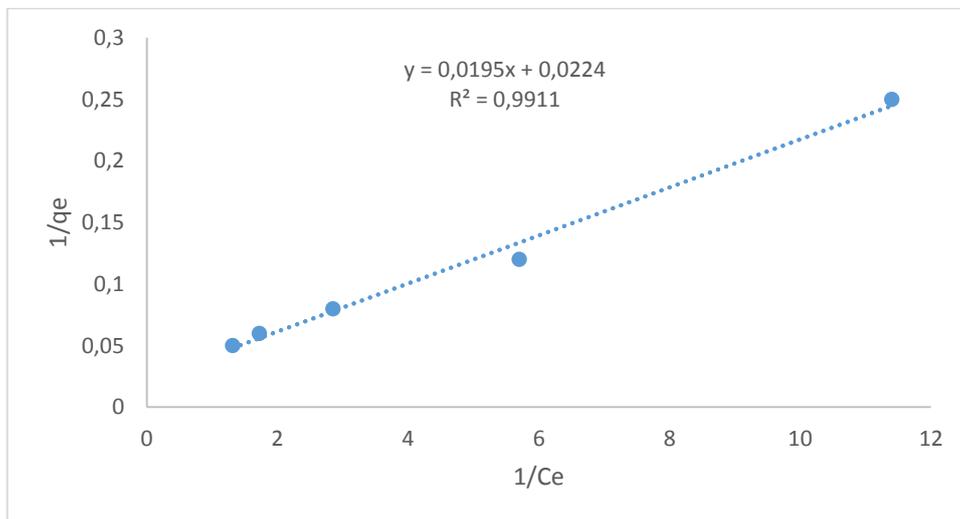


Figure III.4 : Représentation de l'isotherme de Langmuir

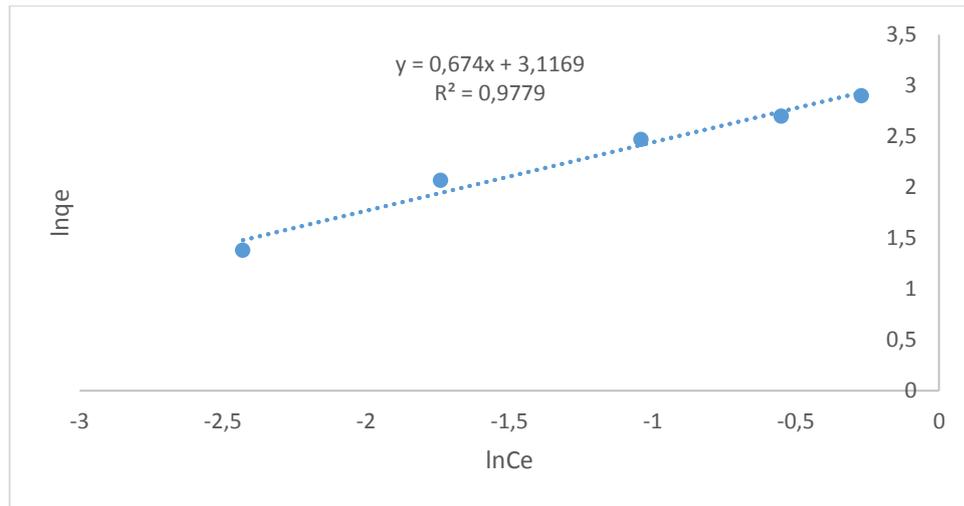


Figure III.5 : Représentation de l’isotherme de Freundlich

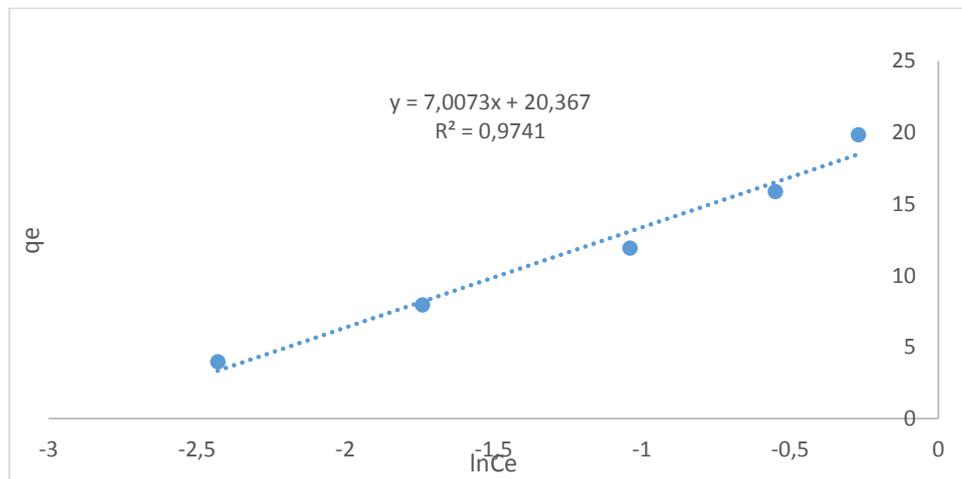


Figure III.6 : Représentation de l’isotherme de Temkin

Les principaux paramètres caractérisant chaque modèle sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Paramètre des modèles de Langmuir, Freundlich et de Temkin de l’adsorption du phénol sur l’algue activée par la solution de H₂SO₄

Modèle Freundlich			Modèle Langmuir			Modèle de Temkin		
K _f (mg/g).(l/mg) ^{1/n}	1/n	R ²	q _{max} (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	A (l/g)	B	R ²
22.57	0.674	0.97	44.64	1.1487	0.99	7.0073	20.367	0.97

Les coefficients de détermination obtenus pour chaque modèle avec l'algue activée par le H_2SO_4 montrent une adéquation entre le modèle et les valeurs expérimentales.

Le paramètre « n » du modèle de Freundlich représente l'affinité de la surface avec le soluté lorsque $1/n < 1$, cela exprime une adsorption favorable ce qui est confirmé par le résultat obtenu : $1/n = 0.674$. [41]

Par ailleurs, la valeur de K_f est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de K_f est élevée plus la quantité retenus est importante [42].

Dans notre cas, la valeur de K_f est de 22,57. Nous pouvons dire que l'algue activée par le H_2SO_4 représente une affinité moyenne vis-à-vis du phénol.

