

Ecole Nationale Polytechnique

Département De Génie De l'Environnement

Laboratoire Des Sciences Et Techniques De L'environnement

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

OPTION : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**BIOPROCEDE D'ELIMINATION DU PHENOL DANS L'EAU
PAR PSEUDOMONAS AERUGINOSA EN SYSTEME CONTINU :
MODELISATION ET OPTIMISATION**

Présentée par : M^{elle} HANK Dalila

Soutenue devant le jury composé de :

Mr. KERBACHI R.	Professeur, (ENP)	Président
Mme HELLAL A.	Professeur, (ENP)	Directrice de thèse
Mr ZEKANE A.	Professeur, (INPS)	Examineur
Mme BENMAILI A.	Professeur, (USTHB)	Examinatrice
Mme YEDDOU N.	Maitre de Conférences, (USTHB)	Examinatrice
Mme ZEBOU DJ S.	Maitre de Conférences, (ENP)	Examinatrice
Mr. NAMANE A.	Maitre de Conférences, (ENP)	Invité

2010/2011

ENP 10 Avenue Hacén Badi El-Harrach Alger

Remerciements

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

En premier lieu, j'adresse mes remerciements à Madame A. HELLAL, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ce travail. Je la remercie également pour sa contribution à ce travail avec une formidable compétence. Vous m'avez tant aidé et supporté au moment où j'en avais le plus besoin.

Aucun mot ne pourrait exprimer mes remerciements et ma vive gratitude, et que le présent travail soit un témoignage de ma très haute reconnaissance et mon profond respect.

Merci pour tout.

Mes respects à Monsieur R. KERBACHI, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Un grand merci à Monsieur A. Namane, non seulement pour m'avoir honoré de votre participation à mon jury de thèse mais aussi pour votre disponibilité, votre implication et votre contribution conséquente à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens également à remercier Madame A. BENSMAILI, Madame N. YEDDOU, Madame S. ZEBOU DJ, Monsieur A. ZEKANE, et Monsieur A. NAMANE d'avoir accepté de juger ce travail.

Un grand merci à vous, les doctorantes du labo pour l'aide que vous m'avez apportée, en particulier Leila pour sa présence à mes cotés, dans les moments difficiles mais aussi dans les moments de joie.

A tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, trouvez ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

Je ne peux pas finir sans remercier mes parents, mes frères et mes sœurs qui m'ont permis d'avoir la chance d'arriver jusque là.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents, pour leurs encouragements et sacrifices,

A ma sœur jumelle Rafika,

A mes chers frères et sœurs qui m'ont tant encouragé,

A mes belles sœurs,

A mes beaux frères,

A mes neveux et mes nièces,

A toute ma famille

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة، هو التخلص من الفينول الموجود في الماء بواسطة الفحم المنشط و الفحم المنشط محمل بالبكتيريا "بسودوموناس أريوجينوزا" (بيو امتزاز).

بحثنا في تأثير بعض العوامل التجريبية في حركية البيوانحلال، و الامتزاز في نظام مغلق .
دراسة تقنية الامتزاز و البيوامتزاز الديناميكي للفينول سمحت بتقييم بعض العوامل التجريبية فيما بين ذلك اتجاه التدفق .
سمحت الطريقة التي تعتمد على المخطط التجريبي بتصميم نموذج خطي يشرح بشكل مبسط و فعال النتائج التجريبية .

كلمات مفاتيح : البيوانحلال، امتزاز، البيوامتزاز ، الفينول، بسودوموناس أريوجينوزا، الفحم المنشط، المخطط التجريبي.

Résumé :

Le but de notre travail est l'étude de l'élimination du phénol dans l'eau par l'adsorption et la biosorption dans un lit de charbon actifensemencé par la bactérie *Pseudomonas aeruginosa*.

Dans un premier temps, les effets des paramètres opératoires sur les cinétiques de biodégradation et de l'adsorption en système batch ont été déterminés.

L'étude de l'adsorption et de la biosorption dynamique du phénol a permis d'évaluer certains paramètres opératoires de la colonne, entre autres le sens d'écoulement.

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

Mots clés : Biodégradation, adsorption, biosorption, phénol, *Pseudomonas aeruginosa*, charbon actif en grains, plans d'expériences

Abstract:

The aim of our work is the elimination of phenol by adsorption and biosorption process in a bed of granular activated carbon immobilized with *Pseudomonas aeruginosa*.

Initially, the effects of operating parameters on the kinetics of biodegradation and adsorption in batch system were determined.

The study of the adsorption and biosorption in dynamic system allows evaluating certain operating parameters of the column, among other things, the direction of flow

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

Key word: Biodegradation, adsorption, Biosorption, phenol, *Pseudomonas aeruginosa*, granular activated carbon, experimental design.

SOMMAIRE :

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I-1 Les effluents industriels et leur impact sur la sante et l'environnement.....	6
I-2 Normes de rejet.....	7
I-3 Les techniques de traitement des eaux résiduaires industrielles.....	8
I-4 Les procédés hybrides.....	8
I-5 Principes de l'adsorption sur charbon actif.....	9
I-5-1 Définition.....	9
I-5-2 Approche qualitative.....	9
I-5-3 Approche quantitative.....	10
I-6 La Biodégradation du phénol.....	14
I-7 Couplage Adsorption-Biodégradation sur un lit fixe.....	17
I-7-1 Définition d'un Biofilm.....	17
I-7-2 Formation d'un Biofilm.....	18
I-8 Méthode des plans d'expériences.....	18
I-8-1 Introduction.....	18
I-8-2 Plan Factoriel Complet.....	20
I-8-3 Plans pour Surfaces de Réponse.....	25
I-8-4 Analyse statistique des résultats.....	27
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	31
Le polluant.....	32
L'adsorbant.....	32
Préparation des solutions.....	33

Dispositif expérimental et mode opératoire.....	33
Dosage de phénol.....	37
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	38
III-1 La biodégradation du phénol en batch.....	39
III-1-Influence de la température sur la dégradation du phénol.....	39
III-1-2 Influence de l'état physiologique des bactéries sur la dégradation du phénol...	40
III-1-3 Influence de l'adaptation des bactéries sur la dégradation du phénol.....	41
III-1-4 Plan d'expérience et modélisation de la biodégradation du phénol.....	42
III-2 Adsorption en Batch.....	50
Isotherme d'équilibre d'adsorption.....	50
Etude de l'adsorption du phénol par application du plan d'expérience.....	52
III-3 Adsorption et biosorption de phénol en système continu.....	62
III-3-1 Les isothermes d'adsorption du phénol en système continu.....	62
III-3-2 La dynamique de l'adsorption et de la biosorption en écoulement descendant..	66
III-3-3 Etude de l'adsorption et de la biosorption en écoulement ascendant.....	93
Conclusion Générale.....	120
Références Bibliographiques.....	126
Annexes.....	135

***INTRODUCTION
GENERALE***

La pollution de l'eau par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique est devenue un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance.

Certaines substances peuvent engendrer à court ou long terme des conséquences graves, tant pour la santé et l'hygiène publiques que pour l'environnement et avoir des répercussions économiques non négligeables. De ce fait, le traitement des eaux résiduaires urbaines, agricoles et industrielles prend une place de plus en plus importante en regard des problèmes liés à l'environnement.

La présence des composés aromatiques dans l'eau sous forme initiale ou métabolisée posent le double problème de la quantification de leur toxicité et les voies possibles de leur élimination.

L'emploi de procédés spécifiques permet aujourd'hui d'éliminer la majorité des pollutions de façon satisfaisante mais ces procédés représentent souvent un coût important et une efficacité parfois limitée.

La conception et le développement de nouveaux procédés par l'association de procédés existants est bien connu au sein d'un unique procédé « hybride ».

La présente étude, portant sur un procédé couplant adsorption et biodégradation, s'inscrit dans ce cadre.

La présence des micro-organismes au cœur du charbon actif offre de réels avantages. Elle permet notamment une durée de vie utile plus longue du support [1], [2], [3].

L'application de la technologie d'hybridation Adsorption/Biodégradation est envisagée ici en système continu afin d'évaluer le potentiel de la dégradation d'un polluant aromatique. La molécule cible choisie dans le cadre de cette étude, le phénol, est majoritairement employée dans les industries chimiques et pétrochimiques, et possède des propriétés toxiques pour tout individu ou organisme vivant [4], [5], [6].

Le phénol est métabolisé par d'assez nombreuses espèces appartenant aux genres *Pseudomonas*, la dégradation peut se faire par le passage en catéchol puis par l'ouverture du cycle aromatique et oxydation en CO₂ et H₂O [7].

Au-delà de l'élimination du phénol, l'objectif de l'étude est aussi de faire intervenir la méthodologie des plans d'expériences qui doit permettre de définir de manière rationnelle les essais visant à caractériser rapidement et efficacement le procédé de traitement. Elle doit aboutir à la détermination des paramètres les plus influents sur le comportement du réacteur et à la mise en évidence des interactions éventuelles qui lient ces facteurs.

Ce manuscrit est organisé en 3 chapitres :

Le premier chapitre exposera, à travers une synthèse bibliographique, la problématique de ce sujet et les objectifs du travail. Puis, des généralités sur la contribution des procédés de traitement dans l'élimination des substances ciblées seront présentées suivies d'une partie détaillée sur le couplage de l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation, ainsi que les avantages attendus par l'ajout des bactéries dans un procédé classique d'adsorption.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous donnerons des éléments essentiels sur la méthodologie des plans d'expériences pour mieux appréhender les travaux décrits dans les chapitres suivants. Le premier outil proposé par la méthodologie des plans d'expériences permettra d'étudier les effets des différents paramètres physico-chimiques sur les phénomènes étudiés en réalisant un minimum d'essais. La méthode des surfaces de réponse, d'une nature différente, servira ensuite à modéliser la réponse des phénomènes étudiés sous une forme quadratique. Elle permettra une étude plus qualitative des facteurs. A partir de cette description analytique, une phase d'optimisation pourra alors être menée.

Le deuxième chapitre définit les moyens matériels mis en œuvre pour caractériser les différents phénomènes et la démarche expérimentale adoptée. Ainsi que les différentes analyses effectuées.

Le troisième chapitre sera focalisé sur les résultats expérimentaux. Les cinétiques et isothermes d'adsorption de phénol en batch et en continu seront déterminés. Les phénomènes d'adsorption sur charbon actif, et la biosorption seront ensuite discutés et comparés.

INTRODUCTION GENERALE

Nous présenterons dans le même chapitre l'application de la méthodologie des plans d'expériences aux phénomènes étudiés. Les plans d'expériences proposés ici permettront d'étudier l'influence de la concentration de phénol, le débit d'alimentation, et la hauteur du lit sur le rendement d'élimination du phénol en système continu. D'autre part, l'effet de la température, et la taille d'inoculum seront étudiés dans la biodégradation du phénol en batch, alors que l'effet de la masse du charbon actif, la température et la concentration du phénol seront optimisés en adsorption statique.

L'étude devra notamment aboutir à la détermination des paramètres les plus influents sur le comportement des différents traitements utilisés, et à la mise en évidence des interactions éventuelles qui lient ces facteurs. La démarche, son formalisme et les outils statistiques adoptés seront particulièrement explicités dans ce chapitre.

A la fin de ce manuscrit, la conclusion rassemblera les résultats essentiels, et des perspectives suggérées.

CHAPITRE I

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 LES EFFLUENTS INDUSTRIELS ET LEUR IMPACT SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT :

La production et l'utilisation d'un grand nombre de substances chimiques entraînent leur accumulation dans les effluents en sortie des lieux de production et dans l'environnement.

L'impact de ces dernières sur les organismes vivants peut se révéler important en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits de leur dégradation. Face à cette situation, des efforts importants sont faits pour un contrôle de l'utilisation et de la dissémination de ces substances.

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

Il constitue la matière première pour la production de bisphénol A (2,2-bis-1 hydroxyphenylpropane) utilisé dans la fabrication des résines phénoliques, de caprolactam utilisé dans la fabrication du nylon [8], [9].

Il est également utilisé pour la désinfection, dans la fabrication de dissolvants pour peintures et vernis, dans la fabrication de laques, de peintures, de caoutchouc, d'adhésifs, de durcisseurs, de matériaux isolants et dans l'industrie pharmaceutique [10].

Le phénol et ses dérivés sont classés comme polluants organiques cancérigènes et toxiques même à des faibles concentrations de 5-25mg/l [11].

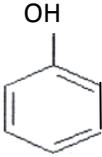
Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons [5].

En raison de cette toxicité élevée, avec une biodégradabilité faible des phénols, l'eau doit être épurée avant son rejet dans le milieu naturel [12], [13].

La pollution par le phénol résulte de sa fréquence dans les eaux résiduelles issues d'industries diverses (pétrochimique, pharmaceutique, papetière, plastique, agroalimentaire, etc.).

Les principales propriétés physico-chimiques du phénol sont présentées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Propriétés physico-chimiques du phénol [4]

Polluant	Phénol
Structure chimique	
Formule brute	C ₆ H ₆ O
Forme physique	Solide blanc et cristallin
Masse molaire	94,11g/mole
Température de fusion	40,9°C
Température de vaporisation	181,8°C
Solubilité	9,3g/100 ml d'eau

I-2 NORMES DE REJET :

Au niveau national, la réglementation établie par le Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006, fixe une concentration maximale des phénols de 0,5mg.L⁻¹ pour les rejets industriels [14].

Selon la Circulaire française du 29 septembre 2010, relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées, la présence de phénol dans les eaux rejetées ne doit pas dépasser 25µg/l [15].

Cependant, l'Agence de la Protection de l'Environnement des Etats-Unis, a fixé une concentration limite supérieure du phénol pour les eaux de surface qui est de 1 µg/L [6].

I-3 LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES :

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent à traiter et de leurs concentrations.

- Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour éliminer les polluants de l'eau à traiter tels que : la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration, la flottation, l'extraction, et l'adsorption.

Le charbon actif peut retenir la quasi-totalité des contaminants organiques ; toutefois, la capacité d'élimination est limitée par le temps de contact, les phénomènes de compétition avec des matières organiques naturelles, la solubilité des contaminants et le type de carbone [16], [17].

L'inconvénient majeur de ces traitements réside dans le fait qu'il s'agit d'un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre. Cependant il peut être pallié par un couplage avec un processus de destruction du polluant récupéré.

- Les traitements biologiques sont actuellement les procédés de traitement d'effluents les plus répandus dans l'industrie. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques. Par exemple, le phénol peut être éliminé par les micro-organismes en culture libre jusqu'à une concentration de 500-600 mg.L⁻¹ [18], [19].

- Les procédés d'oxydation sont efficaces lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante. Cependant, une oxydation partielle peut être suffisante comme traitement préalable au traitement biologique [20].

1-4 LES PROCEDES HYBRIDES :

Comme vu précédemment, chaque traitement présente des avantages et des limites. Donc, un traitement unique peut difficilement suffire à dépolluer un effluent généralement constitué d'un mélange de polluants d'origines diverses. L'hybridation de procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients.

Le procédé hybride consiste à mettre en place deux opérations unitaires (ou plus) au sein du même procédé. Il y a des interactions entre tous les phénomènes, et on recherche alors la synergie globale du procédé. Le procédé : adsorption/biodégradation est un exemple de procédé hybride, comportant un procédé biologique et physique.

1-5 PRINCIPES DE L'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF:

1-5-1 Définition :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant.

Le principal adsorbant utilisé en traitement des eaux est le charbon actif car, du fait de sa structure, il possède une grande capacité de rétention et une bonne affinité avec une large gamme de composés [21], [22].

1-5-2 Approche qualitative :

L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

✓ L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considérée comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [23] ;

✓ L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile [24].

Les quatre étapes limitantes de la cinétique d'adsorption dans des particules poreuses sont les suivantes (Figure I.1)

- ✓ **1^{ère} étape** (la diffusion externe) : diffusion des molécules de la solution vers la couche limite externe aux particules (par diffusion et par convection);

- ✓ **2^{ème} étape** (la diffusion extra-particulaire) : transfert de soluté du film vers la surface de l'adsorbant : cette étape est nommée diffusion de film ou transport externe;
- ✓ **3^{ème} étape** (la diffusion intra-particulaire) : diffusion du soluté de la surface des particules vers l'intérieur des pores : comprenant à la fois le transport de la molécule de soluté dans le pore et la diffusion de ce soluté à la surface du pore ;
- ✓ **4^{ème} étape** (réaction de surface) : la fixation du soluté sur les sites adsorbants : cette étape, qui constitue l'adsorption, est une phase quasi instantanée en système isotherme et ne limite donc pas la cinétique globale de fixation.

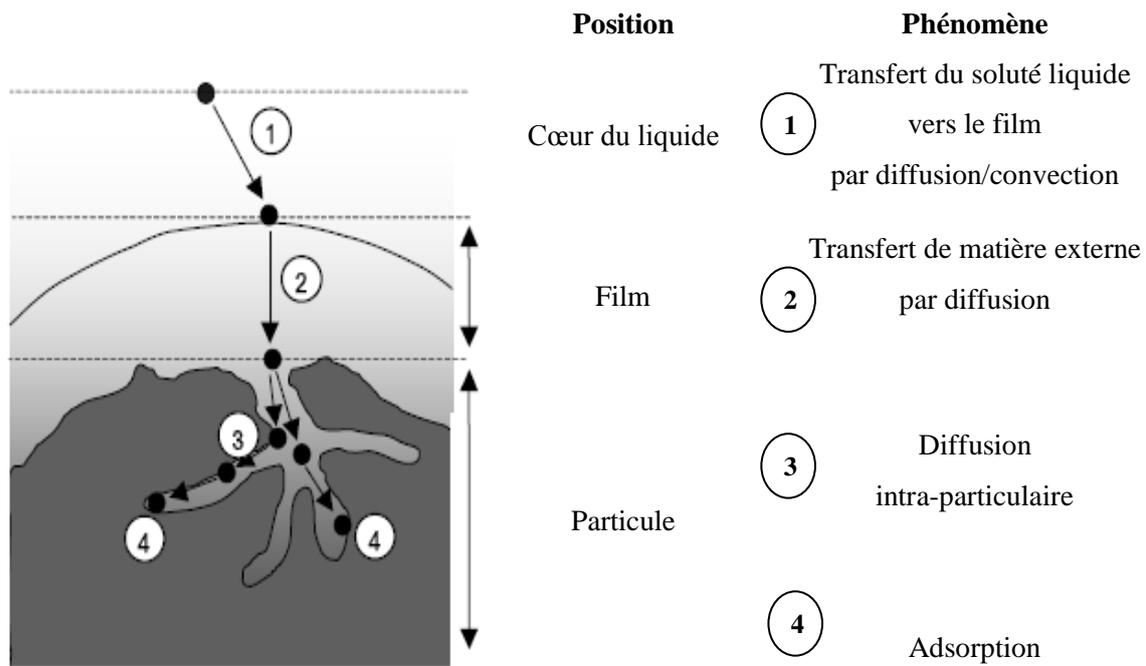


Figure I.1 : Représentation des différentes étapes de la cinétique d'adsorption [25]

1-5-3 Approche quantitative :

1-5-3-1 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption :

Lorsque l'on met en contact une phase liquide contenant un soluté et un solide adsorbant, le soluté va s'adsorber dans le volume poreux du solide et au bout d'un certain temps, il s'établit un équilibre entre deux phases. Si on connaît la concentration en soluté dans la phase liquide au début (C_0) et lorsque l'on est à l'équilibre (C_e), la masse d'adsorbant (m) et le volume de liquide dans le flacon (V), on peut en déduire par bilan la quantité adsorbée (q_e) exprimée en gramme de soluté par gramme de solide :

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

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas [26]. Le modèle Freundlich a été largement adopté pour caractériser l'adsorption des polluants organiques dans l'eau [27], [28], [29].

- **Modèle de Freundlich :**

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation I.2.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots(I.2)$$

où : K_f et $1/n$ sont des constantes dépendant du couple soluté-adsorbant et de la température. Quand $1/n < 1$, l'adsorption est favorable. Au contraire, $1/n > 1$ montre une adsorption défavorable. Les coefficients K_f et $1/n$ donnent des mesures approximatives de la capacité d'adsorption et de l'intensité de l'adsorption, respectivement.

Le logarithme de chaque membre de l'équation I.2 donne :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots(I.3)$$

Le tracé de la droite $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, donne une pente égale à $1/n$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln(K_f)$.

- **Modèle de Langmuir :**

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [30], [31] :

- ✓ 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 I.4.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{1}{q_0} C_e \dots\dots\dots(I.4)$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_m : quantité maximale adsorbable (mg/g)

b : constante de Langmuir (l/mg)

C_e : concentration en phase liquide à l'équilibre (mg/l)

q_m est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

1-5-3-2 Courbe de percée : adsorption sur lit fixe :

Le charbon actif en grains est utilisé sous forme de lit fixe, traversé soit par un gaz, soit par un liquide. La courbe de percée présente l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C_{sortie} , alimenté en continu par une solution de concentration C_0 .

Le temps de percée tp , correspond au temps où la concentration de sortie est égale à 0,5mg/l. La concentration de saturation est atteinte lorsque la concentration de sortie est égale à 98% de la concentration d'alimentation (Figure I-2) [32], [33].

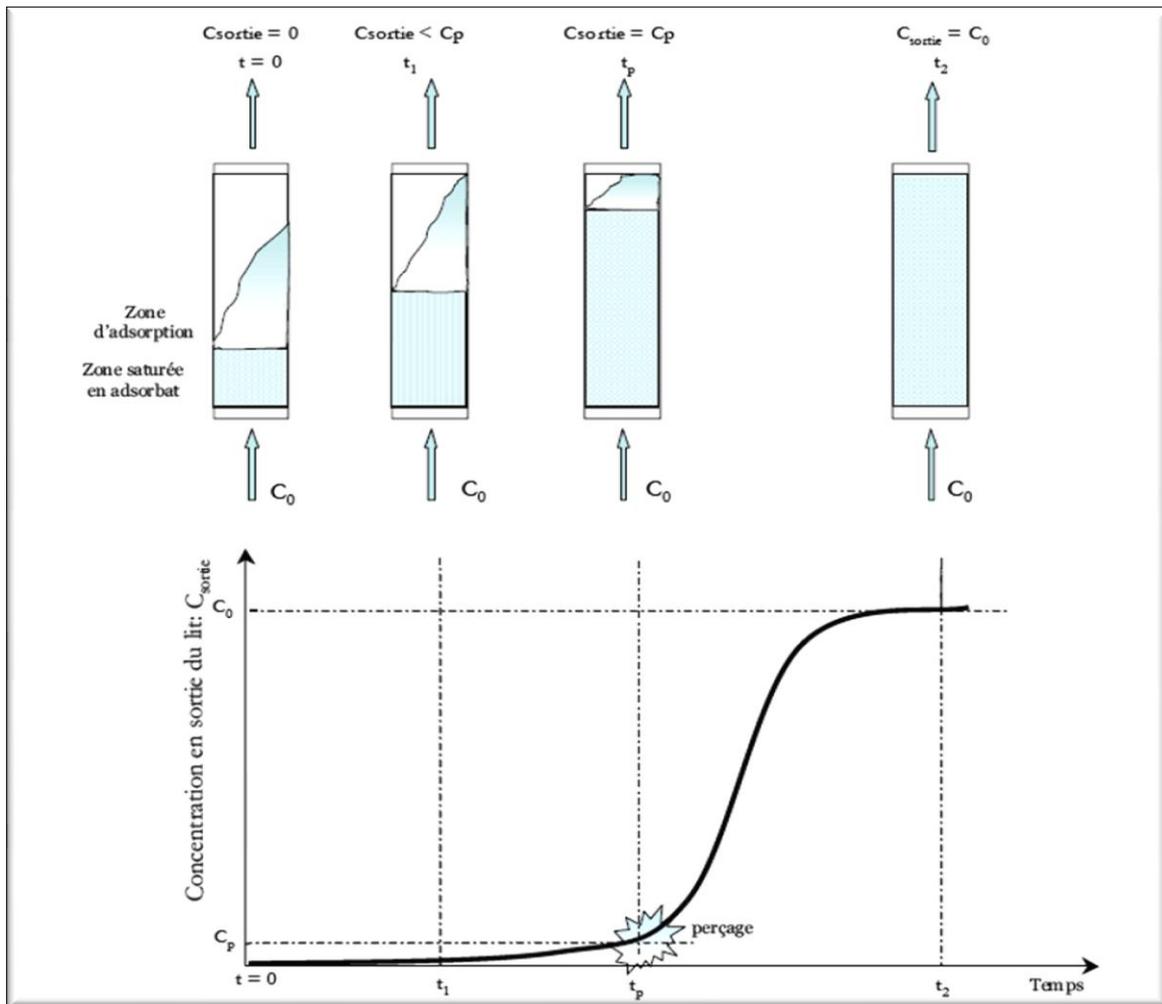


Figure I.2 : Courbe de perçage pour un lit fixe (breakthrough curve) [34], [35]

L'analyse de la courbe de percée entre le temps de départ $t = 0$ et le temps de saturation $t = t_s$ par l'application des isothermes d'adsorption (Freundlich et Langmuir) permet de caractériser la capacité que possède le charbon actif à adsorber le phénol en système continu.