En se basant sur l'isotherme de Temkin, l'énergie d'adsorption déterminée à partir de la relation suivante $b_T = RT/B$, donne une valeur 0.007 kJ/mol. Cette dernière est inférieure à 10 kJ/mol ce qui indique que l'adsorption physique est le mécanisme prédominant [43].

III.4 Modélisation et optimisation de l'adsorption du phénol par l'Entéromorphes sp activée par le H_2SO_4 :

Cette méthodologie permet l'établissement d'une relation entre les paramètres d'entrée qui représentent les paramètres opératoires et la variable de sortie qui représente dans notre cas, la capacité d'adsorption au point d'équilibre.

Les variables d'entrée sont :

- X_1 : le facteur m_{ads} masse de l'adsorbant désigné par m_{ads}
- X_2 : le facteur concentration initiale du phénol désigné par C_0
- X_3 : le facteur acidité de la solution désigné par pH.

Les limites de variation des facteurs sont les suivantes :

Tableau III.2 : Limites de variation des facteurs.

	Domaine d'étude (Niveaux de variation des facteurs)		
	Supérieur	Centre	Inférieur
m_{ads} (g)	0.16	0.1	0.04
C_0 (mg/l)	100	60	20
pH	2	6	10
Valeur codée	+1	0	-1

III.4.1 Construction de la matrice d'expérience :

Dans notre travail nous avons opté pour un plan factoriel complet à deux niveaux, ou le nombre d'expérience à réaliser = 2^k , tel « k » et le nombre de paramètres à étudier. En présence de trois paramètres, le nombre des essais à réaliser est « 8 ».

La réponse choisie dans notre cas est la quantité adsorbée à l'équilibre (qe). Le tableau suivant regroupe l'ensemble des essais à réaliser ainsi que leurs réponses expérimentales.