Les relations empiriques utilisées pour déterminer la concentration et la quantité éliminée à l'équilibre sont les suivantes [33], [36], [37], [38] :

- La quantité totale de l'adsorbat éliminée par le lit:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_s} (C_0 - C) dt \dots \dots \dots (I.5)$$

- La quantité totale de l'adsorbat qui a traversé le lit :

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_s}{1000} \dots \dots \dots (I.6)$$

avec :

Q : Débit d'alimentation (l/h)

t_s : Temps de saturation (h)

C_0 : Concentration d'alimentation (mg/l)

C : Concentration mesurée à la sortie de la colonne (mg/l)

A partir de ces deux relations, on peut déterminer la quantité adsorbée et la concentration mesurées à l'équilibre :

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{X} \dots \dots \dots (I.7)$$

$$C_{eq} = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_s} \cdot 1000 \dots \dots \dots (I.8)$$

X : Quantité du charbon actif dans le lit (mg).

V_s : Volume de saturation (l).

$$V_s = Q \cdot t_s \dots \dots \dots (I.9)$$

I-6 LA BIODEGRADATION DU PHENOL :

Les noyaux aromatiques et les composés cycliques sont d'une façon générale accessible aux attaques bactériennes : *Pseudomonas*, *Vibrions*, *Achromobacteriae* et *Mycobacterium*, qui constituent des artisans fréquents de cette dégradation.

Pseudomonas aeruginosa est l'espèce type du genre *Pseudomonas* de la famille *Pseudomonaceae* : Gram-, aérobie stricte, très mobile grâce à des flagelles polaires.

La dégradation du phénol par *Pseudomonas* se fait par passage au « catéchol », puis par ouverture d'un chemin oxydatif « meta » ou « para ».

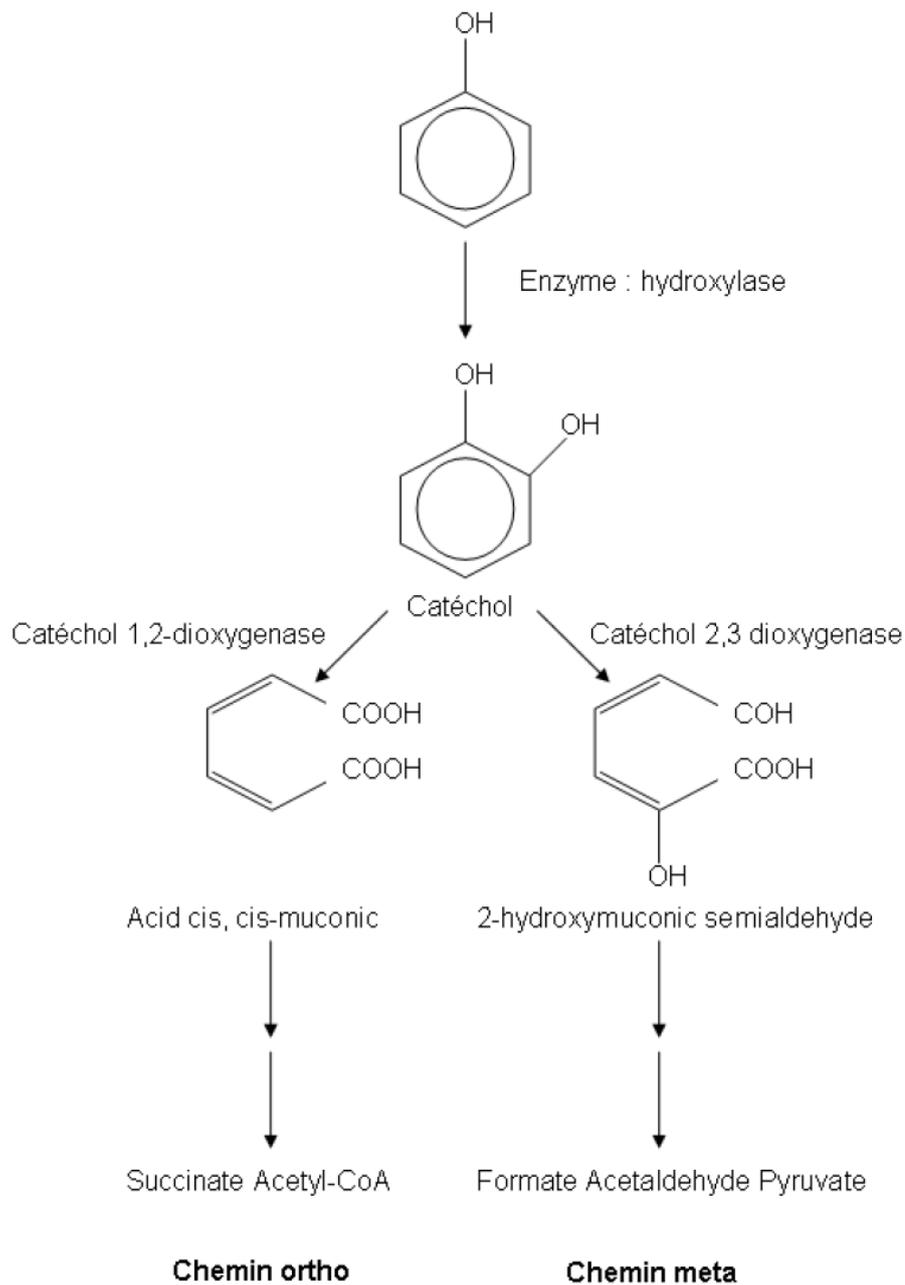


Figure I-3: Voies métaboliques du phénol [39]

La bactérie se développe facilement sur un milieu ordinaire à pH optimal 6.6 à 7 et à une température optimale de croissance comprise entre 30 et 37°C.

Besoins nutritifs et facteurs physico-chimiques de croissance :

Les besoins nutritifs :

Les microorganismes se multiplient à partir des aliments ou nutriments présents dans les milieux de culture. Les bactéries trouvent dans ces derniers deux types de besoins :

- **Besoins élémentaires:**

Ils correspondent aux divers éléments constitutifs des bactéries, tels que : l'eau, une source d'énergie, une source d'azote et des éléments minéraux.

- **Besoins spécifiques :**

En plus des éléments de base, certaines bactéries exigent pour leur croissance la présence de substance organiques qu'elles sont incapables de synthétiser et qu'on appelle facteur de croissance [40].

Facteurs physico-chimiques de croissance :

- **La température :**

Selon la température optimale de développement, on distingue généralement trois catégories de microorganismes :

Les mésophiles (mésos=médian), préférant une température moyenne comprise entre 20 et 40°C ;

Les psychrophiles (psychro=froid), dont la température optimale de croissance est située aux environs de 0°C.

Les thermophiles (thermo=chaud) qui se multiplient, préférentiellement entre 45 et 60°C [40].

- **Le pH :**

A l'opposé de moisissures et des levures qui préfèrent pour leur développement un pH acide (pH à 6), les bactéries, elles se multiplient plutôt en milieu neutre ou légèrement alcalin (pH 7 à 7.5) [41].

- **L'oxygène :**

C'est surtout vis-à-vis de l'oxygène que les exigences gazeuses des bactéries sont précises : Certaines sont aérobies strictes, exigeant l'oxygène libre pour leur développement, d'autres, anaérobies strictes, ne peuvent se multiplier qu'en l'absence d'oxygène libre, d'autres encore sont aéro-anaérobies ou anaérobies facultatives, capables de croître avec ou sans oxygène libre, d'autres enfin, les micro-aérophiles, ne se reproduisent qu'en présence d'une faible tension d'oxygène [40].

- *Pression osmotique :*

La plupart des bactéries sont pratiquement insensibles aux variations de pression osmotique. Elles sont protégées par leur paroi rigide [40].

I-7 COUPLAGE ADSORPTION-BIODEGRADATION SUR UN LIT FIXE:

Le charbon actif constitue un bon support pour le développement bactérien dont l'activité de des bactéries fixées contribue à l'élimination de la matière organique dissoute dans les filtres [42], [43], [44].

Dans le cas du traitement des eaux résiduaires, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques ont été couramment utilisés individuellement depuis très longtemps [45]. Néanmoins, ces deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients particuliers : les traitements biologiques sont relativement économiques mais ils sont sensibles aux variations de la composition de l'influent, de la charge organique ou à la présence de composés inhibiteurs de l'activité microbienne [46]. Par contre, l'adsorption sur charbon actif est un procédé physico-chimique beaucoup moins sensible aux changements des conditions d'opération. Cependant le coût élevé de la régénération ou du remplacement du charbon actif limite dans certains cas son utilisation [47], [48]. Les avantages de l'adsorption sur charbon actif et ceux de la dégradation biologique sont combinés [49], [50]. Les bactéries attachées à la surface du charbon actif vont mettre en place et développent une communauté organisée appelée un « biofilm ». La croissance du film bactérien, fait augmenter la durée de vie de l'adsorbant, ce processus combiné est connu en tant que traitement par charbon actif biologique [3].

I-7-1 Définition d'un biofilm :

Les biofilms sont essentiellement constitués de cellules microbiennes, d'exopolymères (exopolysaccharides) et d'eau. Les exopolymères peuvent présenter 50 à 90% du carbone organique présent dans le biofilm. Le biofilm peut être considéré comme un gel de polymères à l'intérieur duquel se trouvent des microorganismes. Il présente une structure poreuse très adsorbante. Les récents développements des techniques d'analyse et d'observation, ont permis de se rendre compte que le biofilm n'est pas un empilement régulier de cellules mais qu'il présente une grande hétérogénéité [51].

I-7-2 Formation d'un biofilm :

La formation du biofilm est un phénomène complexe se déroulant en plusieurs étapes influencées par des facteurs physico-chimiques et biologiques. La progression du processus de la croissance d'un film microbien sur une surface solide prend fréquemment la forme d'une courbe sigmoïde divisée en trois phases (Figure I.3): une phase d'initiation qui aboutit à l'attachement des microorganismes, une phase d'accumulation contemporaine de la formation des microcolonies, une phase d'équilibre et de maturation du biofilm.

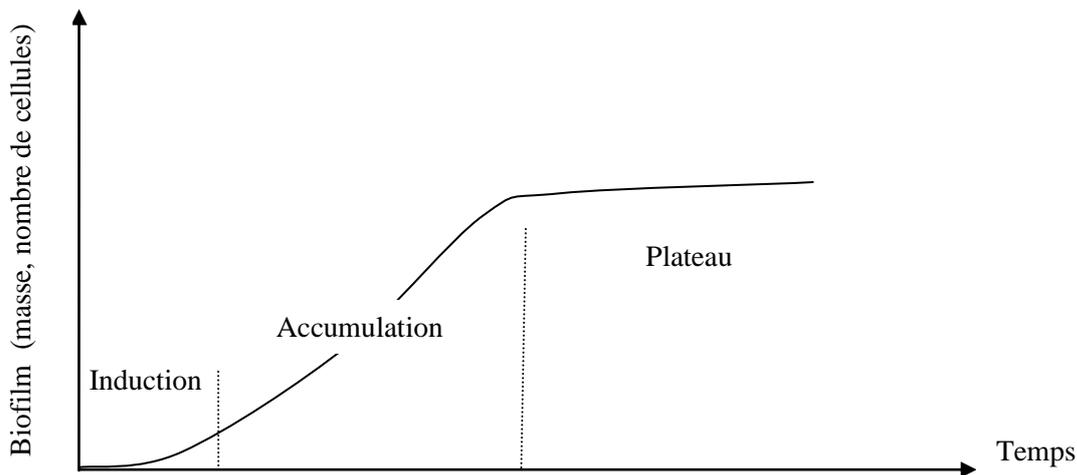


Figure I.3 : Formation d'un biofilm [52], [53]

Tout au long du processus de formation du biofilm, différents signaux environnementaux (type de surface, contraintes physiques, disponibilité en éléments nutritifs, transferts de masse, etc...) vont avoir un impact sur l'architecture du biofilm et sur la structuration des populations microbiennes qui le constituent [54].

I-8 METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES :

I-8-1 Introduction :

Lors d'études expérimentales multiparamétriques, le nombre de variables peut être élevé. Les stratégies couramment employées pour mener à bien ces expérimentations sont souvent informelles, parfois quelque peu inutiles, et elles peuvent conduire à un nombre de résultats difficile à exploiter. Pour optimiser l'organisation des expériences et exploiter efficacement les résultats obtenus, le scientifique peut avoir intérêt à recourir à des méthodes telles que les plans d'expériences [55].

De manière générale, la méthode des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai.

Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés [56], en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats.

Le facteur :

Les facteurs, parfois appelés Variables Indépendantes, sont les causes supposées ou certaines, qui provoquent le phénomène [57]. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable [58].

Coordonnées centrées réduites :

Lorsque les plages de variation des facteurs sont différentes (entre elles), il est alors nécessaire d'opérer une normalisation des valeurs prises par les facteurs. La notation de Yates va alors être utilisée pour définir les niveaux des facteurs, c'est-à-dire que l'on va attribuer la valeur -1 au niveau bas du facteur et la valeur +1 au niveau haut. Cela revient à utiliser des variables centrées réduites au moyen d'un changement d'unité de mesure et d'origine.

La formule qui permet le passage des variables courantes aux variables centrées réduites est la suivante [59], [60], [61] :

$$a = \frac{A - \bar{A}}{pas} \dots\dots\dots (I-10)$$

a : est la variable centrée réduite.

A : est la variable courante.

\bar{A} : est la valeur moyenne des variables courantes.

pas : est la variation entre la position moyenne de la variable et une extrémité du domaine.

La réponse :

Une réponse expérimentale, parfois appelée Variable Dépendante, est une caractéristique mesurable d'un produit ou d'un processus, et dont la variation est analysée en fonction des variations des facteurs. La réponse doit être la plus représentative possible du phénomène

observé. Le choix des réponses est un problème difficile qui ne relève pas directement de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux des objectifs et des contraintes que là où les bonnes réponses peuvent être définies.

Types de plans d'expérience :

Afin de subvenir aux besoins que peut rencontrer l'expérimentateur pour mener son étude.

Différents types de plans d'expériences peuvent être utilisés :

- Plans factoriels complets ;
- Plans centrés composites ;
- plans fractionnaires ;
- plans mélanges.

I-8-2 Plan factoriel complets :

Nous allons dans un premier temps présenter les plans factoriels, c'est-à-dire les plans d'expériences à 2 niveaux par facteur. Ce sont les plus utilisés car ils sont simples et rapides à mettre en œuvre. Le nombre d'expériences à réaliser lors de l'application d'un plan factoriel complet à deux niveaux est donné par la formule ci-dessous [62], [63], [64] :

$$N = 2^k \dots\dots\dots(I-11)$$

Où : k : nombre de facteurs ;
2 : niveaux des facteurs.

Construction d'un plan factoriel : (2^k)

La matrice d'essais comporte « k » colonne et « 2^k » ligne :

- Première colonne (premier facteur) : Alternance de « -1 » et « +1 ». (1 par 1)
- Deuxième colonne (deuxième facteur) : Alternance de « -1 » et « +1 ». (2 par 2)
- Troisième colonne (troisième facteur) : Alternance de « -1 » et « +1 ». (3 par 3)
-
-
-
-
- « k » ième colonne (facteur « k ») : Alternance de « -1 » et « +1 ». (2^{k-1} par 2^{k-1})

Lorsque $k=2$, un carré est obtenu pour le domaine d'étude. Les points expérimentaux sont alors situés aux quatre sommets du carré notés A, B, C, et D sur la figure

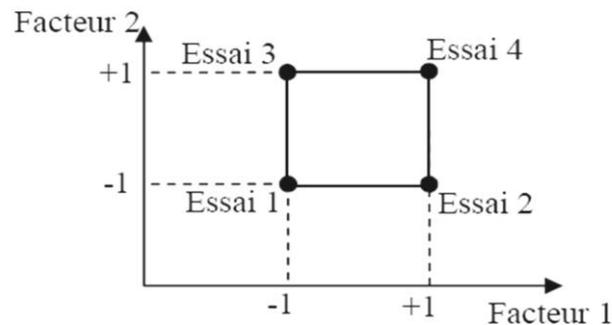


Figure I-4: Emplacement des points expérimentaux dans le domaine expérimental

Lorsque $k=3$, nous obtenons un cube dont les huit sommets représentent les huit essais du plan (Figure I-5)

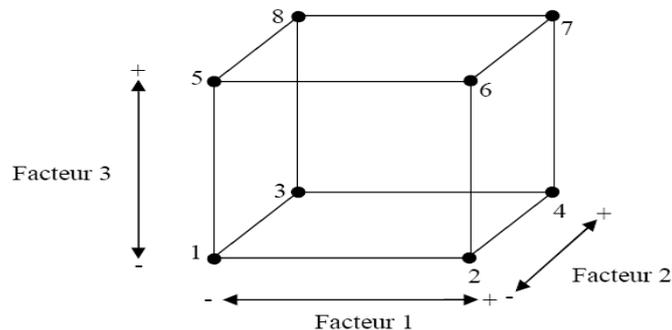


Figure I-5: Domaine expérimental du plan 2^3

Pour tout plan factoriel complet de type 2^k , il faut calculer :

- k effets principaux.
- $2^k - k - 1$ interactions
- 1 moyenne.

La généralisation mathématique de l'étude des plans d'expériences se fait en général par l'utilisation de l'approche matricielle, la matrice des expériences se met sous la forme d'une matrice carrée d'ordre 2^k .

Pour un plan factoriel à trois facteurs, la matrice des expériences est représentée par le tableau suivant:

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1: plan factoriel complet (3 facteurs à 2 niveaux)

Numéro de l'essai	Facteurs			Interactions				Moyenne	Réponse Y
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ .X ₂	X ₁ .X ₃	X ₂ .X ₃	X ₁ .X ₂ .X ₃		
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	Y ₁
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	Y ₂
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	Y ₃
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	Y ₄
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	Y ₅
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	Y ₆
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	Y ₇
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y ₈

Diviseur	8	8	8	8	8	8	8	8
Effets	E ₁	E ₂	E ₃	E ₁₂	E ₁₃	E ₂₃	E ₁₂₃	M

Dans la matrice des expériences, chaque ligne représente une expérimentation et chaque colonne est dédiée à un facteur.

Effet d'un facteur :

L'effet d'un facteur est donné par la différence entre les moyennes des réponses au niveau haut et la moyenne au niveau bas.

L'effet de premier facteur est donc égal à [63]:

$$E_1 = \frac{-Y_1+Y_2-Y_3+Y_4-Y_5+Y_6-Y_7+Y_8}{8} \dots\dots\dots(I-12)$$

L'utilisation de variables centrées réduites permet d'obtenir directement la valeur des effets à partir de la matrice d'expériences en multipliant la transposée de la colonne associée au facteur considéré avec la colonne de réponse obtenu pour chacune des expériences et en divisant par le nombre d'essais.

Notion d'interaction :

Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur, cela se traduit par une interaction entre les deux facteurs.

Dans la matrice d'expérience (tableau I.1), les éléments de la colonne représentant l'interaction désirée peuvent facilement être calculés en multipliant entre elles les colonnes des facteurs considérés. Ainsi, pour l'interaction 12, les termes des colonnes du facteur 1 et 2 sont multipliés deux à deux. L'effet des interactions est alors calculé de façon identique [63] :

$$E_{12} = \frac{+Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4 + Y_5 - Y_6 - Y_7 + Y_8}{8} \dots\dots\dots(I-13)$$

Soit M la moyenne générale. Dans l'exemple elle prend la valeur :

$$M = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8}{8} \dots\dots\dots(I-14)$$

En reprenant le tableau, un calcul simple des effets est donné par la relation suivante :

$$E = \frac{1}{8} X^t Y \dots\dots\dots(I-15)$$

Tel que :

$$X = \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{pmatrix}$$

La matrice X est appelée matrice d'Hadamard, et elle respecte la relation suivante :

$$X^t . X = N . I \dots\dots\dots(I-16)$$

Tel que :

Y : est le vecteur des réponses.

E : est le vecteur des effets.

I : est la matrice identité.

N : est le nombre d'expériences.

La condition d'existence d'une matrice d'Hadamard est que N = 8. Il faudra donc mener un nombre d'essais multiple de 4 pour pouvoir utiliser une telle matrice.

Une telle matrice est orthogonale ce qui explique que le vecteur des effets soit une combinaison linéaire des réponses.

Modélisation :

Le modèle décrivant le comportement d'un système dont la réponse Y est une variable dépendant de n facteurs influents (X₁, X₂,..., X_n) est donné par la formule suivante [65] :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ijk} X_i X_j X_k + \dots \dots \dots \text{I-17)$$

Y : La réponse ou la grandeur d'intérêt.

a_0 : le coefficient constant du modèle = la moyenne des réponses mesurées

a_i : l'effet du facteur i

a_{ij} : l'effet de l'interaction entre les facteurs i et j

a_{ijk} : l'effet de l'interaction entre les facteurs i, j et k

Il convient que la forme générale du modèle empirique soit adaptée aux objectifs de l'étude.

Différents types de modèles sont envisageables :

- **Modèle sans interaction :**

Pour un plan factoriel sans interaction, la forme générale de la réponse peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \varepsilon \dots \dots \dots \text{(I-18)}$$

Le coefficient a_0 représente la moyenne arithmétique des réponses mesurées Y à partir des N expériences du plan.

$$a_0 = \bar{Y} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N Y_i \dots \dots \dots \text{(I-19)}$$

X_i = Facteur « i ».

a_i = Effet du facteur « i ».

N : Nombre d'expériences réalisées.

n : Nombre de facteurs étudiés.

L'effet d'un facteur peut être nul si la variation des réponses passant du niveau bas au niveau haut est sans influence sur le système.

- **Modèle avec interaction :**

C'est l'action combinée de deux ou plusieurs variables qui s'additionnent à l'effet principal de ces variables. Dans la plupart des cas, les études se limitent au premier ordre (interactions entre deux facteurs).

Noté « A_{ij} » l'interaction intervient dans le modèle de la manière suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{ij} a_{ij} X_i X_j \dots \dots \dots \text{(I-20)}$$

A_{ij} : Effet de l'interaction $X_i X_j$.

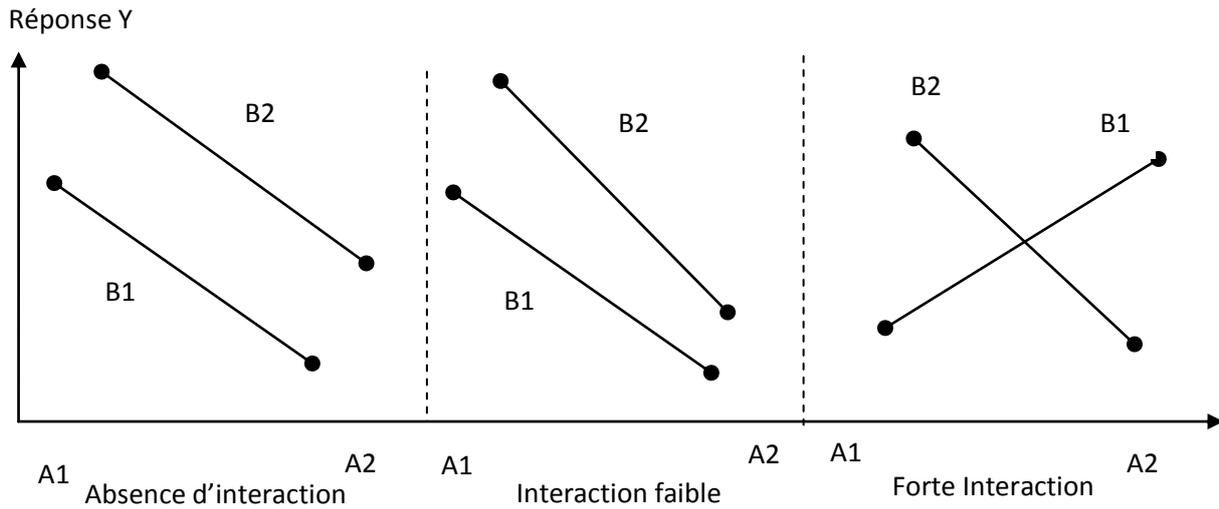


Figure I-6 : Plan factoriel avec interaction [55]

I-8-3 Plans pour Surfaces de réponse :

Ces plans utilisent des modèles polynomiaux du second degré :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_kX_k + \dots + a_{ij}X_iX_j + \dots + a_{ijk}X_iX_jX_k + \dots + a_{11}X_1^2 + \dots + a_{kk}X_k^2 \dots \dots \dots (I-21)$$

Plan composite centré :

En présence d'un plan factoriel complet (2^k) et dont le modèle polynomial issu de ce dernier n'a pas pu être validé, la question qu'on doit se poser est : peut-il y avoir des effets quadratiques influant la réponse ?

La détermination de ces facteurs soupçonnés d'avoir un effet quadratique repose entièrement sur l'expérience de l'opérateur. Sachant que pour le plan 2^k le nombre de niveaux pour chaque facteur est de deux. Il est impératif de rajouter d'autres points expérimentaux pour chacun de ces facteurs entièrement différents des autres points et à l'extérieur du domaine (Points en étoile) (Figure I-7)).

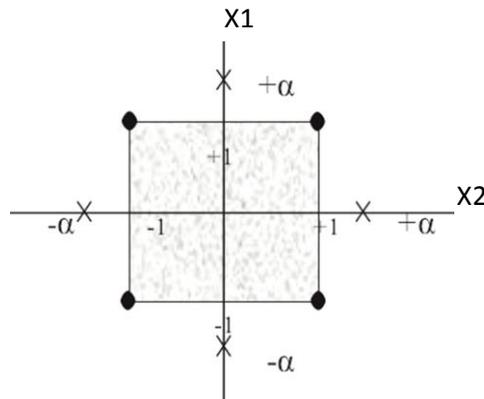


Figure I-7: Distribution symétrique des points d'expérience.

Un plan composite centré est défini par :

- un plan factoriel complet 2^k ,
- n_0 répétitions au centre du domaine expérimental, dédiées à l'analyse statistique,
- deux points en étoiles par paramètre et positionnés sur les axes de chacun de ceux-ci à une distance α du centre du domaine.

Ces points contribuent à l'évaluation des termes quadratiques du modèle polynomial, c'est-à-dire qu'ils donnent des informations sur la courbure de la surface de réponse.

Le nombre total d'essais devant être menés, N , va dépendre du nombre de facteurs k étudiés et du nombre de répétitions au centre du domaine, n_0 [66], [67]:

$$N = 2^k + 2 \cdot k + n_0 \dots \dots \dots (I-22)$$

Tel que :

2^k : Le nombre des essais pour le plan factoriel 2^k .

$2 \cdot k$: Le nombre des essais appelé en « x » (Figure I.7).

n_0 : Le nombre des essais au centre du domaine.

Position des points en étoiles :

La propriété d'isovariance par rotation est une condition nécessaire à l'obtention d'une précision uniforme. La propriété d'isovariance par rotation pour un plan composite centré est remplie, si [68], [69], [70]:

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \dots \dots \dots (I-23)$$

I-8-4 Analyse statistique des résultats :

Notion de degré de liberté :

Le nombre de degré de liberté (ddl) est la mesure relative à la quantité d'informations que l'on peut obtenir d'une observation.

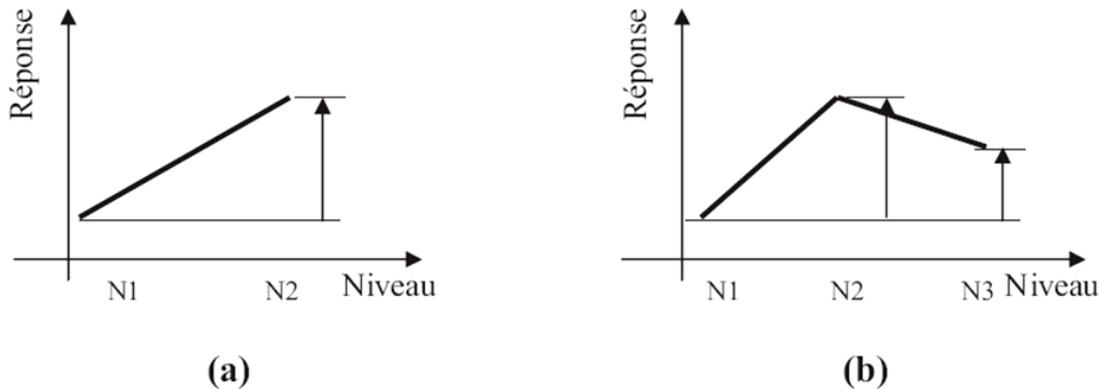


Figure I-8: Degré de liberté du facteur

Le schéma (a) de la Figure I-8 présente l'effet du facteur X_1 quand il passe du premier niveau au deuxième niveau. Donc nous sommes en présence d'un nombre d'information égale à « 1 ». Ce qui nous ramène à un « $ddl = 1$ ».

Le schéma (b) de la Figure I-8 présente les effets du facteur X_2 quand il passe du premier niveau au deuxième niveau puis du deuxième niveau au troisième niveau. Le nombre d'informations est de « 2 » donc le « $ddl = 2$ ».

Mathématiquement le nombre de degré de liberté « ddl » pour un facteur est égale au nombre de ces niveaux diminué de un « $ddl = n-1$ » [71]. Pour une interaction le « ddl » est égal au produit des « ddl » des facteurs formant cette interaction. Pour un modèle c'est la somme des « ddl » des facteurs et des interactions constituant le modèle.

Un test statistique compare toujours deux hypothèses. La première est appelée hypothèse nulle et notée H_0 . La seconde est appelée hypothèse alternative et notée H_1 . A l'issue du test, on aboutit à l'une des conclusions suivantes :

- Acceptation de H_0 et par conséquent rejet de H_1
- Rejet de H_0 et acceptation de H_1 .

On appelle seuil du test (noté α), la probabilité d'erreur de première espèce, il correspond à la probabilité de rejeter H_0 à tort, à cette erreur on associe un intervalle de confiance au seuil $1 - \alpha$.

En pratique, on se donne généralement une limite supérieure du risque de première espèce, le plus souvent 5%, 1% ou 0,1%. Cette limite est aussi le niveau de signification du test, qui permet de définir la condition de rejet de l'hypothèse nulle.

Au cours de cette étude on a opté pour un α de 0,05.

• **Test de Fisher [72] :**

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). Pour ce faire, plusieurs grandeurs doivent être préalablement définies.

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 :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \dots \dots \dots (I-24)$$

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

$$SCT = SCE + SCM \dots \dots \dots (I-25)$$

SCM est la somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurées :

$$SCR = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \dots \dots \dots (I-26)$$

SCE est la somme du carré des écarts entre les réponses mesurées et estimées :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \dots \dots \dots (I-27)$$

On effectue alors le test de Fisher-Snedecor. F_{obs} est une valeur observée d'une valeur F de Fisher-Snedecor, à (p-1) et (N-P) degrés de liberté. On calcule le ratio :

$$F_{obs} = \frac{SCM}{SCE} \dots \dots \dots (I-28)$$

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 critique 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 :

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

- **Analyse statistique des coefficients (Test de Student) [72]:**

Les différents paramètres du modèle peuvent aussi 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 :

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{\sigma(a_i)} \dots \dots \dots (I-29)$$

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t de Student avec la valeur critique 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 critique $(\alpha/2, n - p)$. 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.

• **Coefficient de détermination (R^2 , R^2 ajusté)[72], [73], [74] :**

Le coefficient de détermination R^2 , est à la fois la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle et un indice de la qualité de la régression :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT} \dots \dots \dots (I-30)$$

$R^2 = 1$, indique un ajustement parfait, par contre un R^2 qui vaut 0 indique l'absence de relation entre la variable dépendante et la variable explicative.

Cependant, dans le contexte de la régression multiple, cela pose le problème de la sur-paramétrisation du modèle. Plus l'on ajoute de variables explicatives, plus le R^2 augmente. Pour éviter ce phénomène, on calcule le coefficient de détermination ajusté :

$$R^2_{ajust\ \acute{e}e} = 1 - \frac{\frac{SCE}{N-p}}{\frac{SCT}{N-1}} \dots \dots \dots (I-31)$$

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que $R^2_{ajust\ \acute{e}e}$ sera proche de 1.

CHAPITRE II
MATERIELS ET
METHODES

Ce chapitre regroupe les points suivants :

- Les caractéristiques du phénol et le charbon actif utilisé ;
- Méthodes de préparation des solutions.
- Les différents montages expérimentaux utilisés.

Le polluant :

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

Le procédé de couplage d'adsorption et de biodégradation est destiné au traitement des effluents trop chargés en polluant et qui sont difficilement dégradables par les procédés biologiques; la molécule cible doit donc répondre à ces critères. De plus, elle doit pouvoir être facilement manipulée et analysée afin de ne pas être une contrainte lors de l'étude.

L'adsorbant :

L'adsorbant utilisé est le charbon actif de type KEMISORB 530 GR, sous la forme de particule de 1-1,5mm environ obtenu après tamisage.

Le tableau suivant récapitule les principales caractéristiques du charbon actif utilisé dans notre étude.

Tableau II-2 : Principales caractéristiques de charbon actif.

Taille des particules	1-1,5 mm
Humidité	4,21%
% de cendre	5,25%
% de porosité	27%
Densité réelle	1,59 g/cm ³
Densité apparente	0,5 g/cm ³
V.P.T	1,38 cm ³ /g
Surface spécifique	1183 m ² /g
Indice d'iode	1441 mg/g

Préparation des solutions :

Solution de phénol :

Les solutions de phénol sont préparées selon le type de traitement utilisé. En adsorption, la solution contient uniquement le phénol à des concentrations différentes suivant les conditions opératoires fixées. Alors qu'en biosorption, la solution contient le phénol comme source de carbone et des sels minéraux nécessaires à la croissance bactérienne.

Composition du milieu de culture [75] :

- KH_2PO_4 : 0,5 g.
- K_2HPO_4 : 1,5 g.
- NaCl : 0,5 g.
- Mg SO_4 : 0,5 g.
- NH_4NO_3 : 1 g.
- $\text{FeSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$: 0,01 g .
- $\text{CaCl}_2,2\text{H}_2\text{O}$: 0,01g.
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,5g.

Milieu de pré-culture et mise en culture :

A partir d'un tube de conservation de « *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 », quelques colonies ont été prélevées dans une zone stérile pour l'ensemencement des tubes contenant de bouillon nutritif.

Après incubation à 37°C pendant 24h, un trouble bactérien dans le milieu indique une croissance bactérienne prête pour l'ensemencement du milieu de culture en raison de 1%.

Les cultures liquides sont préparées dans des cuves de 2l contenant 1000 ml d'une solution de phénol. Celle-ci est composée des sels minéraux nécessaires à l'assimilation du phénol par les micro-organismes et à la production de la biomasse. Tous les milieux sont stérilisés à l'autoclave à 120°C pendant 20 minutes.

La quantité des bactéries présente dans le milieu a été estimée par une lecture de la .D.O sur le spectrophotomètre à 600nm.

Dispositif expérimental et mode opératoire :

Deux montages expérimentaux ont été utilisés au cours de l'étude. Le premier est une cuve agitée en batch dans laquelle le phénol est introduit et le milieu n'est pas renouvelé. Dans le second montage le réacteur est alimenté en continu en liquide contenant le phénol.

- **SYSTEME BATCH :**

Biodégradation :

La figure II.3 présente le schéma du réacteur utilisé. Il est composé d'une cuve en verre contenant 1 litre de solution, moyennement agitée, et dont la température est réglée selon l'essai désiré.

La cuve est ensuite fermée de façon étanche à l'atmosphère afin d'éviter tout risque de contamination, elle est reliée à une alimentation en continu en oxygène de 0.24l/mn d'O₂ [76] nécessaire au *Pseudomonas aeruginosa*.

Des prises de prélèvements sont effectuées régulièrement devant le bec bunsen pour l'analyse du phénol et la quantité de la biomasse produite.

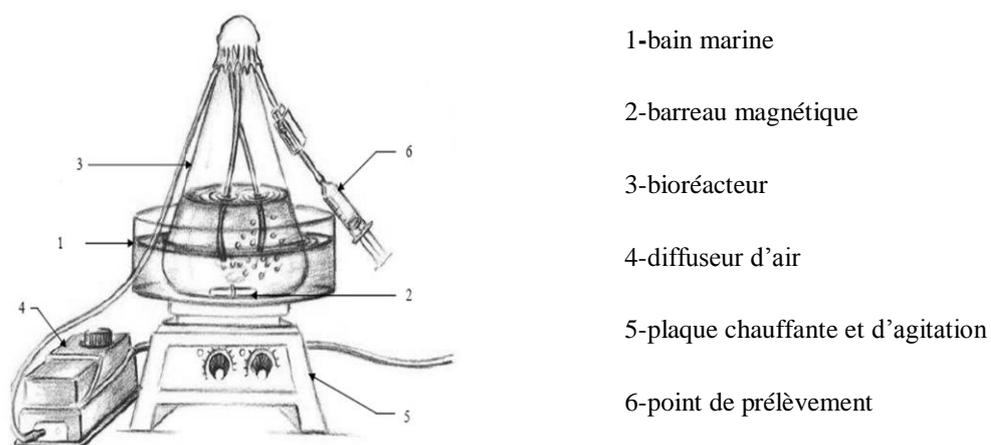


Figure II-3 : Dispositif expérimental de biodégradation en batch

Adsorption :

Les quantités de charbon actif utilisé ont été stérilisées au préalable pour expulser l'air interparticulaire et éviter tout risque de contamination.

Les essais de l'adsorption sont réalisés dans des erlenmeyers identiques de 2l, sur une table d'agitation multiposte mené d'un système de réglage de température et de la vitesse (Figure II-4).



Figure II-4 : Dispositif expérimental de l'adsorption en batch

• SYSTEME CONTINU :

Le schéma d'installation utilisé est présenté sur la Figure II-5 il s'agit d'une colonne en verre de 4cm de diamètre possédant un système de chauffage de forme d'un serpentín permettant la régulation de la température qui est suivie par un thermomètre placée à l'intérieure de la colonne.

Au début, des essais sont réalisés en écoulement descendant, ensuite un changement du sens d'écoulement nous a permis d'avoir des résultats plus performants.

En biosorption, après remplissage de la colonne avec du charbon actif, et à l'aide d'une pompe péristaltique on relie la colonne à une suspension bactérienne en circuit fermé avec un débit élevé de 25ml/mn [77]. Ce débit nous permet d'avoir une bonne fixation des bactéries sur le charbon.

La bactérie a été mise préalablement en culture libre avec une concentration de phénol de 300mg/l. Après la dégradation complète du phénol, les bactéries sont récupérées et fixées sur le charbon actif pour lancer les essais du système continu. Cette étape d'adaptation nous permet de dégrader des concentrations plus élevées [78].

Un temps de fixation des bactéries de 24h était jugé suffisant pour l'ensemencement de notre charbon [79]. Cela était vérifié par la mesure de la densité optique à 600nm de la suspension bactérienne avant et après fixation.

Au début la suspension avait une valeur de la D.O égale à 1,02. Après 24h une diminution de cette dernière était observée donnant une valeur de 0,12. Cela signifie que presque la totalité des bactéries est fixée sur le charbon.

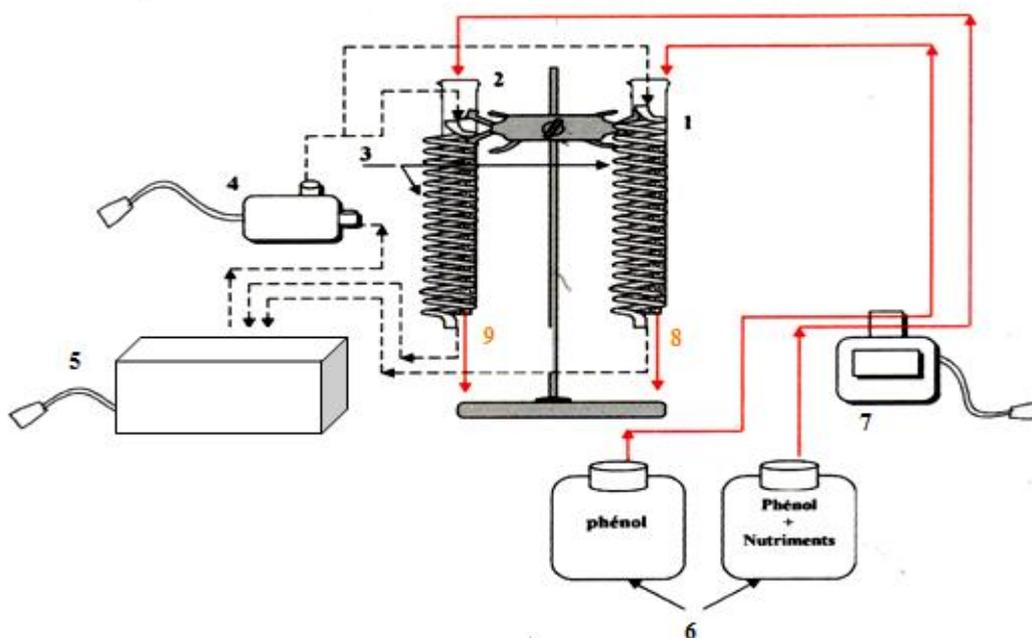


Figure II.5 : Dispositif utilisé pour l'Adsorption classique et la Biosorption sur C.A.G en écoulement descendant

(1) : Colonne en verre remplie de charbon actif utilisée pour l'adsorption classique (diamètre de la colonne = 4cm).

(2) : Colonne en verre remplie de charbon actifensemencé par les bactéries, utilisée en biosorption (diamètre de la colonne = 4cm).

(3) : Serpentin pour le chauffage des colonnes.

(4) : Pompe centrifuge.

(5) : Bain marie

(6) : Bacs d'alimentation.

(7) : Pompe péristaltique.

(8) et (9) : Prise de prélèvement destiné vers l'analyse.

----- Système de chauffage pour garder une température de 30°C constante dans la colonne.

----- Système d'alimentation.

Dosage de phénol :

Le phénol a été analysé par une méthode colorimétrique par condensation du 4-amino antipyrine avec le phénol en présence d'un agent oxydant ferricyanure de potassium dans un milieu alcalin[80].

CHAPITRE III

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

III-1 LA BIODEGRADATION DU PHENOL EN BATCH :

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

III-1-1 Influence de la température sur la dégradation du phénol :

La variation de la température a des répercussions sur les cinétiques bactériennes. La biodégradation du phénol est sensible à l'augmentation de la température.

Deux essais ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires, la température du premier milieu est de 30°C et l'autre 40°C.

Comme illustre la Figure III-1, le temps de dégradation du phénol augmente avec la température. Cette cinétique comporte deux phases : une 1^{ère} phase où la concentration en phénol est constante, dite « phase de latence » durant laquelle aucune dégradation du phénol n'est constatée, et une 2^{ème} phase où la teneur en phénol diminue avec le temps.

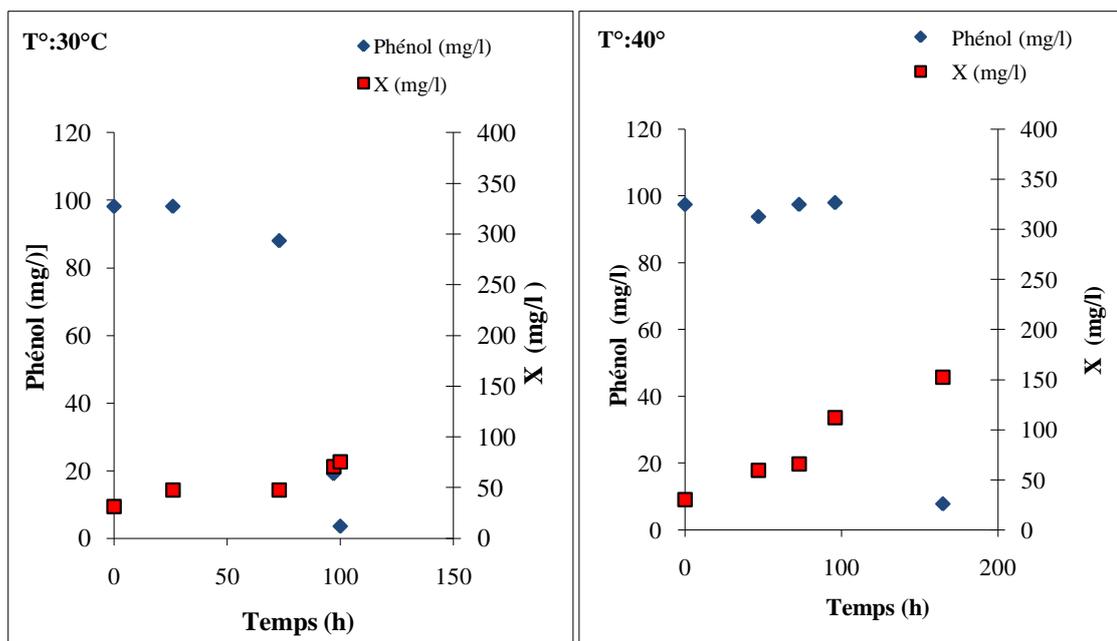


Figure III-1 : Influence de la température sur la croissance bactérienne et la biodégradation du phénol ; (Phénol = 100mg/l, V=1l, Agitation = 78tours/mn, Aération = 0.24 ld³O₂/mn, X=414.36mg/l)

La figure III-1 montre une meilleure croissance bactérienne à la température 40°C, estimée à 112 mg/l après 96 heures, alors que pour la même période à 30°C la biomasse est de l'ordre de 70 mg/l.