Tableau III.3: Essais planifiés par le plan factoriel complet 2^3

Essai	Coordonnées réelles			Coordonnées centrées réduites			q(mg/g)
	m_a (g)	$C_{\text{phénol}}$ (mg/l ¹)	pH	X_1	X_2	X_3	
1	0.04	20	2	-1	-1	-1	9,98
2	0.16	20	2	+1	-1	-1	2,5
3	0.04	100	2	-1	+1	-1	49,66
4	0.16	100	2	+1	+1	-1	12,42
5	0.4	20	10	-1	-1	+1	9,59
6	0.16	20	10	+1	-1	+1	2,5
7	0.4	100	10	-1	+1	+1	49,65
8	0.16	100	10	+1	+1	+1	12,43

La capacité d'adsorption du phénol à l'équilibre varie avec la variation des facteurs considérés, ce qui mène à des résultats différents.

Dans une première démarche, on suppose que notre modèle postulé est un modèle d'ordre 1 avec interaction. Si l'analyse statistique confirme notre choix, donc le modèle choisi décrit bien le phénomène étudié sinon on passera à un modèle d'ordre 2.

Pour un modèle d'ordre 1 avec interaction, la forme générale du polynôme est la suivante :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n a_{ijm} X_i X_j X_m + \dots + \sum_{i=1}^n a_{ij\dots p} X_i X_j \dots X_p$$

En présence de trois facteurs, avec l'interaction d'ordre trois négligeable, le modèle de la réponse est exprimé par :

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3$$

Les coefficients du modèle sont obtenus à l'aide d'une régression multiple exécutée sur le logiciel d'analyse JMP8.

Le modèle final peut s'écrire donc sous la forme suivante :

$$Y(q_e) = 18,59 - 11,13 * X_1 + 12,44 * X_2 - 0,048 * X_3 - 7,48 * X_1 * X_2 + 0,05 * X_1 * X_3 + 0,049 * X_2 * X_3$$

À partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point expérimental est calculée et présentée sur la figure III-7 pour une première vérification de l'adéquation du modèle.

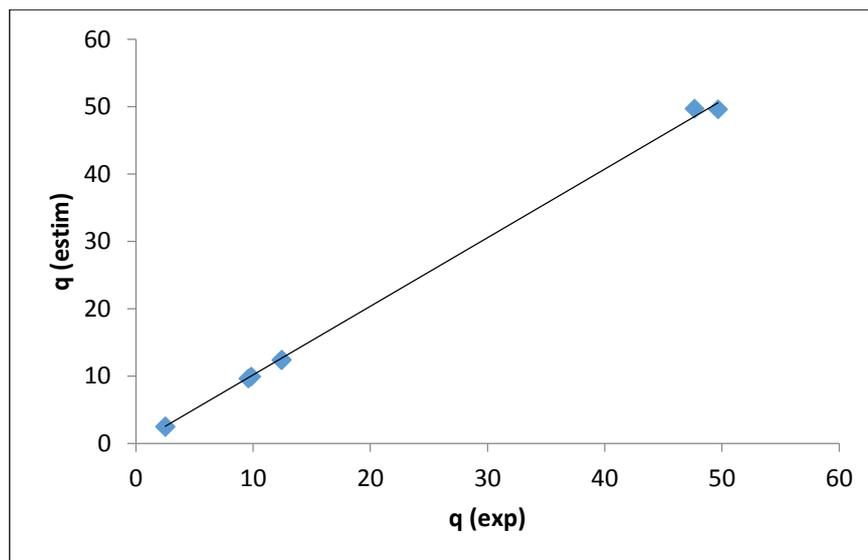


Figure III.7: Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

Le coefficient de détermination R^2 ainsi $R^2_{ajusté}$ étant égale à %99,9 et 99,99 % respectivement, nous pouvons déduire que le modèle mathématique est donc satisfaisant et peut être accepté.

III.4.2. Statistique de la régression du modèle

La validité du modèle de la régression linéaire a été estimée par l'approche des points suivants :

- Test de Student pour la significativité des coefficients du modèle.
- Test de Fisher pour la validation du modèle.

- **Test de Student :**

Rappelons qu'un facteur est significatif à 5% lorsque sa valeur de Student observée expérimentalement (t_{obs}) est supérieure ou égale à la valeur de Student critique (t_c) à un niveau de confiance égale à 95%.

Pour un niveau de de signification α égal à 5% :

$$t_{critique} = t(\alpha/2, N-p) = t(0,025 ; 1) \Rightarrow t_{critique} = 6,31.$$

N : nombre des essais réalisés

P : nombre des coefficients du modèle.

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau III-3.

Tableau III-4 : Signification des coefficients du modèle obtenu

Coefficient	Valeur	Écart-type	t de Student	p-value
a_0	18,59	0,047	395,51	0,0016*
a_1	-11,13	0,047	-236,7	0,0027*
a_2	12,45	0,047	264,83	0,0024*
a_3	-0,048	0,047	-1,02	0,4927
a_{12}	-7,49	0,047	-159,2	0,0040*
a_{13}	0,05	0,047	1,08	0,4768
a_{23}	0,049	0,047	1,05	0,4837

Un astérisque est placé à côté des valeurs qui répondent à des tests significatifs.

La comparaison du t_i de chaque coefficient estimé à t_{crit} permet d'éliminer trois coefficients non significatifs: a_3 , a_{13} et a_{23} .

L'équation de la réponse sera donc exprimée uniquement en fonction de la masse de l'adsorbant X_1 et de la concentration du phénol X_2 . Le modèle ajusté s'écrit :

$$y(qe) = 18,59 - 11,13X_1 + 12,45X_2 - 7,48X_2X_1$$

D'après le modèle ajusté, la masse de l'algue et la concentration du phénol influent considérablement sur la réponse, alors que le pH a un effet négligeable sur la réponse pour les intervalles choisis.

- **Profileur des interactions :**

On peut dire qu'une interaction existe entre A et B, lorsque les deux droites des niveaux -1 et +1 de facteur B tracés lors de passage du niveau bas au niveau haut du facteur A ne sont pas parallèle.

Le profil des interactions (figure III.19) montre l'effet de chaque facteur pour le niveau haut et bas d'un autre facteur.

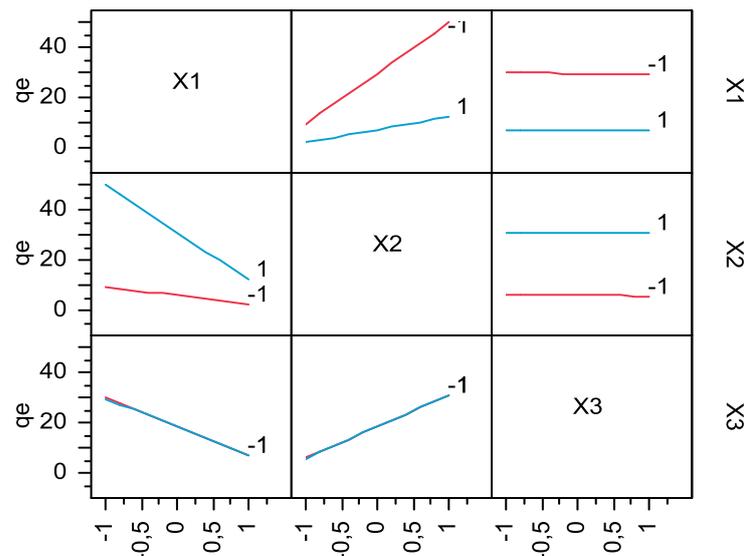


Figure III.8 : Profil d'interaction

Les droites rouges et bleues (figure III.8), représentent les niveaux hauts et les niveaux bas des paramètres respectivement.

Le diagramme d'interaction confirme les résultats quant aux interactions qui ne sont pas négligeables.

L'effet de la concentration en phénol est plus élevé quand la masse du biosorbant est minimale.

L'effet du pH ainsi que ses interactions sont négligeables, cela peut être dû aux intervalles choisis.