A l'inverse de la croissance bactérienne, la biodégradation du phénol semble meilleure à 30°C puisque le substrat est totalement dégradé en 100h de culture alors qu'à 40°C, il a fallu 160h pour obtenir ce résultat.

Nous pouvons déduire que la cinétique de biodégradation n'est pas directement liée à l'activité de croissance bactérienne mais au métabolisme microbien apparemment stimulé à 30°C.

III-1-2 Influence de l'état physiologique des bactéries sur la dégradation du phénol :

Deux essais sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires : le 1^{er} avec une bactérie revivifiée par repiquage sur milieu nutritif après sa conservation et l'autre avec une bactérie non revivifiée utilisée directement sans repiquage sur milieu neuf.

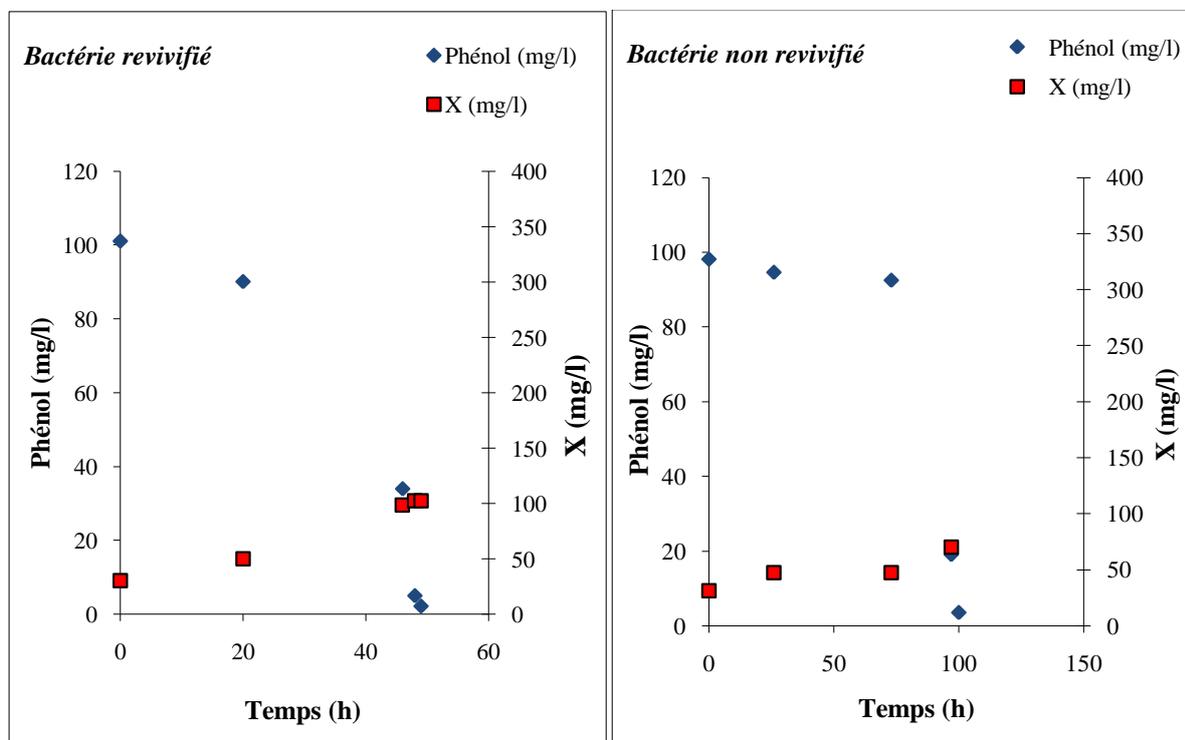


Figure III-2 : Influence de la nature de la bactérie sur la biodégradation du phénol (Phénol = 100mg/l, V=1l, Agitation = 78tours/mn, Aération = 0.24 ld'O₂/mn, X=495.67 mg/l)

Les résultats de l'évolution du phénol en fonction du temps (Figure III-2) montrent une bonne croissance bactérienne avec une dégradation très rapide du phénol en présence des bactéries revivifiées (dégradation complète du phénol au bout de 49h). Alors que pour la souche non

revivifiée, la croissance cellulaire est lente et la dégradation du phénol ne commence qu'après une durée de 72 heures.

Effectivement, Le repiquage de la bactérie permet sa régénération et la stimulation de son équipement enzymatique. Une adaptation transitoire aux conditions de culture permet à la bactérie de retrouver son activité de croissance par synthèse d'enzymes nécessaires au métabolisme [81].

III-1-3 Influence de l'adaptation des bactéries sur la dégradation du phénol :

La présence du phénol dans le milieu à des concentrations élevées nécessite une adaptation préalable des bactéries au phénol avant leur introduction dans le milieu. C'est sur ce principe qu'on a effectué deux essais sous les mêmes conditions opératoires avec une concentration en phénol de 500mg/l.

Dans le premier milieu les bactéries sont introduites sans adaptation, alors que pour le deuxième milieu on a prélevé 10ml d'un milieu riche en bactéries après une dégradation complète de 100mg/l qui a servi d'inoculum. Les conditions opératoires de dégradation de 100mg/l et 500mg/l sont identiques. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

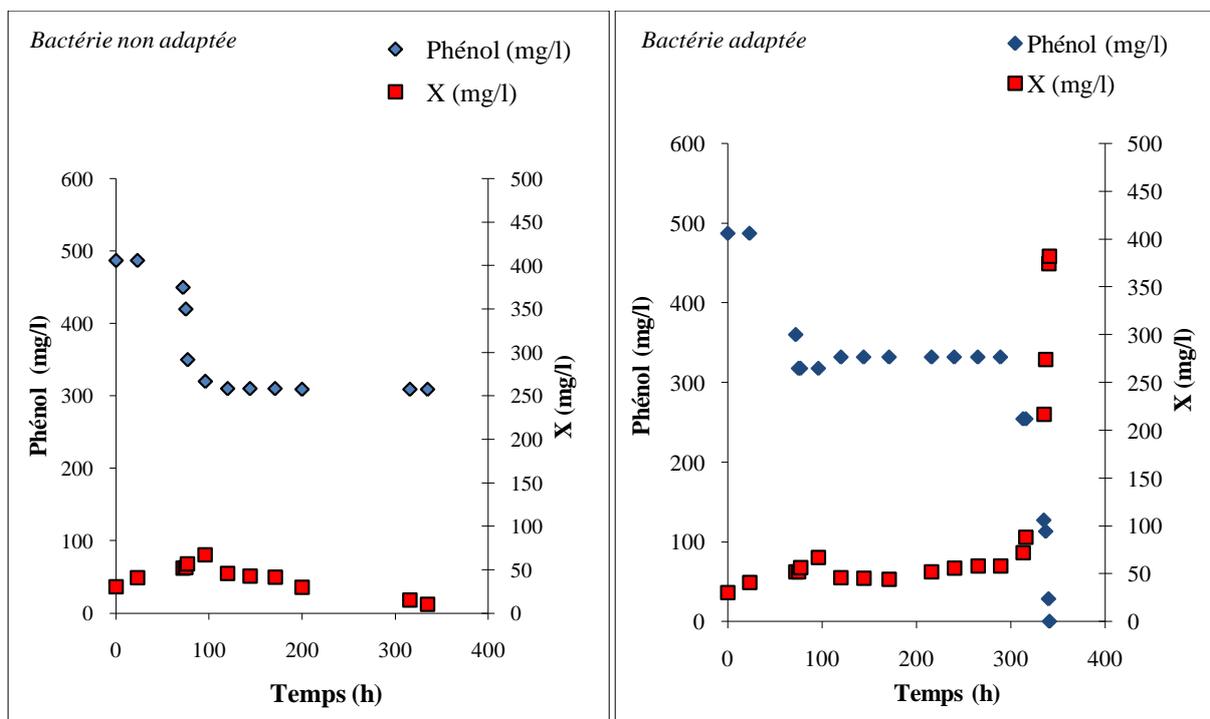


Figure III-3 : Influence de la nature de la bactérie sur la biodégradation du phénol (Phénol = 500mg/l, V=1l, Agitation = 78tours/mn, Aération = 0.24 ld³O₂/mn, X= 281,75mg/l)

D'après la Figure III-3, la dégradation du phénol est partielle en présence des bactéries non adaptées.

On observe une légère dégradation du phénol jusqu'à une concentration résiduelle en phénol de 300mg/l. En parallèle, au-delà de cette concentration on note une décroissance des bactéries qui correspond à la lyse cellulaire [18], [19].

Le suivi de la concentration du phénol et de la croissance bactérienne dans le cas des bactéries adaptées, montre bien l'utilité de l'adaptation des bactéries au phénol pour la dégradation des fortes concentrations.

Dans notre cas, on a dégradé une concentration de 500mg/l avec des bactéries adaptées à 100mg/l. On remarque que malgré la concentration d'adaptation soit faible, on a pu visualiser la différence entre les deux milieux.

L'effet bénéfique de l'adaptation des bactéries, permet le passage de ces dernières d'un état de survie à un état de croissance dans un milieu saturé en phénol.

D'après cette étude préliminaire, on peut dire que le phénomène de dégradation évolue en fonction des paramètres opératoires. Dans ce qui suit, on a essayé de donner une relation entre une grandeur (une fonction) qui exprime la dégradation du phénol et quelques paramètres qui peuvent être influents sur la fonction choisie.

III-1-4 Plan d'expérience et modélisation de la biodégradation du phénol :

La modélisation de la biodégradation du phénol, est l'établissement d'une relation entre les variables d'entrées qui sont les paramètres opératoires et la variable de sortie qui représente dans notre cas le temps totale de dégradation du phénol.

Les variables d'entrée sont :

- La température
- La taille de l'inoculum utilisé pour l'ensemencement du milieu

Les limites de variation de chaque facteur sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : Limites de variation des facteurs

Les paramètres étudiés	Unité	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+)
Température (X_1)	°C	30	40
La taille de l'Inoculum (X_2)	mg/l	260,88	521,76

Construction de la matrice d'expérience :

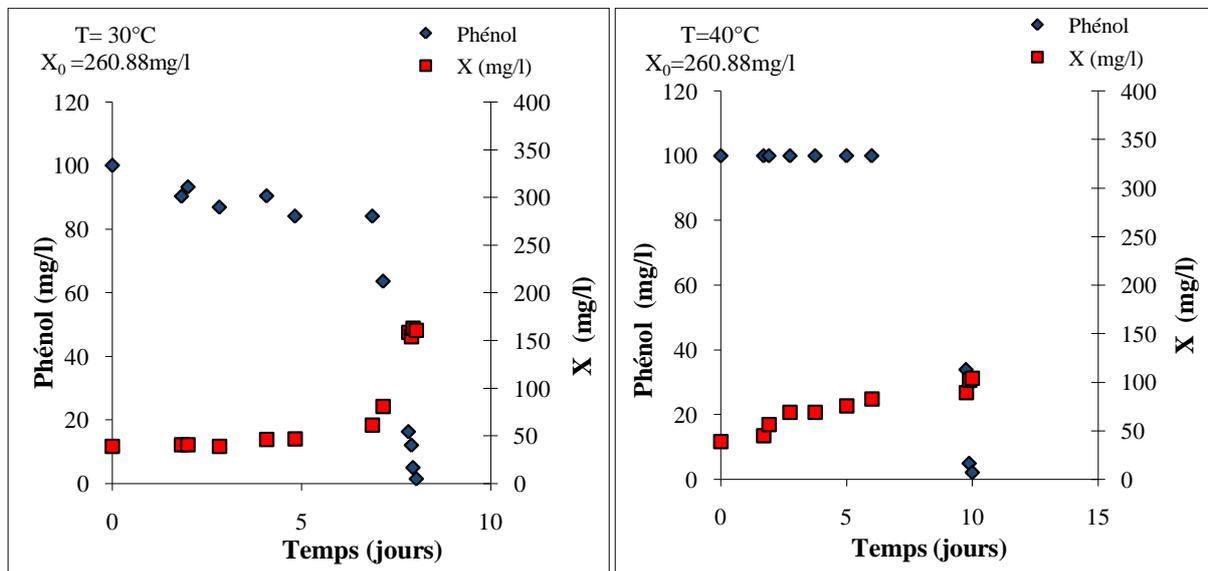
Pour un plan factoriel complet à deux niveaux, le nombre d'expériences à réaliser = 2^k

Dans notre cas, $k=2$ donc on a 4 essais à réaliser. Le tableau suivant résume ces essais et donne la façon de faire varier les facteurs.

Tableau III-2 : Les essais du plan d'expérience

N° d'essai	Les facteurs	
	X ₁	X ₂
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

En se basant sur le tableau ci-dessus, les résultats obtenus pour chaque essai sont présentés sur le graphe suivant :



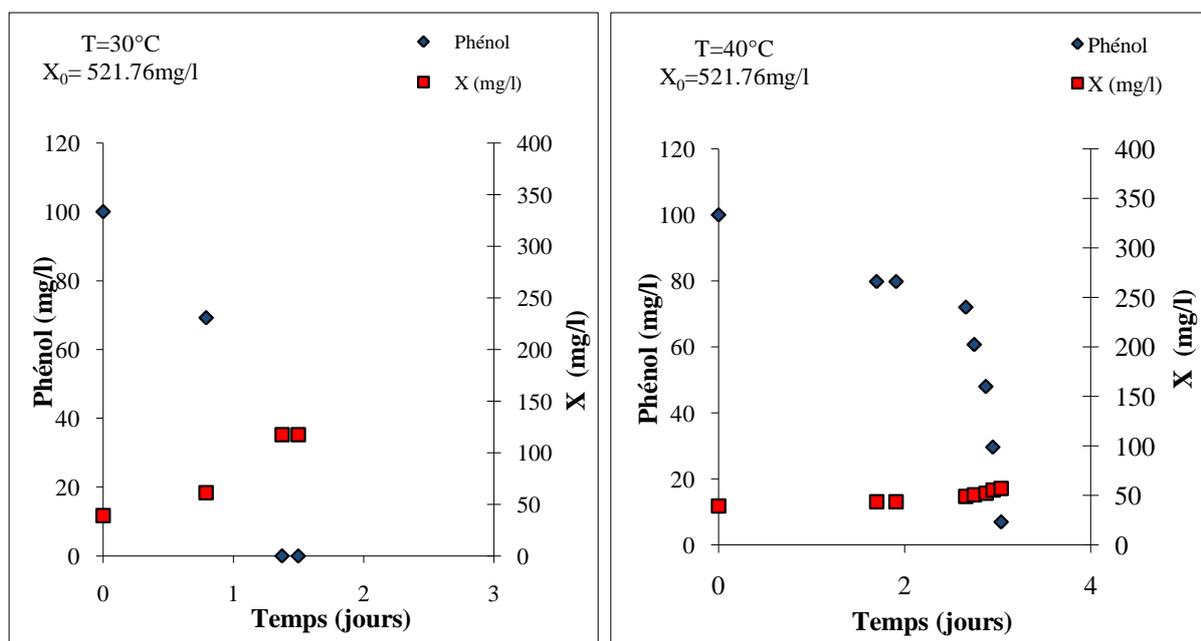


Figure III-4 : Les essais du plan factoriel 2²

A partir de la représentation graphique des essais, on peut lire directement la réponse (Temps total de dégradation), ensuite on rajoute à la matrice d'expérience une colonne représentant la valeur de la réponse de chaque essai et une ligne qui donne l'effet de chaque facteur.

Tableau III-3 : Plan factoriel complet 2²

N° d'essai	Les facteurs		Réponse
	X ₁	X ₂	Y (jours)
1	-1	-1	8
2	+1	-1	10
3	-1	+1	1,5
4	+1	+1	3

Effet	0,875	-3,375	Moyenne = 5,625
-------	-------	--------	-----------------

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

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

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 \dots \dots \dots (III-1)$$

Détermination des coefficients du modèle :

Les coefficients du modèle sont obtenus à l'aide d'une regression multiple exécutée sur le logiciel d'analyse statistique Statgraphics XV.

Tableau III-4 : Les coefficients de la régression

Coefficient	Valeur
La constante	5,625
A:X1	0,875
B:X2	-3,375

D'où le modèle proposé peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y = 5,625 + 0,875*X_1 - 3,375*X_2 \dots \dots \dots (III-2)$$

A partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point experimental est calculée et présentée sur la Figure III-5 pour une première vérification de l'adéquation du modèle.

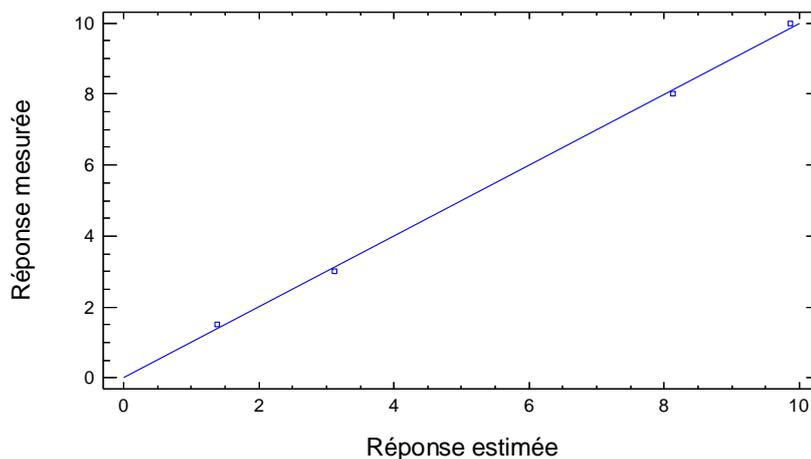


Figure III-5 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que R^2 ajusté étant égale à **99,8716 %** et **99,6149%**, respectivement, nous pouvons déduire que le modèle mathématique est donc satisfaisant et peut être accepté.

Statistique de la régression du modèle :

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

- Analyse du coefficient de détermination.
- 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 signification α égal à 5% :

$$t_{critique} = t(\alpha/2, N-p) \Rightarrow t_{critique} = 6,314.$$

N : nombre des essais réalisés

P : nombre des coefficients du modèle.

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau

Tableau III-5 : Tableau d'analyse des coefficients.

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>	<i>Ecart-type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>t_{crit}</i>
Constante	5,625	0,125	45,0	6,314
X ₁	0,875	0,125	7,0	
X ₂	-3,375	0,125	-27,0	

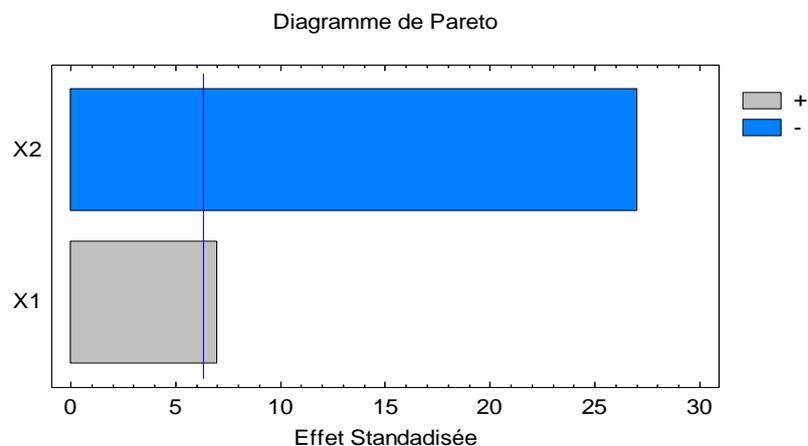


Figure III-6 : Diagramme de Pareto du modèle proposé

Les résultats obtenus dans le tableau III-5 sont présentés graphiquement par le diagramme de Pareto [82], [83], [84], indiquant que les deux facteurs sont significatifs. Cela signifie que la taille de l'inoculum et la température influent sur la réponse.

Afin de comparer les impacts des facteurs sur la réponse, il suffit de comparer entre elles les pentes de chacun des segments de droite dont les extrémités correspondent aux effets moyens calculés au niveaux -1 et +1. Plus la pente de la droite caractérisant l'effet est grande, plus le poids du facteur est important.

La durée totale de dégradation du phénol diminue de 3,375 points et augmente de 0,875 points quand on passe du centre de domaine à la moyenne des réponses des niveaux + de l'inoculum et la température respectivement.

L'effet moyen de l'inoculum est de **-3.375** c'est la valeur la plus élevée, donc c'est le facteur le plus influent [33]. La réponse diminue rapidement avec la taille de l'inoculum au centre du domaine de la température, cette diminution est indiquée par le signe (-) de X_2 .

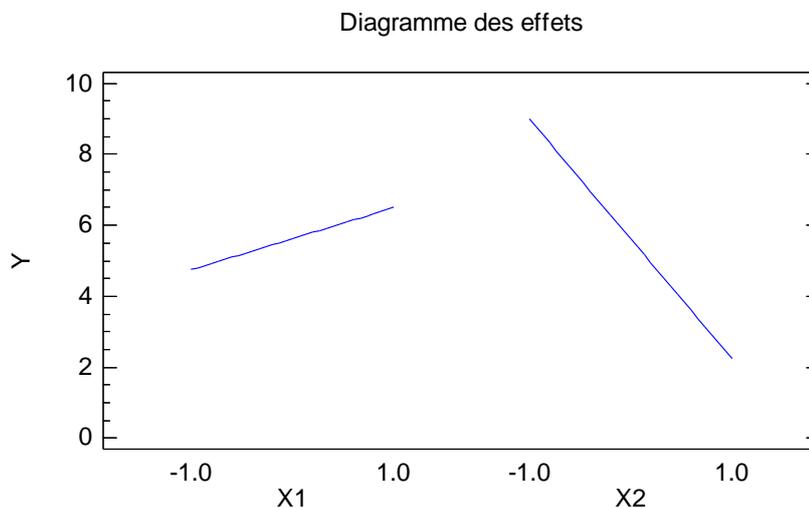


Figure III-7 : Profil des effets moyens pour les deux facteurs étudiés

- **Analyse de la variance :**

L'adéquation est le degré d'approximation des résultats expérimentaux et ceux des modèles. En mathématique statistique on utilise le critère de Fisher pour vérifier l'adéquation du modèle qui consiste principalement à comparer deux dispersions : dispersion d'adéquation résiduel, et dispersion expérimentale.

Etant donné que la valeur de la statistique F_{obs} est supérieure à $F_{critique}$, le modèle proposé est donc adéquat.

Tableau III-6 : Tableau d'analyse de régression.