- **Test de Fisher (analyse de la variance) :**

Dans la démarche de validation du modèle modifié, l'analyse statistique est basée les résultats de ANOVA :

Tableau III-5: Analyse de la variance

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F F _{obs}
Modèle	3	2679,41	893,139	46856,11
Résidus	4	0,08	0,019	Prob. > F
Total	7	2679,49		=<,0001*

La valeur $F_{obs} = 46856,11$ est supérieure à celle déduite de la table de Fisher-Snedecor $F(0,05 ; 3 ; 4)$ qui est égale à 6.59. L'hypothèse H_0 est rejetée, les variations des réponses mesurées sont donc dues aux variations des facteurs; ce qui permet de valider le modèle.

III.4.3 Optimisation et fonction désirabilité :

La fonction désirabilité (D) permet d'optimiser la réponse. Les valeurs de cette fonction sont comprises entre 0 et 1. La valeur de 0 est attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable et celle de 1 lorsque la réponse représente la performance maximale désirée pour les facteurs considérés. [19]

La fonction désirabilité (D) permet d'optimiser la réponse elle est définie par :

$$D = \begin{cases} 0, & y_i \leq y_{i \min} \\ \left| \frac{y_i - y_{i \min}}{y_{i \max} - y_{i \min}} \right|, & y_{i \min} < y_i < y_{i \max} \\ 1, & y_i \geq y_{i \max} \end{cases}$$

Avec :

- $Y_{i,\min}$: la valeur en dessous de laquelle la réponse ne convient pas ($D=0$),
- $Y_{i,\max}$: la valeur au-dessus de laquelle la réponse est très satisfaisante ($D=1$) .

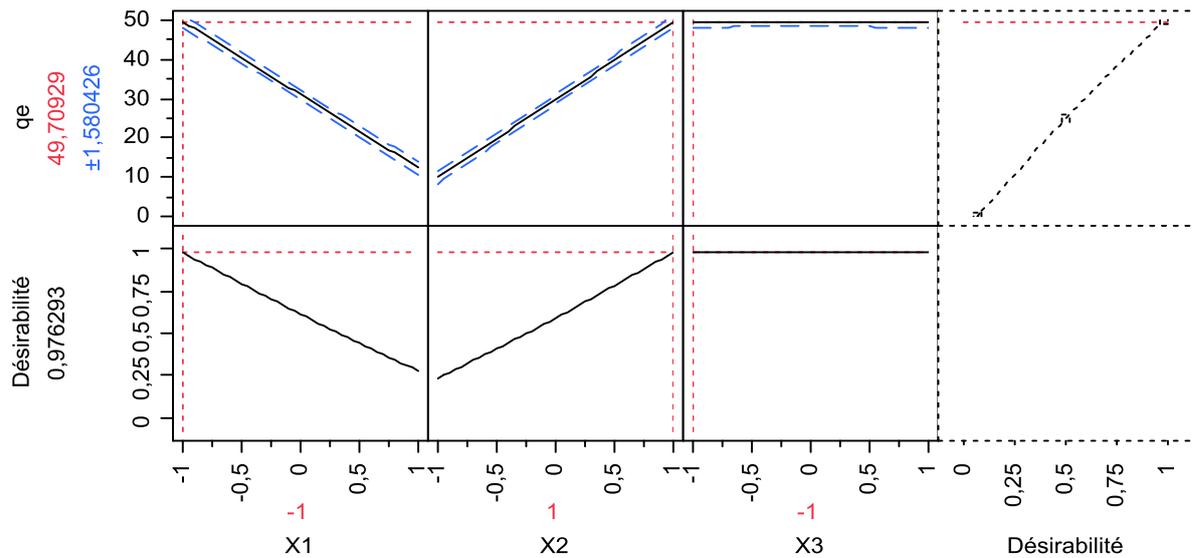


Figure III.9: Profileur de prévision

La quantité adsorbée maximale donnée sur la figure III.9 est de $49,70 \pm 1,58$ mg/g. Cette valeur correspond à une désirabilité $D=0,97$, obtenue sous les conditions opératoires suivantes :

- Une concentration en phénol de 20mg/l.
- Une masse du biodorbant de 0.16g.
- Un pH de la solution de 2.

Conclusion générale

La décontamination de l'eau est encore pour certains pays une problématique forte à laquelle il est urgent de répondre écologiquement et avec un coût moindre.

L'utilisation de ressources naturelles renouvelables, de faible coût et disponibles en grandes quantités, permet de développer un produit ayant un impact réduit sur l'environnement.

L'objectif de ce travail est la modélisation et l'optimisation de la capacité d'adsorption du phénol sur un matériau innovant qui est l'algue **Entéromorphes** sp.

L'algue brute n'a donné aucune affinité vis-à-vis le phénol, contrairement à celle activée par l'acide sulfurique qui a marqué un bon rendement d'élimination du phénol.

Les résultats obtenus en isothermes d'adsorption montrent que les modèles de Langmuir, Freundlich, et Temkin décrivent bien l'équilibre d'adsorption et les différents coefficients calculés suggèrent une adsorption favorable du phénol sur l'algue considérée aussi, la modélisation de ces isothermes a permis de déduire le mécanisme d'adsorption prépondérant qui est l'adsorption physique.

Nous avons ensuite utilisé la méthodologie des plans d'expériences comme un outil d'optimisation. Elle consiste dans un premier temps à réaliser une recherche des paramètres influents. Et par la suite, de donner un modèle exprimant la réponse qui est dans notre travail la capacité d'adsorption du phénol à l'équilibre, en fonction des paramètres opératoires qui sont le pH, la masse du biosorbant et la concentration du phénol.

Le modèle obtenu est :

$$y(q_e) = 18,59 - 11,13X_1 + 12,45X_2 - 7,48X_1X_2$$

Les conditions opératoires optimales obtenues pour une meilleure capacité d'adsorption du phénol sont :

- Une concentration en phénol de 20mg/l;
- Une masse en biosorbant de 0.16g;
- Un pH de la solution de 2.

A l'issu de ce travail, quelques perspectives de réflexion apparaissent :

- Changer les intervalles d'étude des paramètres étudiés dans la partie plan d'expérience.
- L'utilisation de l'algue activée encapsulé dans les billes d'alginate.
- L'étude de l'efficacité des billes dans des milieux plus complexes, proches des effluents réels.

Références Bibliographiques



Références Bibliographiques

- [1] Q. S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.-P. Jiang, N. Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chemical Engineering Journal* 157, (2010), 348–356.
- [2] A. T. Mohd Din, B.H. Hameed, A. L. Ahmad, Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell, *Journal of Hazardous Materials* 161, (2009), 1522–1529.
- [3] B. Ozkaya, Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, *Journal of Hazardous Materials* B129, (2006), 158–163.
- [4] **Inspections des installations classées**, Traitements des rejets, France. En ligne 2010 <http://installationsclassees.ecologie.gouv.fr/5-Traitements-des-rejets.html>
- [5] A. Montiel, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche- Comté, 2007, p. 287, France.
- [6] V. Rocher, Thèse de doctorat: synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants, Université Pierre et Marie Curie, Ecole doctorale Chimie-Physique de Paris Centre, France. 2008,
- [7] P-M. Badot, G. Crini, Traitement et épuration des eaux industrielle polluées : Procédés membranaire, bioadsorption et oxydation chimique ,Presse universitaires de Franches-Comté, (2007).
- [8] C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide, Vol 2, (2004),OPU, Alger.
- [9] C. M. Creanga, Thèse de doctorat: procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), INP, Toulouse, école doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés. Spécialité: Génie des Procédés et de l'Environnement 2007.
- [10] C.E. Chitour, Physico-chimie des phénomènes de surfaces, 1992 vol.2, OPU.
- [11] T. Santhi, S. Manomani, T. Smitha, Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the annona squmosa seed by adsorption, *Chemical Engineering Research* 14, 2010, , pp 11-18.
- [12] J. M. Stellman, C. Dufresne, 2005, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Genève : Organisation internationale du travail, vol. 4.
- [13] F. Amrouche, Biodégradation du phénol par immobilisation de bactéries :Mémoire de magister, Ecole national polytechnique d'Alger, Algérie,2008.
- [14] J.-C. Julien, *Description d'Ulva (Enteromorpha) sp.*, <http://www.mer-littoral.org/53/enteromorpha-spp.php>, consultée le 26 septembre 2014.