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F_{obs}	F_{crit}
Liaison	48,625	2	24,3125	389,00	200
Résidus	0,0625	1	0,0625		
Total	48,6875	3			

$$F_{critique} = F_{(0,05;2;1)}$$

Optimisation :

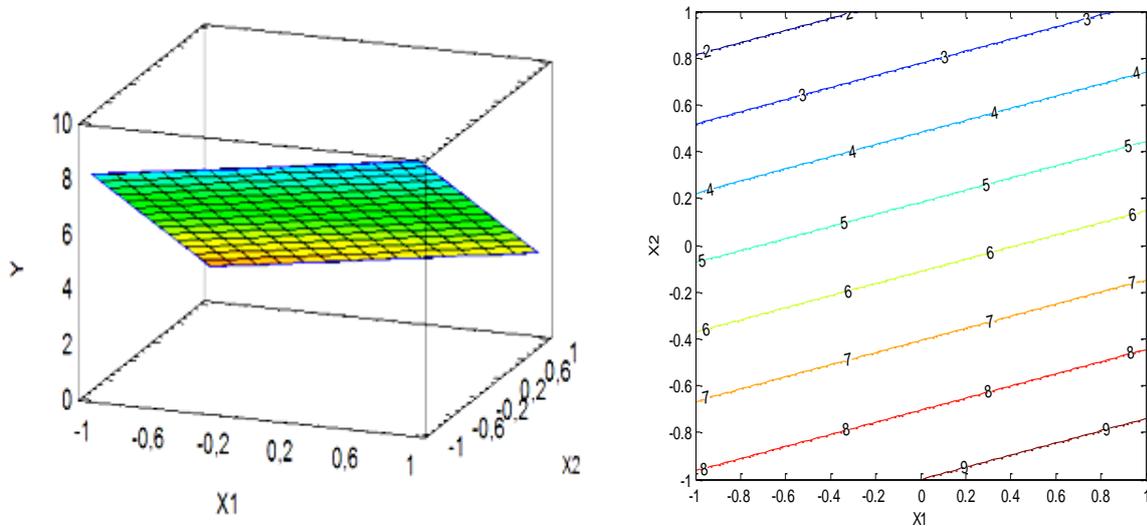


Figure III-8 : Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X_1 et X_2
 Gauche : représentation en surface
 Droite : représentation en isoréponse

La Figure III-8 présente la surface de régression dans un espace à trois dimensions, ainsi que les courbes iso- réponses qui constituent une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal.

La recherche de l'optimum se fait par la méthode de la plus grande pente [85] :

La dérivée partielle de la réponse par rapport à chaque facteur est donnée comme suit :

$$\frac{\partial y}{\partial X_1} = 0,875$$

$$\frac{\partial y}{\partial X_2} = -3,375$$

Une pente positive, veut dire qu'il faut augmenter la valeur de X_i pour avoir une réponse plus élevée contrairement à une pente négative où il faut diminuer la valeur de X_i pour élever la valeur de la réponse.

Dans notre cas, on souhaite avoir un temps minimal de dégradation, donc il faut diminuer la valeur de X_1 et augmenter la valeur de X_2 mais en gardant le rapport :

$$\frac{\frac{\partial y}{\partial X_1}}{\frac{\partial y}{\partial X_2}} = -0,259$$

Si on prend un pas de progression de X_2 égal à 0,25 le pas de progression de X_1 sera -0,0647

Le tableau donne les valeurs de la réponse en respectant les pas de progression de chaque facteur.

Tableau III-7 : Optimisation de la réponse

X_1	X_2	Y
1	-1	9,875
0,9353	-0,75	8,9746375
0,8706	-0,5	8,074275
0,8059	-0,25	7,1739125
0,7412	0	6,27355
0,6765	0,25	5,3731875
0,6118	0,75	3,629075
0,5471	1	2,7287125

$$\Delta X_1 = -0,0647$$

$$\Delta X_2 = 0,25$$

Le tableau III-7 montre une diminution de la réponse suivant une diminution et une augmentation progressive des variables X_1 et X_2 respectivement.

L'optimum de la réponse se trouve au niveau bas de X_1 et au niveau haut de X_2 donnant une valeur de 1,5 jour estimé à partir du modèle.

La synthèse des résultats obtenus dans cette partie, montre que la taille de l'inoculum présente un effet important sur la réponse par rapport à la température. Un temps de dégradation minime est obtenu à une température de 30°C et avec une taille importante des bactéries.

III-2 ADSORPTION EN BATCH :

L'adsorption d'un composé sur un solide est généralement caractérisée par une isotherme d'équilibre d'adsorption qui permet d'évaluer l'affinité du composé pour le matériau ainsi que la capacité d'adsorption de ce dernier.

Isotherme d'équilibre d'adsorption :

Pour déterminer les isothermes d'adsorption du phénol, des masses identiques du charbon actif (1g) ont été introduites dans des flacons de 250ml. Ces flacons ont ensuite été remplis de 100ml d'une solution de phénol à différentes concentrations, variant de 20mg/l à 600mg/l.

Les flacons fermés ont été placés sur une table d'agitation à 120 tours par minute pendant 3 heures, à une température de 25°C. Auparavant, il a été vérifié que le temps de 3 heures correspond à une durée suffisante pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans cette première partie de ce chapitre, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues à partir de la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ (Figure III-9).

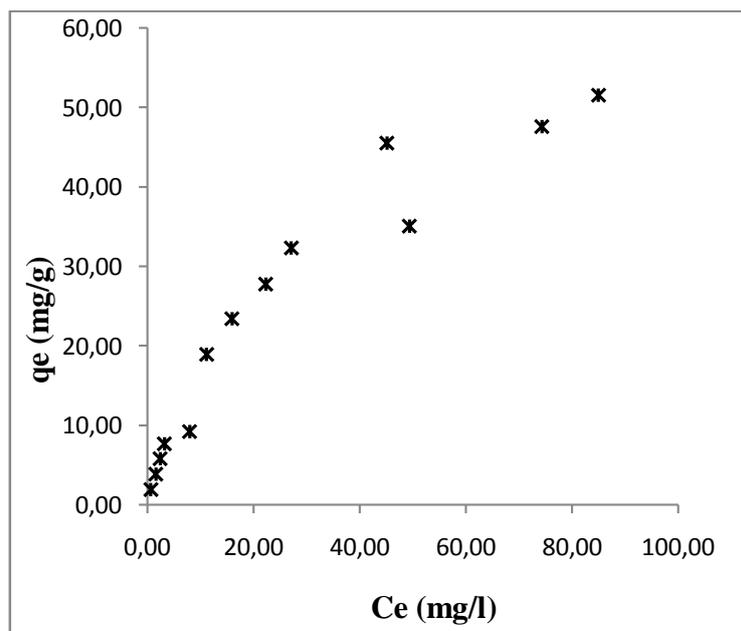


Figure III-9 : Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif en grain

L'exploitation de la formule $q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich et Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle.

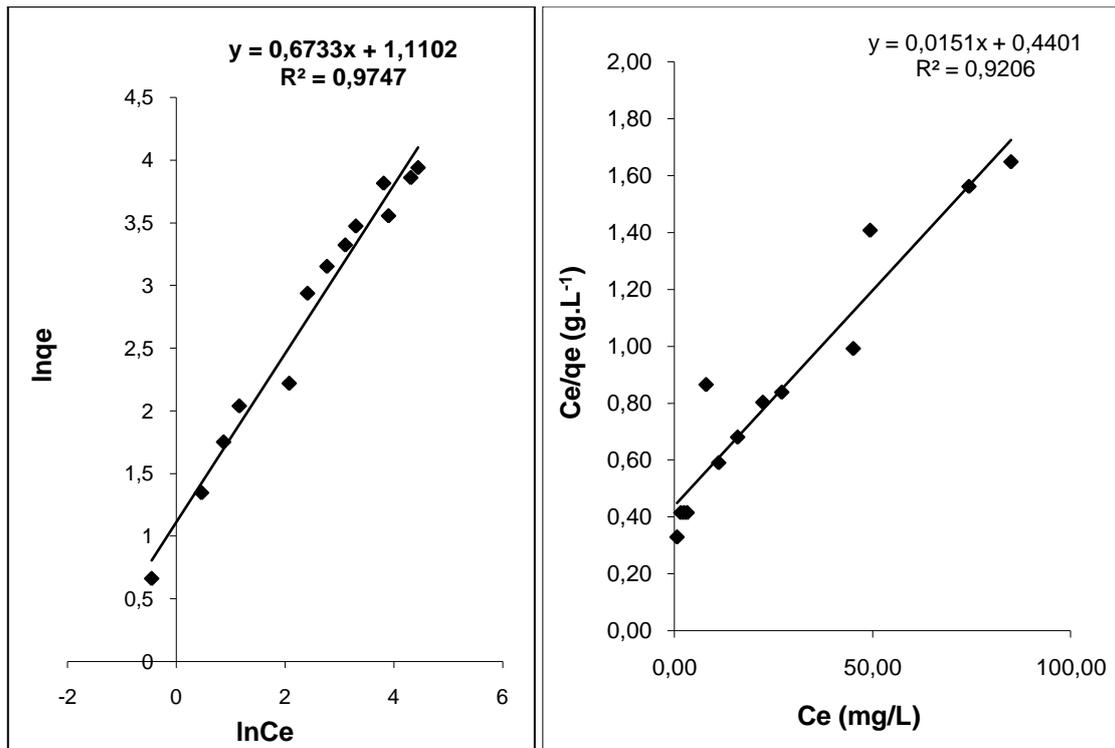


Figure III-10 : Présentation des isothermes de Freundlich et Langmuir

Tableau III-8 : Paramètres de Langmuir et Freundlich de l'adsorption du phénol sur CAG

Modèle	Paramètres	Valeurs des paramètres
Freundlich	K_F	3,03
	n	1,48
	R^2	0,97
Langmuir	q_m (mg/g)	66,22
	b (l/mg)	0,034
	R^2	0,90

D'après les valeurs reportées sur le tableau III-8 concernant les facteurs de corrélation, nous pouvons conclure que l'adsorption du phénol par le charbon actif en grains utilisé suit l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

Les paramètres K_F et n sont déterminés graphiquement en exprimant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$. La pente de la droite est la constante $1/n$ et l'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

La valeur de n est égale à 1,48 indique une adsorption favorable du phénol sur le charbon actif utilisé [32], [86].

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 retenue est importante [22]. Dans notre cas, la valeur obtenue est de 3,03 ce qui indique que ce type d'adsorbant présente une affinité moyenne vis-à-vis de phénol.

La forme la plus généralisée de l'isotherme de Langmuir pour des intervalles de concentrations plus étendus est donnée par une représentation graphique de $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$

L'application du modèle de Langmuir, donne une quantité maximale adsorbée q_{max} de 66.22 mg/g.

L'équation de Langmuir définit un paramètre adimensionnel dit « facteur de séparation » par : $R_L = 1/(1+bC_0)$

Le calcul de ce dernier donne des valeurs comprises entre « 0 » et « 1 », indiquant une adsorption favorable du phénol [21].

Etude de l'adsorption du phénol par application du plan d'expérience :

Les essais du plan d'expérience ont été réalisés dans des erlenmeyers de 1,5l, contenant 1l d'une solution du phénol à une concentration C_0 et une masse du charbon actif en grains. La température était réglée selon l'expérience désirée.

Les paramètres à étudier ainsi que leurs domaines d'étude pour la construction d'un plan factoriel complet à deux niveaux sont cités ci-dessous :

Tableau III-9 : les niveaux de variations des variables d'entrées :

Paramètre	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
La masse du charbon (X_1) (g)	10	30
La concentration en phénol C_0 (X_2) (mg/l)	100	300
La Température (X_3) (°C)	30	40

En présence de 3 facteurs, le nombre des essais à réaliser est égale à $2^3 = 8$. L'application d'un modèle avec interaction donne 8 paramètres à déterminer. Donc nous sommes en présence d'un plan saturé, ce qui nécessite la réalisation des essais supplémentaires au centre du domaine qui permettra de faire les analyses statistiques.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La réponse choisie dans cette partie est la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e). Le tableau III-10 regroupe l'ensemble des essais à réaliser ainsi que leurs réponses trouvées expérimentalement.

Tableau III-10 : Les résultats des essais du plan factoriel

N° de l'essai	Les facteurs			La réponse
	X_1	X_2	X_3	q_e (mg/g)
1	-1	-1	-1	9,89
2	+1	-1	-1	3,31
3	-1	+1	-1	28,01
4	+1	+1	-1	9,94
5	-1	-1	+1	9,44
6	+1	-1	+1	3,17
7	-1	+1	+1	29,27
8	+1	+1	+1	9,94
9	0	0	0	9,90
10	0	0	0	9,91

Niveau (-1)	10g	100mg.L ⁻¹	30°C
Niveau (+1)	30g	300mg.L ⁻¹	40°C

Modèle sans interaction :

Le premier modèle test de la réponse est un cas de fonction linéaire simple défini comme suit :

$$Y = a_0 + a_1 * X_1 + a_2 * X_2 + a_3 * X_3 \dots\dots\dots(III-3)$$

Les coefficients du modèle sont obtenus par l'application de la forme de régression sur le logiciel d'analyse statistique Statgraphics XV.

L'estimation de chaque point expérimental est calculée par l'équation III-3 et présentée sur la Figure III-11 afin de réaliser une première vérification de l'adéquation du modèle.

$$Y = 12,278 - 6,28125 * X_1 + 6,41875 * X_2 + 0,08375 * X_3 \dots\dots\dots(III-4)$$

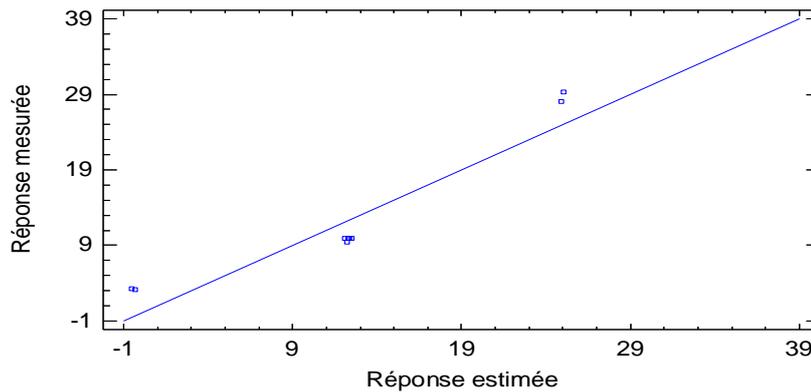


Figure III-11 : Dispersion des résultats de mesure par rapport au modèle établi

Nous remarquons une distribution non cohérente autour de la droite de régression. Ceci est traduit par un coefficient de détermination « $R^2 = 87,7284\%$ » et un coefficient de détermination ajusté « $R^2 \text{ ajusté} = 81,5926 \%$ » loin de l'unité. Ce résultat confirme l'inadéquation du modèle proposé.

Ce résultat nous a amené à une deuxième fonction test linéaire avec interaction.

Modèle avec interaction :

L'équation mathématique qui décrit la réponse en fonction des facteurs d'entrée d'ordre 1 avec interaction, s'écrit sous la forme :

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \dots\dots\dots \text{(III-5)}$$

A partir des résultats expérimentaux, et des modes de calcul des effets et des interactions déjà évoqués dans l'étude bibliographique, nous pouvons donner l'expression du modèle sous forme numérique suivante :

$$Y = 12,278 - 6,28125 * X_1 + 6,41875 * X_2 + 0,08375 * X_3 - 3,06875 * X_1 * X_2 - 0,11875 * X_1 * X_3 + 0,23125 * X_2 * X_3 - 0,19625 * X_1 * X_2 * X_3 \dots\dots\dots \text{(III-6)}$$

Vérification de l'adéquation du modèle mathématique :

Il s'agit de vérifier si le modèle estimé explique correctement les variations de la réponse observée.

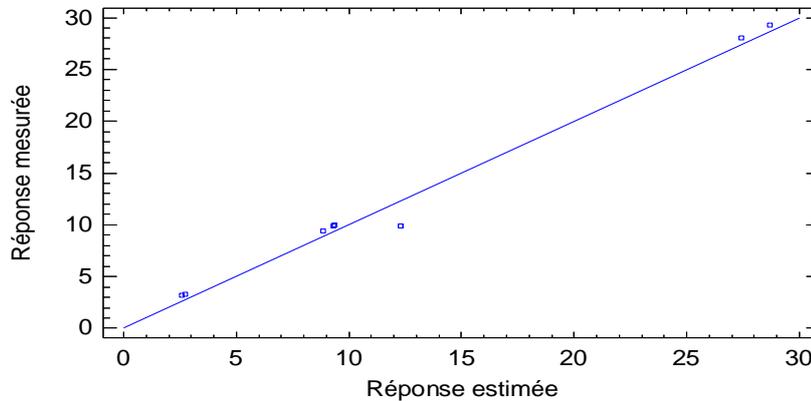


Figure III-12 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

Une première évaluation du modèle est faite au moyen des coefficients de détermination R^2 et R^2 ajusté :

$$R^2 = \mathbf{98,0861\%}$$

$$R^2 \text{ ajusté} = \mathbf{91,3874\%}$$

Les valeurs élevées de ces deux coefficients assurent une très bonne qualité descriptive du modèle. L'étape suivante est alors l'analyse des coefficients du modèle.

- **La significativité des coefficients du modèle :**

Pour effectuer l'évaluation statistique de la significativité des coefficients, on utilise le test de Student.

Si : $t_i > t_c$, alors le coefficient est significatif, sinon il est rejeté du modèle.

La valeur tabulée (critique) du coefficient de Student retenue de la table de Student avec un degré de liberté : d.d.l. = 2 et un seuil de confiance de 95% est de 2,920.

Le tableau suivant regroupe les valeurs calculées du coefficient de Student pour le modèle obtenu.

Tableau III-11 : Analyse des coefficients du modèle

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>	<i>Ecart-type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>t_{crit}</i>
Constante	12,278	0,838984	14,6344	2,92
X ₁	-6,28125	0,938012	-6,69634	
X ₂	6,41875	0,938012	6,84293	
X ₃	0,08375	0,938012	0,0892845	
X ₁ *X ₂	-3,06875	0,938012	-3,27155	
X ₁ *X ₃	-0,11875	0,938012	-0,126597	
X ₂ *X ₃	0,23125	0,938012	0,246532	
X ₁ *X ₂ *X ₃	-0,19625	0,938012	-0,209219	

Les résultats du tableau III-11 sont présentés par le diagramme du Pareto (Figure III-13) qui montre l'influence de chacun des 3 facteurs analysés. Le plus influent est le facteur B (la concentration de phénol) suivi par A (la masse du charbon). Le facteur C (la température) n'a aucune influence sur la réponse. Donc l'analyse continue sans tenir compte de ce facteur.

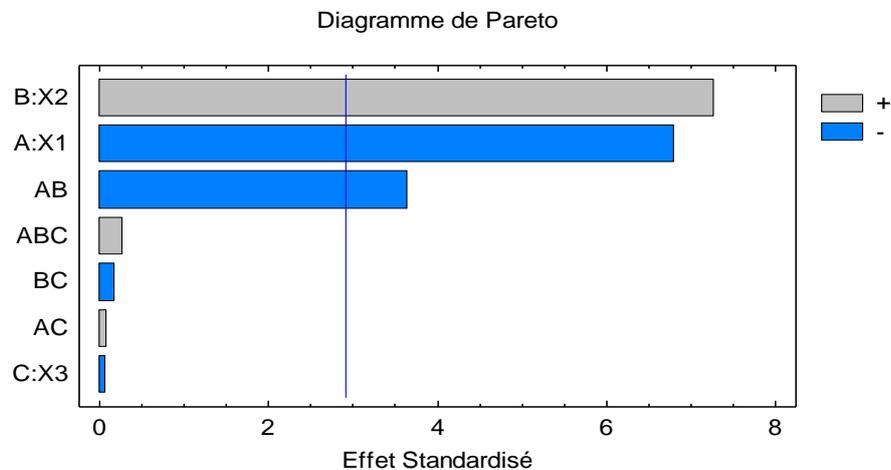


Figure III-13 : Diagramme de Pareto

- Tracé des effets moyens des facteurs :

Pour interpréter les résultats suggérés par ce type de graphique, il suffit de comparer entre elles les pentes de chacun des segments des droites dont les extrémités correspondent aux effets moyens calculés aux niveaux -1 et +1. Plus la pente de la droite caractérisant l'effet est grande, plus le poids du facteur est important. Le tracé des effets moyens fait ressortir immédiatement les facteurs importants : le facteur « masse du charbon » ainsi que le facteur « concentration de phénol » ont un grand effet sur la réponse (négatif quand la masse

augmente et positif quand la concentration augmente). Par contre le troisième facteur (température » apparaît comme un facteur ayant un effet négligeable sur la réponse.

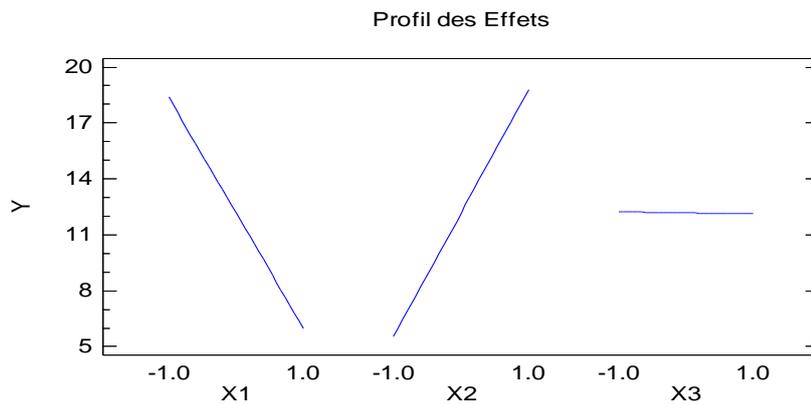


Figure III-14 : Graphe des effets moyens pour les trois facteurs

- Tracé des interactions entre les effets des facteurs :

Comme pour les effets, nous pouvons représenter les interactions sur un graphe afin de faciliter l'interprétation des résultats du plan d'expérience.

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 parallèles.

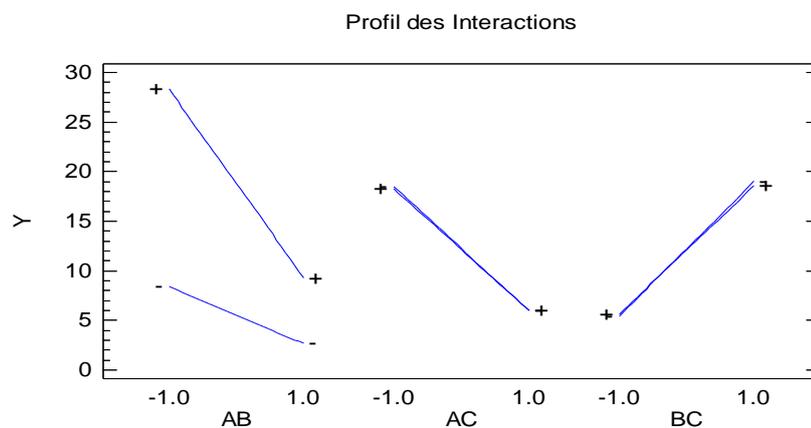


Figure III-15 : Profil des interactions de premier ordre entre les trois facteurs

A l'observation des graphes on note qu'il y a une interaction entre la masse du charbon et la concentration de phénol.

L'interaction entre ces deux facteurs est de -3,068, signifie que l'effet de la masse est très élevé quand la concentration de phénol est élevée.

L'interaction entre la masse du charbon et la température ainsi que l'interaction entre la concentration de phénol et la température sont négligeables. La superposition des droites indique que l'effet de la température n'est pas significatif.

Puisque le nombre de facteurs est maintenant 2, donc il faut refaire le test pour vérifier si l'influence de chacun de ces facteurs sur la réponse reste la même.