- [15] **J.-C. Julien**, *Ulva (Enteromorpha) sp.*, Entéromorphe. Pointe du Castelli, Loire-Atlantique, Ouest de la France. Profondeur en surface. 2007.
- [16] **J.-C. Julien**, *Ulva (Enteromorpha) sp.*, Pointe du Castelli, Loire-Atlantique, Ouest de la France. Profondeur en surface. European Register of Marine Specie. 2013.
- [17] **V. Strelko**, Selective Removal OF Heavy Metals Using Novel Active Carbon, Ph.D.Thesis, Departementof Chemical Engineering, Loughborough University1999.
- [18] **B. Bestani**, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'un plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », thèse de doctorat, (2005).
- [19] **J. Goupy**, Plans d'expériences, techniques de l'ingénieur, 1997, PE 230.
- [20] **P. Schimmerling, J. C. Sisson, A. Zaïdi**, Pratique des plans d'expériences, Technique & Documentation.1998.
- [21] **W. Tinsson**, 2010, Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques, Springer.
- [22] **G. Sado, M. C. Sado**, Les plans d'expériences: de l'expérimentation à l'assurance qualité, AFNOR. (2000)
- [23] **R. Linder**, Les plans d'expériences : un outil indispensable à l'expérimentateur, presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005, France.
- [24] **J. Goupy, L. Creighton**, Introduction aux plans d'expérience, DUNOD, Paris (2006).
- [25] **M. Pillet**, les plans d'expériences par la méthode TAGUCHI, les Editions d'organisation, (2010)
- [26] **A. Savary, L. Gendre ,B. Soulier** ,les plan d'expérience, Science de l'ingénieur,(2009)
- [27] **P.K Malik**, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-hush for adsorption of acid dyes : a case study of Acid Yellow 36, Dyes and Pigments 56 (2003)
- [28] **N. Hamaidi-Maouche, S. Bourouina-Bacha, F. Oughlis-Hammache**, Design of experiments for the modeling of the phenol adsorption Process. 2009. Vol. 54.2874–2880, 10.
- [29] **J. Goupy, L. Creighton**, Introduction aux plans d'expériences, 2006, Dunod.
- [30] **M.A. OUESLATI, M. HADDAD & G. BLAKE**, « Elimination du phénol par deux plantes aquatiques : *Juncus fontanesii* (Gay) et *Lemna minor* », L. Rev. Sci. Eau 11 (4) : pp.555-568 (1998)
- [31] **I.H.Lee, Y-C.Kan,J-M.Cheern** ,Factoriel experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin, Journal of Hazardous Materiel B138 (2006)549-559
- [32] **N.OZTURK,D.Kavak**,Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design, Desalination 223 (2008) 106-112.
- [33] **R.Gottipati,S.Mishra**,Process optimization of adsorption of Cr(VI)on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factoriel design,Chemical Engineering journal,160(2010),99-107.
- [34] **D.N.Gujarti**,Econometrie,Traduction de la 4^{ème} édition américaine par Bernard Bernier,(2004).
- [35] **J.W.Wang,W.Wan**, Application of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production production process,International journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 1259.

- [36] **M.Baudu, G. Guibaud, D Ravau et P.Lafrance**, Prédiction de l'adsorption de molécules organique en solution aqueuse en fonction de quelque caractéristique physico-chimique de charbon actif, *Water Quality Research Journal* 36 N 4, Canada (2001), 631-657.
- [37] **S.M.ATTOUI** ; Activation de deux algues méditerranéens par divers méthode pour l'élimination de colorants. Thèse de doctorat. 2013
- [38] **J. Rodier**, L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: chimie, physic-chimie, microbiologie, biologie, interpretation des resultants, Dunod, 8ème edition, Paris, France , 2005.
- [39] **T. Santhi, S. Manomani, T. Smitha** , Removal of methyl red from aqueous Solution by activated carbon prepared from the annona squmosa seed by adsorption, *Chemical Engineering Research* 14, 2010, pp 11-18.
- [40] **Abel E. Navarro, J. C. Lazo**, Insights into Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Low Cost Adsorbents: Clays Versus Algae . 13 February 2014.
- [41] **Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Video, Jaime Romero-Gonza'lez, Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey**, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007) pp 488–492.
- [42] **F.L. Slejko**, *Adsorption Technology*, Marcel Dekker, New York 1985.
- [43] **V. Strelko** Selective Removal OF Heavy Metals Using Novel Active Carbon, Ph.D. Thesis, Departement of Chemical Engineering, Loughborough University 1999.