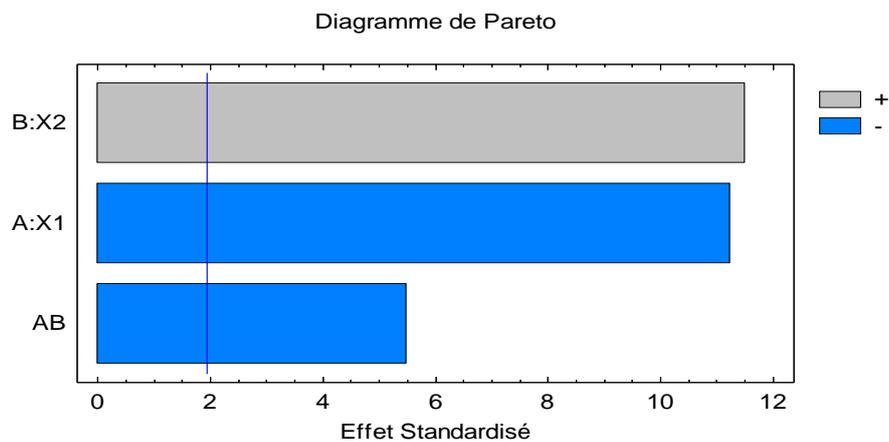


Figure III-16 : Diagramme de Pareto pour le modèle ajusté

Le diagramme de Pareto (Figure III-16) nous montre que les deux facteurs restent influents pour l'étude.

L'équation de la réponse sera donc exprimée uniquement en fonction de la masse du charbon X_1 et la concentration du phénol X_2 :

$$Y = 12,278 - 6,28 \cdot X_1 + 6,42 \cdot X_2 - 3,07 \cdot X_1 \cdot X_2 \dots\dots\dots (III.7)$$

Analyse de la variance :

Dans la démarche de validation du modèle modifié, l'analyse statistique des résultats va alors se baser sur le tableau ANOVA suivant :

Tableau III-12 : Analyse de la Variance

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F_{obs}	$F_{0,05,3,6}$
Liaison	720,43	3	240,14	96,21	4,76
Résidus	14,98	6	2,49		
Total	735,41	9			

$F_{critique} = F_{(0,05 ; 3 ; 6)} = 4,76$

Comme $F_{obs} > F_{crit}$, il est possible de rejeter l'hypothèse selon laquelle le modèle ne permet pas de décrire la variation des essais. Par conséquent, le modèle est validé.

Optimisation :

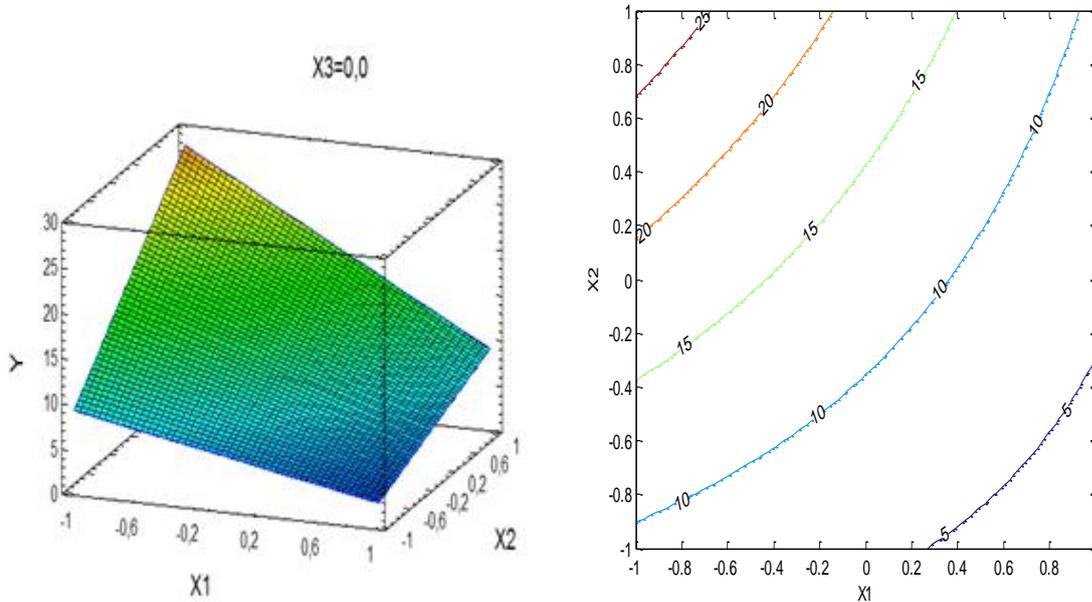


Figure III-17 : Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X_1 et X_2

Gauche : représentation en surface

Droite : représentation en isoréponse

Avant de déterminer l'optimum de la réponse, une représentation spatiale de la réponse ainsi que les courbes d'isoréponse sont données sur la Figure III-17

La recherche de l'optimum se fait par la méthode de la plus grande pente :

La dérivée partielle de la réponse par rapport à chaque facteur est donnée comme suit :

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -6,28 - 3,07 * X_2$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 6,42 - 3,07 * X_1$$

Au niveau bas de chaque facteur ($X_1=-1$ et $X_2=-1$) :

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -3,21$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 9,49$$

\Rightarrow Il faut diminuer X_1 et augmenter X_2 pour maximiser la réponse

Etant donné que la variable X_1 se trouve au niveau bas, donc on garde les signes -1 dans la colonne de X_1 et on augmente la valeur de X_2 avec un pas de progression égal à 0,25.

Le tableau donne les valeurs de la réponse en respectant le niveau de X_1 et le pas de progression de X_2 .

Tableau III-13 : Optimisation de la réponse après fixation de X_1

X_1 (fixée à -1)	X_2	Y
-1	-1	9,068
-1	-0,75	11,4405
-1	-0,5	13,813
-1	-0,25	16,1855
-1	0	18,558
-1	0,25	20,9305
-1	0,75	25,6755
-1	1	28,048

$$\Delta X_2 = 0,25$$

L'optimum de la réponse se trouve au niveau bas de X_1 et au niveau haut de X_2 à une capacité maximale d'adsorption de 28,04mg/g.

Au niveau haut de chaque facteur ($X_1=+1$ et $X_2=+1$)

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -9,35$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 3,35$$

\Rightarrow Il faut diminuer X_1 et augmenter X_2 pour maximiser la réponse

La variable X_2 est à son niveau (+1), donc on garde les signes (+1) dans la colonne de X_2 et on fait diminuer X_1 avec un pas de progression de 0,25.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III-14 .

Tableau III-14 : Optimisation de la réponse après fixation de X_2

X_1	X_2 (fixée à +1)	Y
1	1	9,348
0,75	1	11,6855
0,5	1	14,023
0,25	1	16,3605
0	1	18,698
-0,25	1	21,0355
-0,75	1	25,7105
-1	1	28,048

$$\Delta X_1 = 0,25$$

L'optimum de la réponse se trouve au niveau bas de X_1 et au niveau haut de X_2 à une capacité maximale d'adsorption de 28,04mg/g.

En conclusion, les conditions recherchées pour maximiser la capacité d'adsorption sont :

- La masse de charbon actif : 10g (A = -1)
- La concentration de phénol : 300mg/l (B = +1)
- La température (C) sans importance entre 30°C et 40°C donc par mesure d'économie on prend 30°C.

Afin de visualiser l'effet de la température sur l'adsorption de phénol sur charbon actif, des essais supplémentaires ont été réalisés, en mettant en contact une masse de 10g de charbon actif avec un volume de 1l d'une solution de phénol à une concentration de 100mg/l.

La Figure III-18 présente l'évolution de la concentration résiduelle de phénol en phase liquide aux températures étudiées.

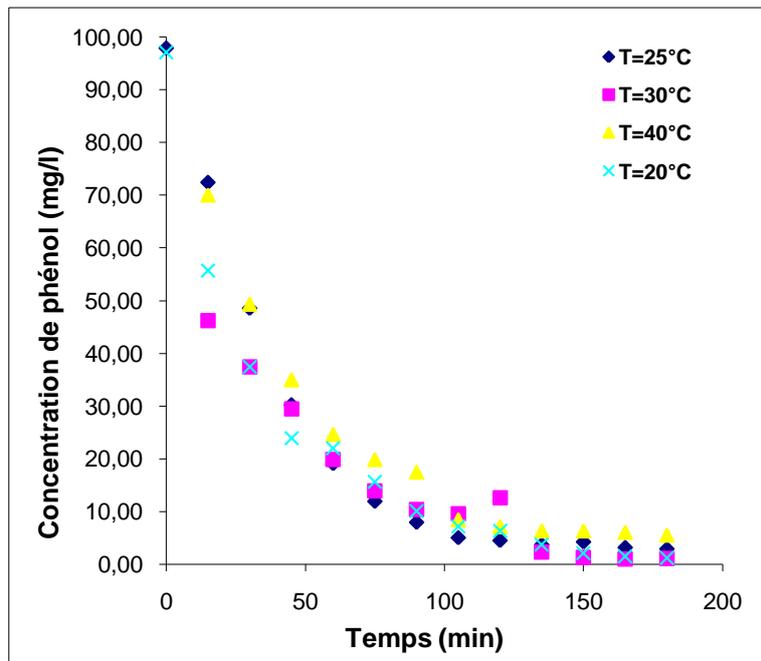


Figure III-18 : Influence de la température sur l'adsorption du phénol

Comme le montre la Figure III-18, la température a un effet négligeable sur l'adsorption. Ce même résultat a été constaté par El Hannafi et al. [87] dans l'étude de l'adsorption du phénol par le charbon actif préparé à partir de noyaux de pêche. Nous notons toutefois qu'en présence des bactéries lors de l'étude de la biosorption, ce facteur peut présenter un effet considérable sur le phénomène étudié.

III-3 ADSORPTION ET BIOSORPTION DE PHENOL EN SYSTEME CONTINU:

Les procédés d'adsorption et de la biosorption ont été mis en œuvre à lit fixe continu fonctionnant en écoulement descendant, ensuite en écoulement ascendant.

III-3-1 LES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU PHENOL EN SYSTEME CONTINU :

Dans cette partie, nous avons appliqué les isothermes de Freundlich et de Langmuir sur les résultats obtenus en système continu en écoulement descendant.

La concentration et la quantité du phénol adsorbé à l'équilibre sont déterminées à partir des relations simples applicables à la courbe de percée.

Les expériences sont menées à l'aide d'une colonne en verre remplie avec du charbon actif à une hauteur de 4,5cm. L'alimentation de la colonne s'effectue à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 5ml/mn.

Pour les différentes concentrations d'influent $C_0 = 300, 500, 700, 1000\text{mg/l}$, la variation de la concentration de sortie en fonction du temps est présentée sur la Figure III-19.

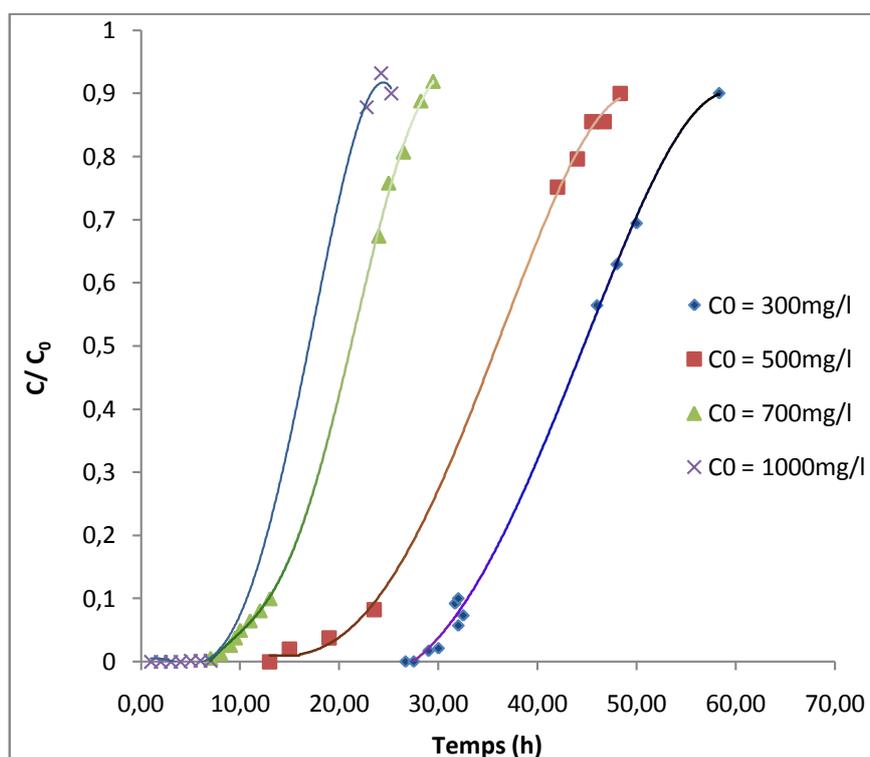


Figure III-19 : Courbe de percée à différentes concentrations

A partir de ces résultats, plusieurs grandeurs peuvent être déduites par des simples calculs tel que :

$$V_s = Q \cdot t_s$$

Avec :

V_s : Volume de saturation correspond au temps de saturation, (l)

t_s : Temps de saturation (mn)

Q : Débit d'alimentation (ml/mn)

La surface au-dessous de la courbe de percée, peut être obtenue en intégrant la concentration adsorbée C_{ads} en fonction du temps. La quantité totale du phénol adsorbée (q_{tot}) dans la colonne pour une concentration et un débit donnés, est calculée à partir de la relation suivante :

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_0^{t_s} C_{ads} dt \dots\dots\dots(III-8)$$

$$C_{ads} = C_0 - C$$

Avec :

C_0 : La concentration d'alimentation (mg/l)

C : La concentration instantanée à la sortie de la colonne (mg/l)

On peut également déterminer la quantité totale du phénol introduite dans la colonne par la relation suivante :

$$m_{tot} = C_0 \cdot Q \cdot t_s \dots\dots\dots(III-9)$$

L'équation III-10 exprime la quantité du phénol adsorbée à l'équilibre (q_{eq}) :

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{X} \dots\dots\dots(III-10)$$

X : La masse d'adsorbant présente dans la colonne (g).

Donc, la concentration du phénol non adsorbée à l'équilibre est donnée par :

$$C_{eq} = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_s} \dots\dots\dots(III-11)$$

Le tableau suivant récapitule les valeurs de chaque grandeur:

Tableau III-15 : Récapitulatif des caractéristiques de la courbe de percée

C_0 (mg/l)	300	500	700	1000
t_{tot} (mn)	3520	2940	1740	1420
V_s (l)	17,6	14,7	8,7	7,1
q_{tot} (mg)	3495	4105	3998	4297
m_{tot} (mg)	5280	7350	6090	7100
q_{eq} (mg/g)	116,50	136,83	133,27	143,23
C_{eq} (mg/l)	101,42	220,75	240,46	394,79

La représentation graphique de ces résultats par l'application des modèles de Freundlich et Langmuir est la suivante :

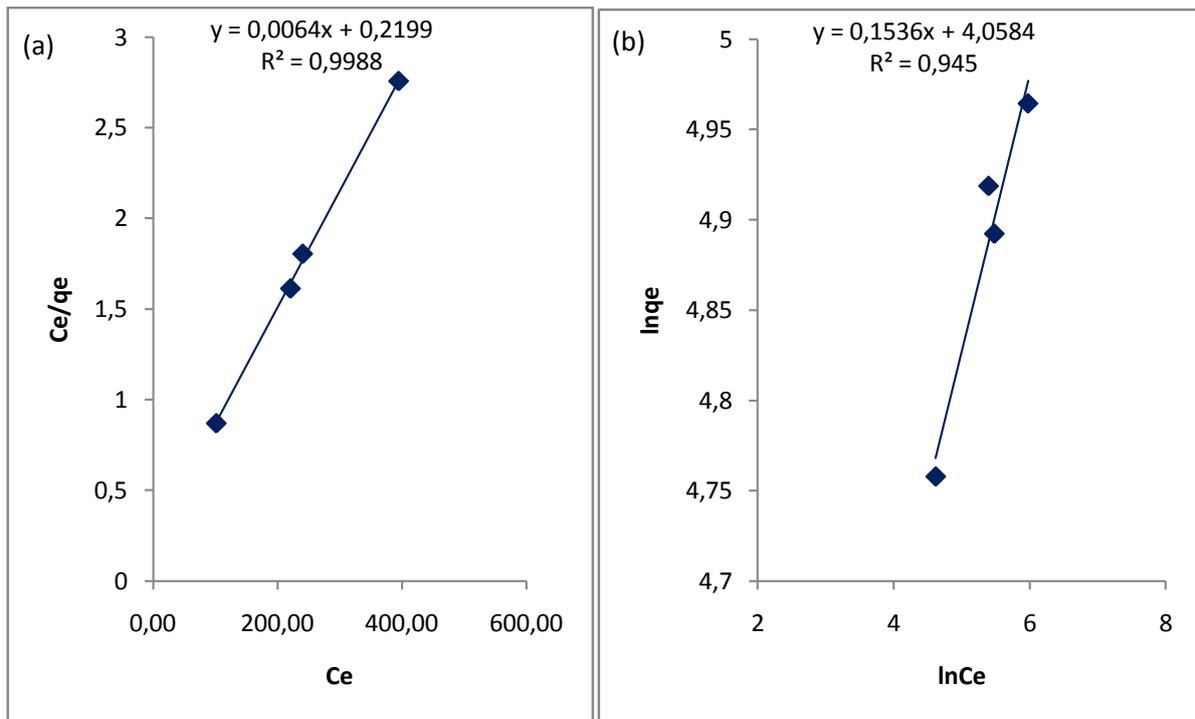


Figure III-20 : Linéarisation de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en continu

La Figure III-20 représente l'ajustement des isothermes de Freundlich et Langmuir en dynamique de l'adsorption. Le coefficient de détermination R^2 exprime l'adéquation entre les points expérimentaux et le modèle.

Les paramètres K_F et n de l'isotherme de Freundlich sont déterminés graphiquement en exprimant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$. La pente de la droite est la constante $1/n$ et l'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

Pour l'isotherme de Langmuir, le tracé de la courbe C_e/q_e en fonction de C_e , donne une droite dont la pente est $1/q_{\max}$ et l'ordonnée à l'origine $1/b \cdot q_{\max}$.

La capacité maximale d'adsorption par application de l'isotherme de Langmuir est de 166,67mg/g, cette valeur est très élevée par rapport à celle trouvée en batch (66,22 mg/g). Cette différence est due au mode de traitement, c'est-à-dire le mode continu et le batch. En système continu le gradient de concentration est croissant à l'interface de la zone d'adsorption, alors qu'en système batch la concentration diminue avec le temps [88].

Dans l'isotherme de Freundlich, K_F et n sont des indicateurs de la capacité d'adsorption et de l'intensité d'adsorption respectivement. Une plus grande valeur de K_F indique une capacité élevée d'adsorption du phénol [89].

$1/n$ indique l'intensité d'adsorption ou l'hétérogénéité de la surface d'adsorption, plus la valeur de $1/n$ est proche de zéro plus la surface est hétérogène. En général, la valeur de n comprise entre 1 et 10 indique une adsorption favorable.

Dans notre cas, les valeurs de K_F et n sont 57,85 et 6,53 respectivement. Ces résultats indiquent une adsorption favorable avec une capacité d'adsorption élevée.

III-3-2 LA DYNAMIQUE DE L'ADSORPTION ET DE LA BIOSORPTION EN ECOULEMENT DESCENDANT :

L'objectif de cette étude est de caractériser l'adsorption et la biodégradation du phénol dans un système contenant simultanément la biomasse et la phase adsorbante (CAG).

L'action combinée des micro-organismes fixés sur le charbon actif et de l'adsorption conduit à une élimination importante des composés organiques. Néanmoins, il est possible que ce recouvrement bactérien de la porosité du charbon actif puisse interférer sur le transfert des solutés vers les sites d'adsorption.

Notre approche consiste à examiner, dans un premier temps, ces deux mécanismes séparément. Dans un deuxième temps, les informations obtenues seront comparés à une étude d'optimisation par application du plan d'expérience.

Optimisation de la hauteur du lit :

Afin d'optimiser la hauteur de lit du charbon actif, nous avons réalisé des essais avec des hauteurs différentes avec une solution du phénol de 300mg/l, le débit d'alimentation est de 5ml/mn.

Les courbes de percées obtenues à différentes hauteurs de lit sont montrées sur la Figure III-21.

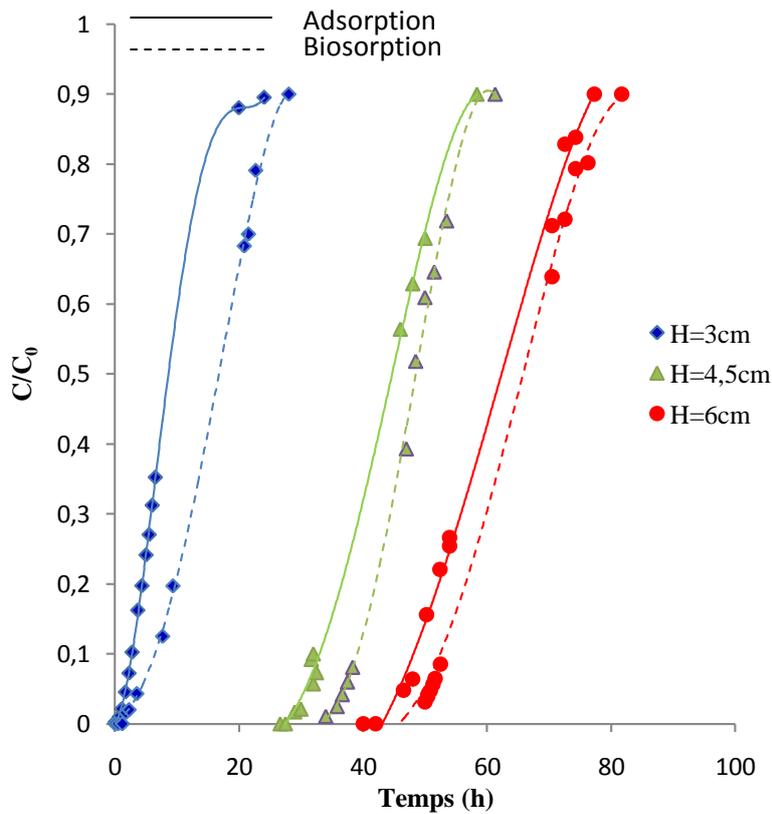


Figure III-21 : Courbe de percée de l'adsorption et de la biosorption à différentes hauteurs

D'après la Figure III-21, nous constatons que l'allure des courbes de percée de l'adsorption correspond correctement à celle des courbes classiques des lits fixes. Il apparaît un déplacement clair et régulier du front d'adsorption le long du lit. Cette observation nous rassure sur la faisabilité de l'utilisation de colonne de faible hauteur (rapport diamètre de la colonne/diamètre de particule > 10 doit être respecté) [90].

De plus, nous notons des écarts entre les courbes de l'adsorption et de la biosorption, ce décalage est dû à la performance du charbon actif biologique. L'activité bactérienne dans le lit a augmenté la durée de vie du charbon.

Nous pouvons remarquer par ailleurs, que l'allure des courbes de la biosorption correspond à la forme d'une courbe de percée. Ce résultat confirme la simultanéité de l'adsorption et de la biodégradation dans le lit avec une vitesse régulière.