Annexes

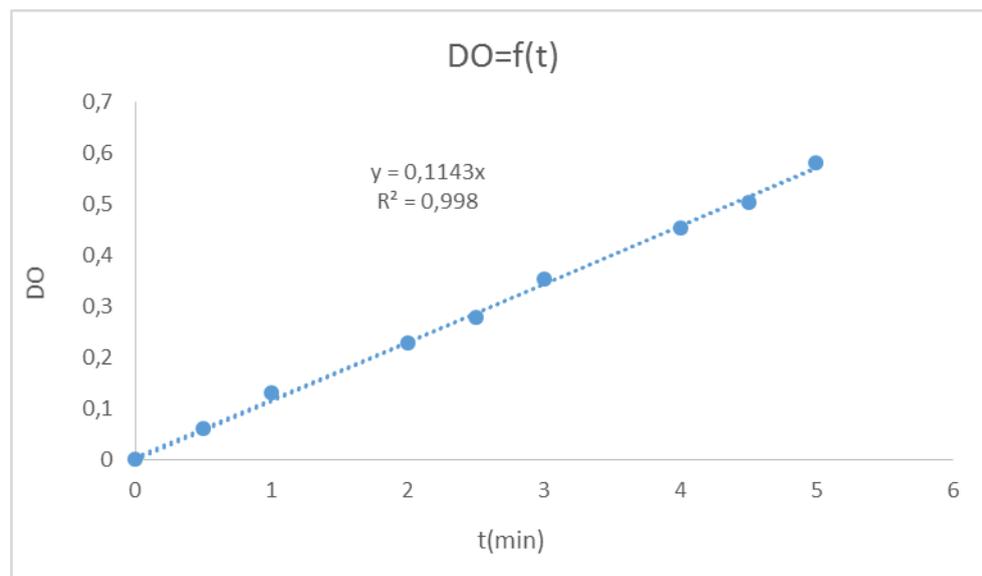
Annexes

Annexe N°1 : Courbe d'étalonnage du phénol :

Pour un volume de 100 ml d'eau à analyser :

- Ajouter 5 ml de solution tampon pH = 9,5.
- Ajouter 1.0 ml de la solution de 4-amino antipyrine, agiter immédiatement ;
- Ajouter 2.0 ml de solution de ferricyanure de potassium, agiter ;
- Laisser la coloration se développer à température ambiante pendant 5min, lire la densité optique à 510 nm.

En respectant la gamme de concentration [0.5-5mg/l], la lecture de la densité optique à 510nm par le spectrophotomètre U.V., nous a permis de tracer la courbe d'étalonnage suivante:



Courbe d'étalonnage du phénol

Annexe N°2 : Valeurs tabulées du critère de Student

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

Annexes N°3: Valeurs tabulées du critère de Fisher ($\alpha = 0,05$)

	ν_1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.71
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.87
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.64
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.96
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.53
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.24
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.03
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.86
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.74
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.64
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.55
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.48
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.42
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.37
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.33
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.29
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.26
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.22
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.20
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.17
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.15
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.13
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.11
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.09
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.08
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.06
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.05
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.04
32	4.15	3.29	2.90	2.67	2.51	2.40	2.31	2.24	2.19	2.14	2.07	2.01
34	4.13	3.28	2.88	2.65	2.49	2.38	2.29	2.23	2.17	2.12	2.05	1.99
36	4.11	3.26	2.87	2.63	2.48	2.36	2.28	2.21	2.15	2.11	2.03	1.98
38	4.10	3.24	2.85	2.62	2.46	2.35	2.26	2.19	2.14	2.09	2.02	1.96
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.95
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.95	1.89
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.86
70	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.02	1.97	1.89	1.84
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.88	1.82
90	3.95	3.10	2.71	2.47	2.32	2.20	2.11	2.04	2.00	1.94	1.86	1.80
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.85	1.79
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.69