A partir de cette figure, une analyse de ces résultats est basée sur la détermination de quelques grandeurs déterminées au point de percée ($C_p = 0,5\text{mg/l}$) :

- La quantité éliminée par le lit au point de percée :

La quantité éliminée par le lit au point de percée (Q_p) est définie comme suit :

$$Q_p = \int_0^{V_p} (C_0 - C)dv \quad \dots\dots\dots (III-12)$$

C_0 : concentration initiale du phénol = 300mg/l

C : concentration instantanée du phénol (mg/l)

V_p : le volume de percée (l)

- Le taux d'amélioration :

Cette caractéristique nous permet de voir la performance de la biosorption par rapport à l'adsorption classique, avec la détermination de la hauteur optimale qui donne un taux d'amélioration le plus élevé.

Cette grandeur est exprimée par la relation suivante :

$$T (\%) = \frac{Q_{PB} - Q_{PA}}{Q_{PA}} \quad \dots\dots\dots (III-14)$$

Q_{PB} : la quantité éliminée au point de percée par la biosorption (mg).

Q_{PA} : la quantité éliminée au point de percée par l'adsorption (mg)

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III-16 avec une représentation graphique de l'évolution de ces grandeurs en fonction de la hauteur sur la Figure III-22.

Tableau III-16 : Récapitulatif des grandeurs calculées

	$C_0 = 300\text{mg/l}, Q = 5\text{ml/mn}$		
La hauteur	3cm	4,5cm	6cm
Qp (Adsorption) (mg)	150	2370	3840
Qp (Biosorption) (mg)	183	3090	4350
Taux d'amélioration (%)	22	30	13

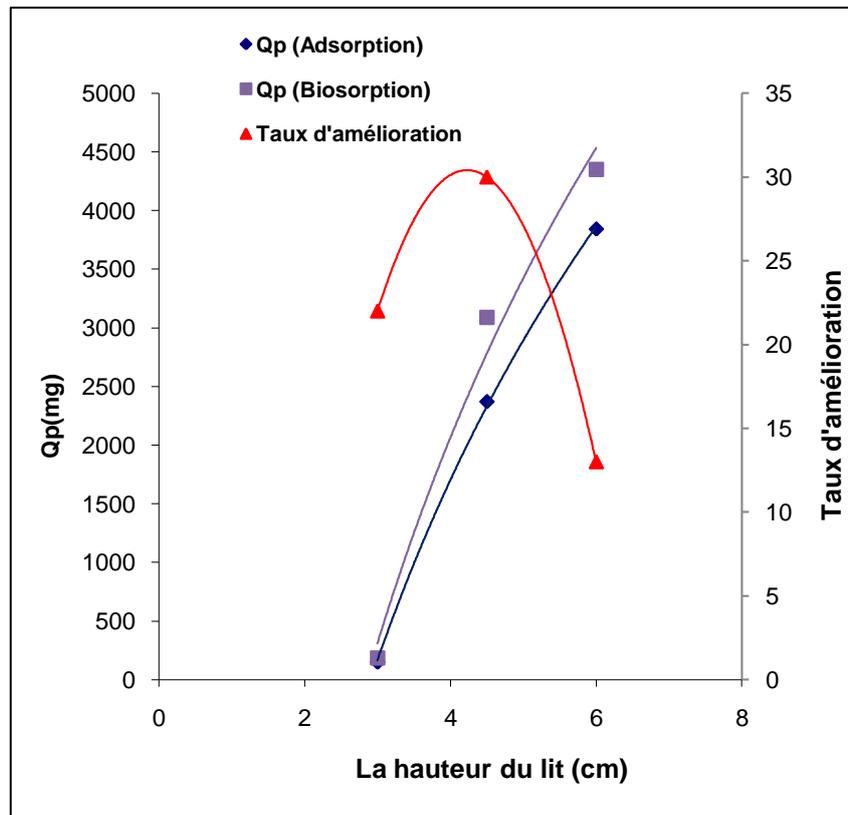


Figure III-22 : Evolution de la quantité éliminée au point de percée et le taux d'amélioration en fonction de la hauteur

La Figure III-22 montre une augmentation de la quantité éliminée par le lit au point de percée avec la hauteur, cette quantité correspond au volume d'eau traitée au point de percée.

Par contre, le taux d'amélioration évolue en cloche, l'optimum se situe pour une valeur de la hauteur proche de 4,5cm.

Au-delà de cette hauteur, le taux d'amélioration diminue, ce résultat peut être expliqué par le fait qu'en augmentant la hauteur du lit, le taux d'oxygène et la quantité de nutriments nécessaires pour la croissance bactérienne diminuent, ce qui empêche une fraction de biomasse de participer au processus de biosorption, et par conséquent le taux d'amélioration diminue.

Le but de notre travail est de chercher les conditions optimales dans lesquelles on signale l'amélioration du traitement en présence des bactéries. Partant de ce principe, la hauteur optimale utilisée pour la suite de notre travail est 4,5cm.

Optimisation de la concentration d'alimentation en phénol:

Dans cette partie on essaye d'optimiser la concentration d'alimentation en phénol. Pour ce faire, des essais d'adsorption et de la biosorption ont été réalisés à une hauteur du lit de 4,5cm et un débit de 5ml/mn. Les courbes de percées obtenues sont présentées sur la Figure III-23

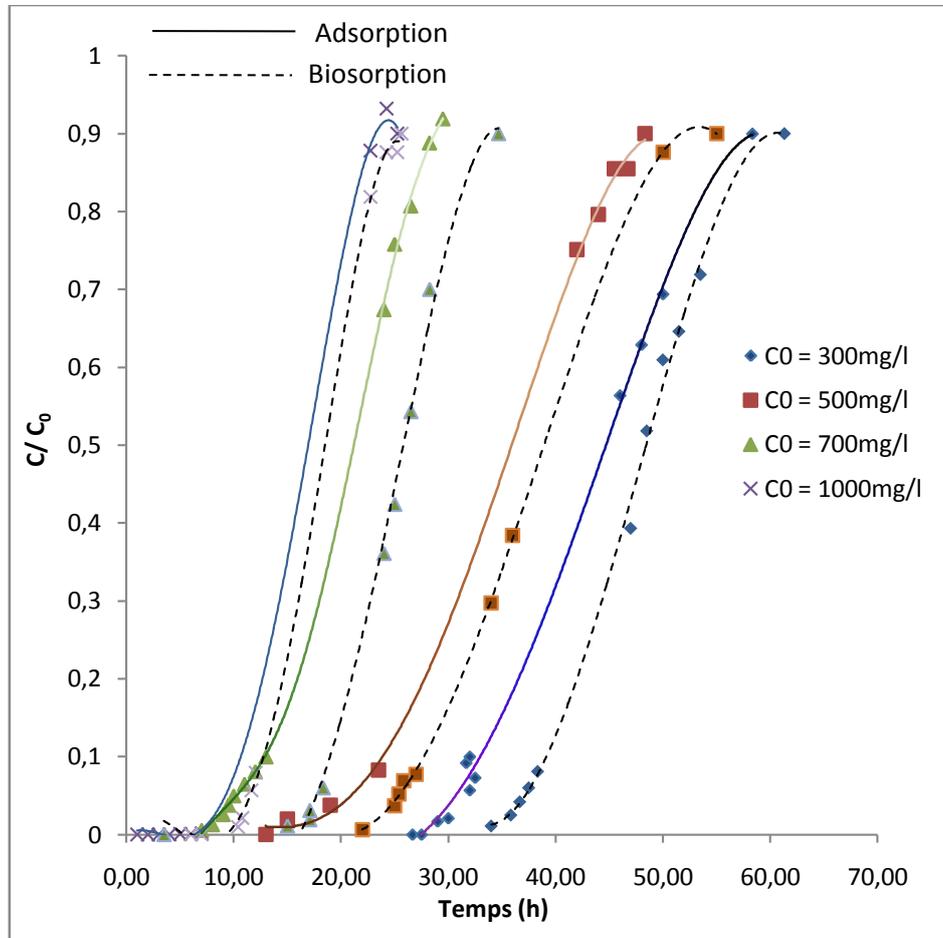


Figure III-23 : Courbe de percée de l'adsorption et de la biosorption à différentes concentrations

Sur la Figure III-23 nous avons tracé les courbes de percée obtenues avec une colonne remplie de charbon actif nonensemencé, et nous les comparons avec celles obtenues sur une colonne de mêmes caractéristiques, garnie avec du charbon actifensemencé.

L'allure des courbes met en évidence la biodégradation du phénol au sein de la colonne. En effet, l'écart existant entre les courbes de percée des filtrations stériles et non stériles correspond vraisemblablement à l'élimination biologique du phénol. Cette synergie entre l'adsorption et la biodégradation permet d'obtenir des performances très intéressantes.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Afin d'optimiser la concentration initiale de phénol, on détermine quelques grandeurs caractérisant les deux filtres tel que : la quantité éliminée par le lit au point de percée pour chaque traitement ainsi que le taux d'amélioration. Le tableau III-17 rassemble les résultats obtenus avec une représentation graphique de ces derniers sur la Figure III-24.

Tableau III-17 : Récapitulatif des grandeurs calculées

	H = 4.5cm, Q = 5ml/mn			
La concentration (mg/l)	300	500	700	1000
Qp (Adsorption) (mg)	2370	1975	1417.5	1400
Qp (Biosorption) (mg)	3090	3425	3325	2920
Taux d'amélioration (%)	30	73	134,56	108,55

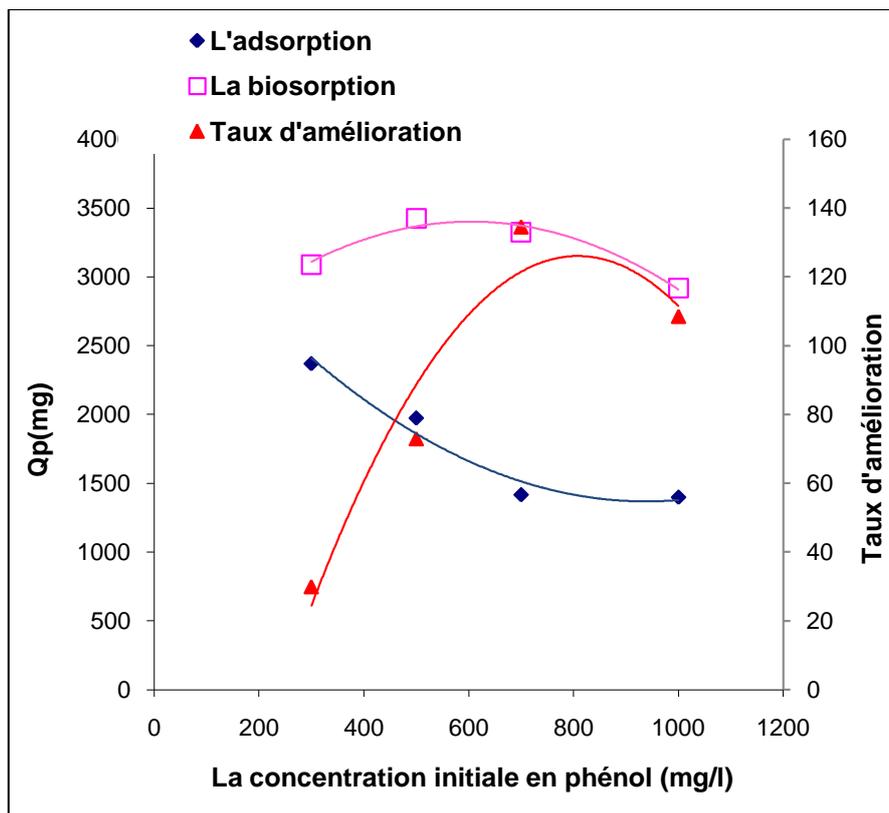


Figure III-24 : Evolution de la quantité éliminée au point de percée et le taux d'amélioration en fonction de la concentration

La Figure III-24 montre aussi une diminution de la quantité éliminée au point de percée ce qui induit une diminution du volume d'eau traitée.

En biosorption, la quantité éliminée au point de percée évolue de la même manière que le taux d'amélioration. Un optimum est détecté à une concentration de 700mg/l, avec un taux

d'amélioration égal à 134.56%. Au-delà de cette dernière, les fortes concentrations inhibent la biodégradation du phénol.

Dans la suite de ce travail, on essaye d'optimiser la hauteur et la concentration par application des plans d'expériences.

Plan factoriel complet à deux niveaux 2^k :

Des travaux antérieurs sur l'élimination du phénol par filtration sur charbon actif (adsorption) et du charbon actif ensemencé (biosorption) en général et les connaissances déjà acquises sur la méthode d'analyse des courbes de percée nous ont conduit à choisir 2 facteurs à savoir la hauteur du lit (H) et la concentration d'alimentation en phénol (C_0).

Ces facteurs ont une influence directe sur la quantité éliminée par le lit au point de percée et sur le taux d'amélioration du traitement. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau :

Tableau III-18: Domaine de variation des facteurs

Facteur	Niveau bas (-)	Niveau haut (+)
X_1 : la concentration de phénol	300mg/l	1000mg/l
X_2 : la hauteur de lit	3cm	6cm

Nous récapitulons dans le tableau ci-dessous les 4 essais du plan complet, avec les valeurs de la réponse choisie dans cette étude.

Tableau III-19 : La matrice d'expérience

N° de l'essai	Les facteurs		La réponse		
	X_1	X_2	Qp (mg) (Adsorption)	Qp (mg) (Biosorption)	Taux d'amélioration (T%)
1	-1	-1	150	183	22
2	+1	-1	50	80	60
3	-1	+1	3840	4350	13,28
4	+1	+1	2200	3100	40,9
5	0	0	1450	3710	155,86
6	0	0	1490	3800	155,03

Analyse des résultats :

Une fois les calculs achevés, l'exploitation des résultats peut être menée par :

- L'analyse des données de simulation (Analyse statistique).
- La représentation graphique des données de simulation.

Qp (Adsorption) :

Dans les cas des plans factoriels, le modèle utilisé est du premier degré par rapport à chaque facteur, ils conduisent à une modélisation simple mais suffisante.

L'équation mathématique qui décrit les variations de la réponse en fonction des deux facteurs s'écrit sous la forme :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 \dots\dots\dots(III-14)$$

L'estimation des coefficients est faite par l'application du logiciel Statgraphics XV, et les résultats obtenus nous a permis d'écrire le modèle de la réponse sous la forme suivante :

$$Y = 1530,0 - 435,0*X_1 + 1460,0*X_2 - 385,0*X_1*X_2 \dots\dots\dots(III-15)$$

La Figure III-25 donne une première évaluation du modèle établie. Nous remarquons une dispersion homogène rapprochée de la droite de référence. Ceci est traduit par un coefficient de détermination «**R² = 99,8827%**» et un coefficient de détermination ajusté «**R² = 99,7067%** » très acceptable, ce qui confirme la validité du modèle.

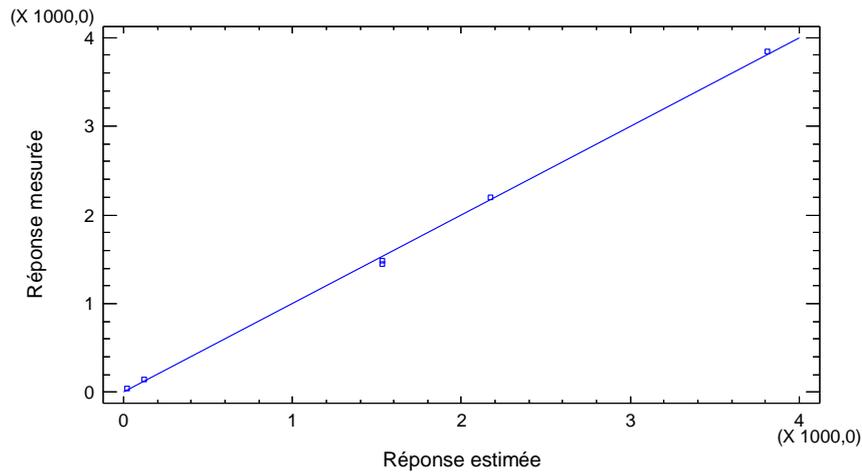


Figure III-25 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

• **Analyse des coefficients du modèle :**

L'étape suivante est alors l'analyse des coefficients du modèle. Ceux-ci sont donnés dans le Tableau III-20 ainsi que la valeur de t_{crit} associée. La valeur critique du coefficient de Student

($t_{critique}$) retenue de la table de Student avec un degré de liberté : d.d.l. = 2 et un seuil de confiance de 95% est de 2,920.

Tableau III-20 : Analyse de régression des coefficients

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>	<i>Ecart type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>tcrit</i>
Constante	1530,0	31,0913	49,21	2,92
X_1	-435,0	38,0789	-11,4237	
X_2	1460,0	38,0789	38,3415	
$X_1 * X_2$	-385,0	38,0789	-10,1106	

Les données du tableau III-20 sont présentées graphiquement par le diagramme de Pareto sur la Figure III-26.

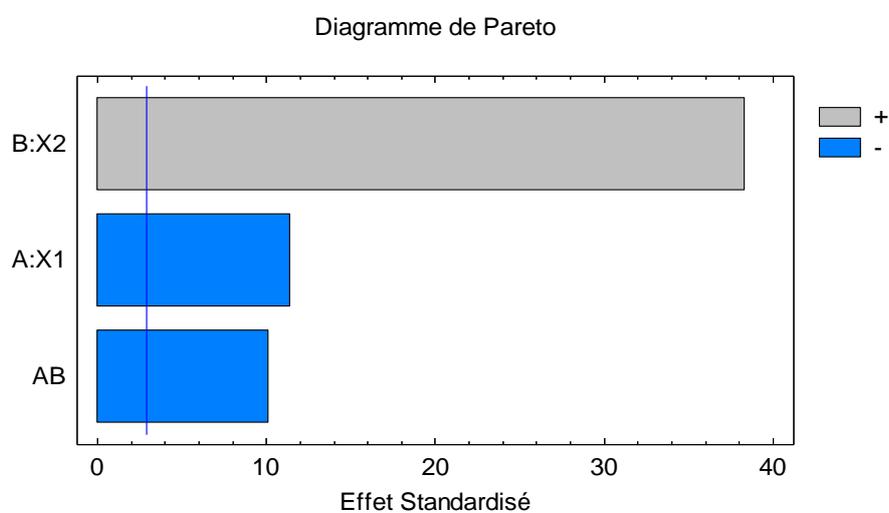


Figure III-26 : Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto nous montre l'effet des deux paramètres. Le plus influent est le facteur X_2 (masse du charbon) suivi du facteur X_1 (concentration de phénol).

Effet moyen des facteurs et interactions :

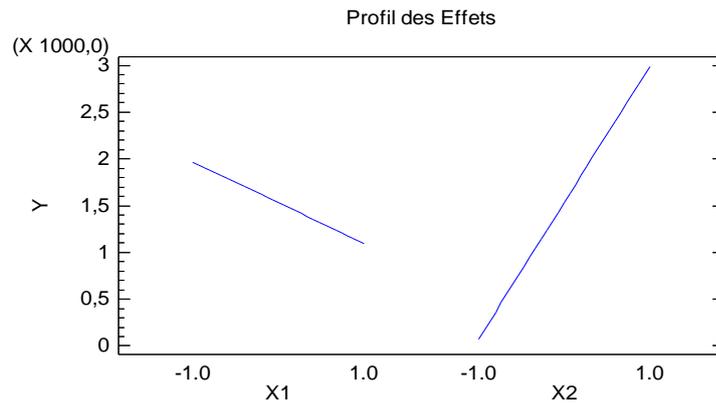


Figure III-27 : Profil des Effets

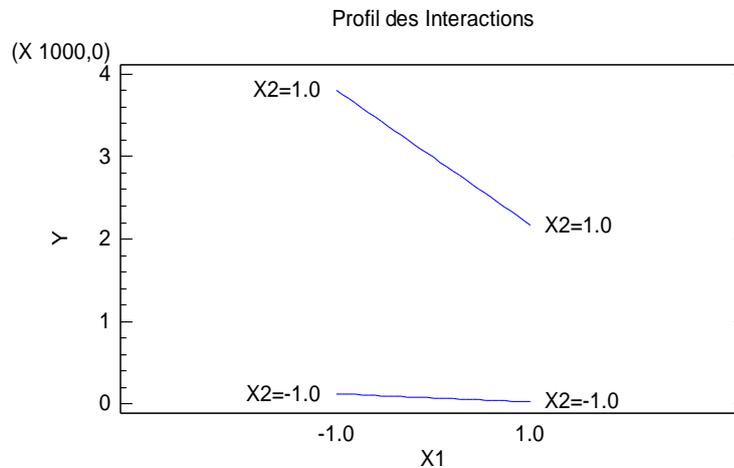


Figure III-27 : Profil de l'interaction

D'après le profil des effets, la pente de la droite caractérisant l'effet du deuxième facteur X_2 est plus grande que celle du premier facteur X_1 . Une augmentation de la masse du charbon, permet d'obtenir une meilleure élimination du phénol, tandis qu'une augmentation de la concentration du phénol fait baisser la réponse étudiée.

Le diagramme des interactions indique l'effet du premier facteur au niveau bas et au niveau haut du deuxième facteur. Les droites des effets ne sont pas parallèles, donc il y a une interaction significative. L'interaction entre la concentration du phénol et la masse du charbon est de -385 , cela signifie que l'effet de la concentration est très élevé quand la masse est élevée.

- **Analyse de la variance :**

L'analyse statistique du modèle dans sa globalité (Test de Fisher) nous permettra de connaître si le modèle de la réponse proposé est bien adapté au phénomène étudié.

Rappelons que pour un niveau de signification α égal à 5% :

$$F_{\text{critique}} = F_{(0.05,3,2)} \Rightarrow F_{\text{critique}} = 19,2$$

Tableau III-21 : Analyse de la Variance

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F_{obs}	F_{critique}
Liaison	9,8762E6	3	3,29207E6	567,60	19,2
Résidus	11600,0	2	5800,0		
Total	9,8878E6	5			

$F_{\text{critique}} < F_{\text{obs}}$, donc le modèle est adéquat.

La réponse correspondante est représentée sur la Figure III-28 de différentes façons.

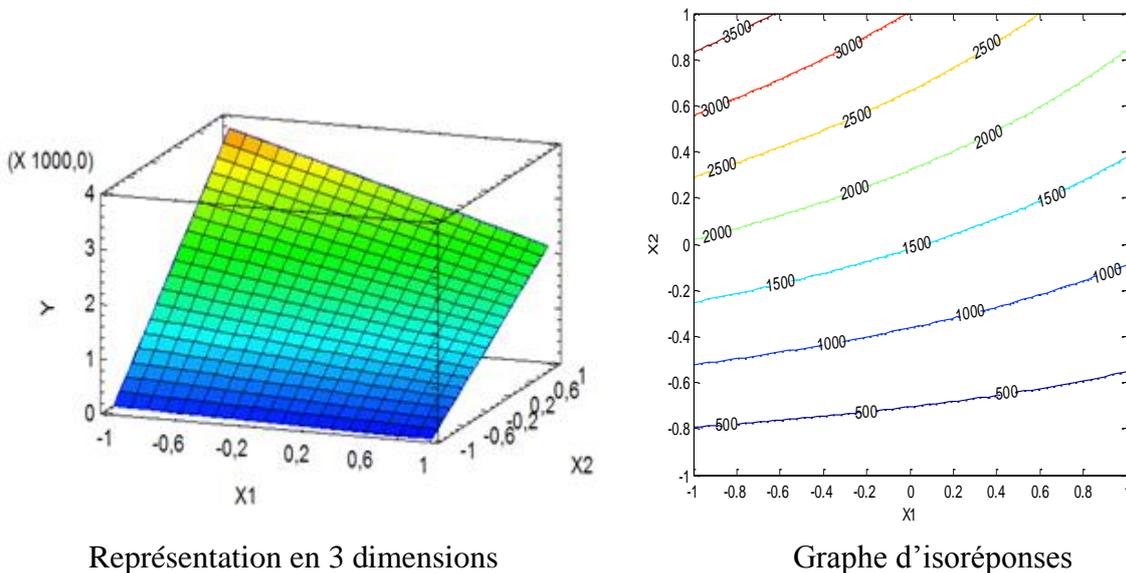


Figure III-28: Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X₁ et X₂

D'après la Figure III-28, il apparaît clair que la quantité maximale par le lit au point de percée se trouve au point optimal : X₁ = -1 et X₂ = +1. Pour confirmer ce résultat, on applique la méthode de la plus grande pente sur les résultats obtenus :

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -435 - 385 * X_2$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 1460 - 385 * X_1$$

Au niveau bas de chaque facteur ($X_1=-1$ et $X_2=-1$) :

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -50$$

\Rightarrow Il faut diminuer X_1 et augmenter X_2 pour maximiser la réponse

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 1845$$

Etant donné que la variable X_1 se trouve au niveau bas, donc on garde les signes -1 dans la colonne de X_1 et on augmente la valeur de X_2 avec un pas de progression égal à 0,25.

Le tableau donne les valeurs de la réponse en respectant le niveau de X_1 et le pas de progression de X_2 .

Tableau III-13 : Optimisation de la réponse après fixation de X_1

X_1 (fixée à -1)	X_2	Y
-1	-1	120
-1	-0,75	581,25
-1	-0,5	1042,5
-1	-0,25	1503,75
-1	0	1965
-1	0,25	2426,25
-1	0,75	3348,75
-1	1	3810

$$\Delta X_2 = 0,25$$

L'optimum de la réponse se trouve au niveau bas de X_1 et au niveau haut de X_2 à une capacité maximale d'adsorption de 3810mg.

Au niveau haut de chaque facteur ($X_1=+1$ et $X_2=+1$)

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -820$$

\Rightarrow Il faut diminuer X_1 et augmenter X_2 pour maximiser la réponse

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 1075$$

La variable X_2 est à son niveau (+1), donc on garde les signes (+1) dans la colonne de X_2 et on fait diminuer X_1 avec un pas de progression de 0,25.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III-14 .

Tableau III-14 : Optimisation de la réponse après fixation de X_2

X_1	X_2 (fixée à +1)	Y
1	1	2170
0,75	1	2375
0,5	1	2580
0,25	1	2785
0	1	2990
-0,25	1	3195
-0,75	1	3605
-1	1	3810

$\Delta X_1 = 0,25$

L'optimum de la réponse se trouve au niveau bas de X_1 et au niveau haut de X_2 à une capacité maximale d'adsorption de 3810mg.

Qp (Biosorption) :

On suit la même démarche que l'adsorption pour l'analyse des résultats de la biosorption. On commence par l'établissement d'un modèle avec interaction, les résultats obtenus décideront si une amélioration de ce modèle doit avoir lieu ou non.

La variation de la réponse en fonction des deux variables peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 \dots\dots\dots(III-16)$$

L'exécution de logiciel statistique donne les valeurs des coefficients du modèle :

$$Y = 2537,17 - 338,25*X_1 + 1796,75*X_2 - 286,75*X_1*X_2 \dots\dots\dots(III-17)$$

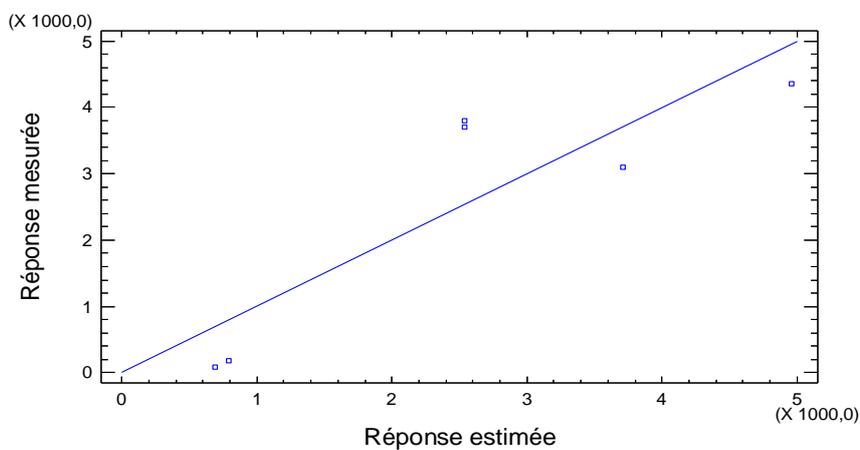


Figure III-29 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

L'examen du coefficient de détermination R^2 et le coefficient de détermination ajusté R^2 ajusté, montre l'éloignement de la valeur de ces coefficients de l'unité ($R^2 = 75,4677\%$, R^2 ajusté = $38,6692\%$).

De plus, la Figure III-29 montre une distribution non uniforme autour de la droite de régression, donc le modèle proposé ne présente pas le phénomène étudié.

C'est la raison pour laquelle une amélioration de ce modèle est non seulement suggérée mais nécessaire en tenant compte, cette fois, les variables carrées X_i^2 .

Dans cette section, la méthodologie des surfaces de réponse va être utilisée. Nous avons choisi un plan composite qui permet des qualités optimales quant à la prévision de la réponse calculée en tous points du domaine.

Le polynôme à tester pour cette étude devient :

Pour deux facteurs :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 \dots\dots\dots(III-18)$$

Avec :

Y : fonction de réponse.

a_0 : terme constant du modèle.

a_1, a_2 : coefficient du modèle des variables X_1 et X_2 .

a_{11}, a_{22} : coefficients du modèle des variables carrées X_1^2 et X_2^2 .

a_{12} : coefficient du modèle d'interaction entre X_1 et X_2 .

L'équation III-18 peut être alors écrite sous la forme matricielle suivante en notant « x » le vecteur des variables :

$$Y = a_0 + x^t \cdot b + x^t \cdot B \cdot x$$

Pour un modèle prenant en compte deux variables, l'équation de la réponse s'écrit :

$$Y = a_0 + [X_1 \ X_2] \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} + [X_1 \ X_2] \begin{bmatrix} a_{11} & \frac{1}{2}a_{12} \\ \frac{1}{2}a_{12} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \end{bmatrix} \dots\dots\dots (III-19)$$

Le vecteur x regroupe les variables du modèle.

b est le vecteur des coefficients des termes du premier degré.

B est une matrice symétrique, les éléments diagonaux sont des coefficients a_{ii} des termes carrés. Les éléments non diagonaux de la matrice B sont égaux à la moitié des coefficients a_{ij} des termes rectangles.

Le nombre total des essais à réaliser est donné par :

$$N = n_f + n_\alpha + n_0$$

Tel que :

n_f : nombre des essais du plan factoriel.

n_α : nombre des essais du plan en étoile.

n_0 : nombre des essais au centre.

Pour $\alpha = 1$, on parle d'un plan composite centré dans les faces[91]. Ce plan peut être considéré comme un plan particulier des plans composites centrés :

- La charge expérimentale est la même ;
- Chaque facteur est étudié sur 3 niveaux seulement.

Le plan composite à deux facteurs comporte : la partie factoriel qui est un plan 2^2 et comprend donc 4 essais, la partie en étoile comprend également 4 essais (2 par axe de coordonnée), et nous pouvons décider que la partie centrale comprendra 4 essais (2 pour le plan factoriel et 2 pour la plan en étoile).

Le tableau rassemble l'ensemble de $4+4+4=12$ essais, définissant la matrice d'expérience pour les deux facteurs envisagés.

Tableau III-15 : Matrice d'expérience d'un plan composite centré dans les faces

N° de l'essai	Les facteurs		La réponse
	X_1	X_2	Qp (mg) (Biosorption)
1	-1	-1	183
2	+1	-1	80
3	-1	+1	4350
4	+1	+1	3100
5	-1	0	3090
6	+1	0	2920
7	0	-1	197
8	0	+1	4500
9	0	0	3710
10	0	0	3800
11	0	0	3750
12	0	0	3810

L'exploitation des résultats repose sur l'analyse de la variance de la régression, le calcul des estimations des coefficients du modèle, et leurs significations à l'aide du logiciel statistique.

Tableau III-16 : Coefficients du modèle

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>
a ₀	3710,46
a ₁	-253,833
a ₂	1915,0
a ₁₁	-591,375
a ₁₂	-286,75
a ₂₂	-1247,88

Les coefficients du Tableau III-16 permettent d'écrire le modèle de la réponse sous la forme suivante :

$$Y = 3710,46 - 253,833 * X_1 + 1915,0 * X_2 - 286,75 * X_1 * X_2 - 591,375 * X_1 * X_1 - 1247,88 * X_2 * X_2 \dots \text{(III-20)}$$

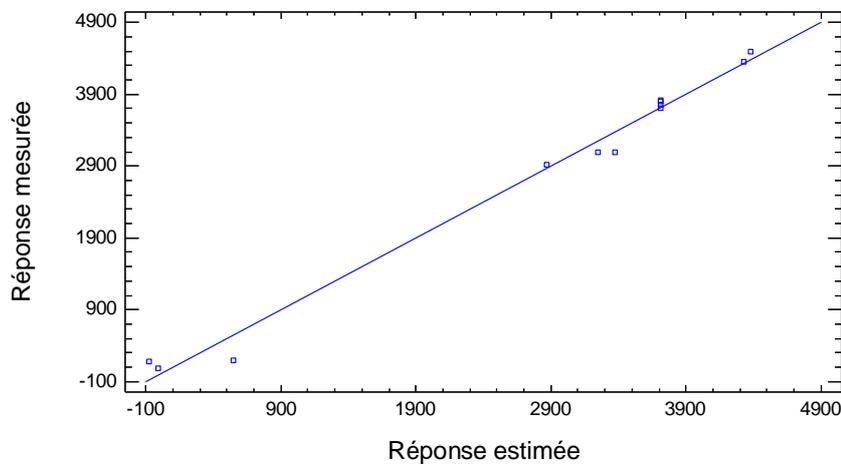


Figure III-30: Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

L'estimation de chaque point expérimental (réponse mesurée) est calculée et présentée sur la Figure III-30 afin de réaliser une première vérification de l'adéquation du modèle.

L'examen du coefficient de détermination (**R² = 98,8832%**) et le coefficient de détermination ajusté (**R² ajusté = 97,9525%**) permet la nette amélioration du modèle proposé qui prend compte des effets simple, des effets au carrés, et l'effet de l'interaction.

• **Signification des coefficients du modèle (Test de Student) :**

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t Student de chaque coefficient (t_{obs}) à la valeur critique de Student à n-p degrés de liberté :

Si $t_{obs} > t(\alpha/2, n-p) \Rightarrow$ le coefficient est significatif.

La table de Student donne pour un risque $\alpha = 5\%$ et $n-p = 6$, $t_{crit}(0,025 ; 6) = 1,94$. Un effet sera donc significatif au risque de 5% si sa valeur de tobs (en valeur absolue) est supérieure à 1,94.

Tableau III-16 : Analyse des coefficients du modèle

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>	<i>Erreur type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>Tcrit</i>
Constante	3710,46	108,313	34,2567	1,94
X1	-253,833	96,8785	-2,62012	
X2	1915,0	96,8785	19,767	
X1*X2	-286,75	118,651	-2,41674	
X1*X1	-591,375	145,318	-4,06953	
X2*X2	-1247,88	145,318	-8,58722	

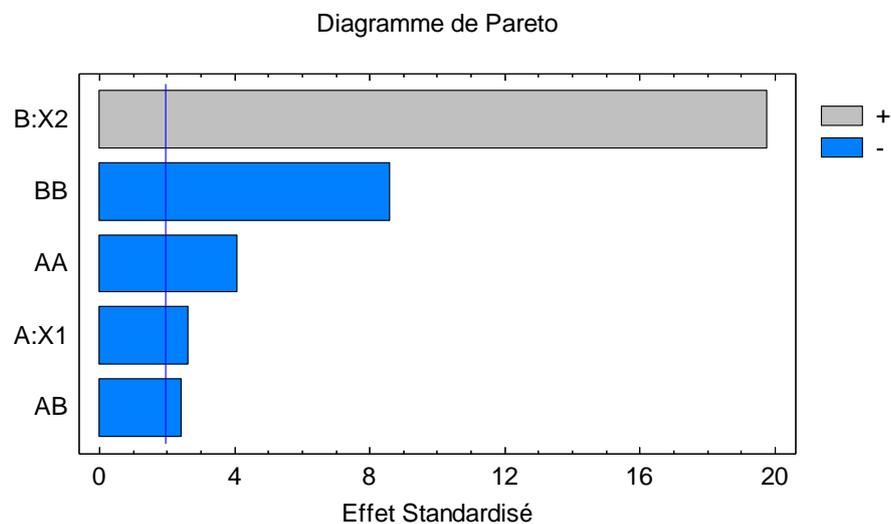


Figure III-31: Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto (Figure III-31) nous montre l'existence de l'effet quadratique des variables X_1 et X_2 .

Les résultats montrent que le principal facteur qui affecte la réponse est le facteur X_2 . La nature de la surface de réponse est déterminée par les signes et amplitudes relatives des valeurs propres de la matrice B.

Les valeurs propres étant négatives, signifie que la réponse passe par un maximum lorsqu'on se déplace le long de l'axe de X_1 et X_2 .

Une valeur élevée de l'effet de X_2 signifie que la réponse varie rapidement lorsqu'on se déplace le long de X_2 .

De plus, l'effet de X_1 est plus faible que celui de X_2 signifie que la réponse varie lentement avec la variable X_1 .

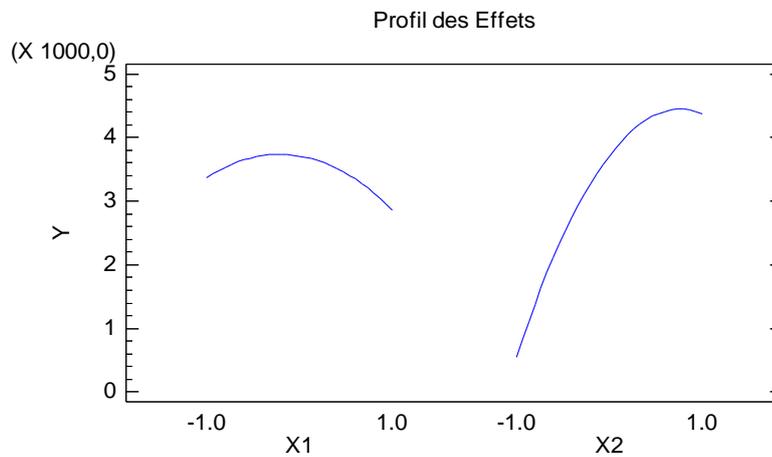


Figure III-32: Profil des Effets

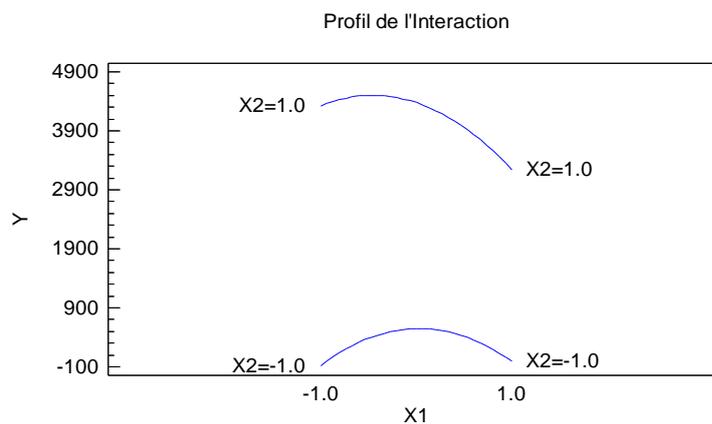


Figure III-33: Profil de l'interaction

Le graphique des effets principaux de la Figure III-32 montre les valeurs estimées de la quantité éliminée par le lit au point de percée en fonction de chaque paramètre expérimental.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le paramètre considéré varie entre un niveau bas (-1) et un niveau élevé (+1), alors que l'autre paramètre est fixé à son niveau central désigné par la valeur (0). L'examen de cette figure indique une évolution non monotone de ces facteurs. L'interprétation de cette tendance ou évolution revient à expliquer la présence des termes $(591,375 * X_1 * X_1)$ et $(- 1247,88 * X_2 * X_2)$ dans le modèle de régression.

En effet, pour une concentration de phénol fixée à son niveau central (0), l'évolution de la réponse en fonction de la hauteur est donnée par l'expression suivante :

$$Y = 3710,46 + 1915,0 * X_2 - 1247,88 * X_2 * X_2 \dots\dots\dots(III-21)$$

Le maximum de la réponse se situe au point où la dérivée partielle de la réponse par rapport à X_2 est nulle.

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 1915 - 2495,76 * X_2 \Rightarrow X_2 = 0,767 \text{ en valeur centrée réduite.}$$

La formule qui relie la valeur centrée réduite et la valeur réelle est donnée comme suit :

$$a = \frac{A - \bar{A}}{pas} \dots\dots\dots(III-22)$$

a : la valeur réduite = 0,767.

\bar{A} : la valeur moyenne des variables courantes = 4,5cm.

pas : la variation entre le centre du domaine et une extrémité du domaine = 1,5cm

Donc, la hauteur optimale de lit qui donne une valeur maximale de la réponse au centre du domaine de X_1 est de 5,65cm.

L'évolution de la réponse en fonction de la concentration (X_1) pour une hauteur fixée au point central (0) est donnée par :

$$Y = 3710,46 - 253,833 * X_1 - 591,375 * X_1 * X_1 \dots\dots\dots(III-23)$$

L'optimum de la concentration est obtenu en annulant la dérivée partielle de la réponse par rapport à X_1 :

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -253,833 - 1182,75 * X_1 = 0 \Rightarrow X_1 = -0,215 \text{ (en valeur centrée réduite)}$$

a : la valeur réduite = -0,215.

\bar{A} : la valeur moyenne des variables courantes = 650mg/l.

pas : la variation entre le centre du domaine et une extrémité du domaine = 350mg/l

La valeur optimale de la concentration est de 574,75mg/l au centre du domaine de la hauteur. Tous les coefficients sont significatifs au test de Student. Nous complétons par le test de signification globale du modèle.

• **Analyse de la variance :**

Le tableau III-17 présente les résultats de l'analyse de variance du modèle pour un seuil $\alpha = 5\%$, c'est-à-dire un risque d'erreur de 5%.

Tableau III-17 : Analyse de la Variance

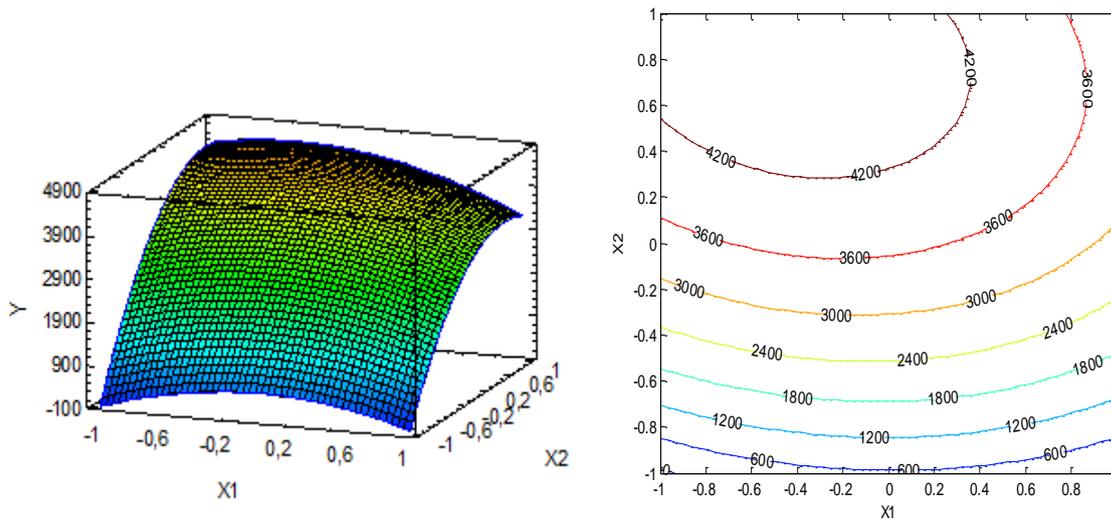
Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	Fobs	Fcrit
Liaison	2,99155E7	5	5,9831E6	106,25	4,39
Résidus	337876,	6	56312,6		
Total	3,02534E7	11			

$$F_{\text{critique}} = F_{(0.05,5,6)} \Rightarrow F_{\text{critique}} = 4,39$$

$F_{\text{obs}} > F_{\text{crit}} \Rightarrow$ Le modèle est globalement significatif.

Optimisation :

La surface de réponse et les courbes iso-réponses relative à la quantité éliminée par le lit au point de percée sont présentées sur la Figure III.34.



Représentation en 3 dimensions

Graphe d'isoréponses

Figure III-34 : Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X_1 et X_2

La détermination du point stationnaire , x_s , de la forme quadratique est obtenue en résolvant les équation suivantes[92] :

$$\begin{cases} \frac{\partial Y}{\partial X_1} = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial X_2} = 0 \end{cases}$$

A partir de cette équation, on peut trouver les coordonnées du point stationnaire x_s dont sa nature peut être un minimum, un maximum, ou bien un point d'inflexion :

- Si B est définie positive, c'est-à-dire les valeurs de la matrice B sont supérieures à « 0 », le point stationnaire sera un minimum.
- Si B est définie négative, c'est-à-dire les valeurs de la matrice B sont inférieures à « 0 », le point stationnaire sera un maximum.
- Si les valeurs propres de la matrice B prennent des signes différents, le point stationnaire sera un point d'inflexion.

Dans notre cas, la matrice B est de forme :

$$B = \begin{bmatrix} -591,375 & \frac{1}{2}(-286,75) \\ \frac{1}{2}(-286,75) & -1247,88 \end{bmatrix}$$

Les valeurs propres de la matrice B sont négatives, cela veut dire que la réponse passe par un maximum.

$$\begin{cases} \frac{\partial Y}{\partial X_1} = -253,833 - 286,75 * X_2 - 1182,75 * X_1 = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial X_2} = 1915 - 286,75 * X_1 - 2495,76 * X_2 = 0 \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équations donne un point optimal de coordonnées (-0.412 ; 0.814) pour une réponse maximale $Y = 4542,8\text{mg}$.

Le taux d'amélioration (%T) :

Le premier modèle proposé pour la variation du taux d'amélioration en fonction des variables X_1 et X_2 est un modèle mathématique du 1^{er} degré avec interaction.

La réponse s'écrit donc :

$$Y = a_0 + a_1 * X_1 + a_2 * X_2 + a_{12} * X_1 * X_2 \dots\dots\dots(\text{III-24})$$

Une estimation des coefficients du modèle à travers du logiciel statistique, permet d'écrire la réponse Y comme suit:

$$Y = 74,5117 + 16,405*X_1 - 6,955*X_2 - 2,595*X_1*X_2 \dots\dots(III-25)$$

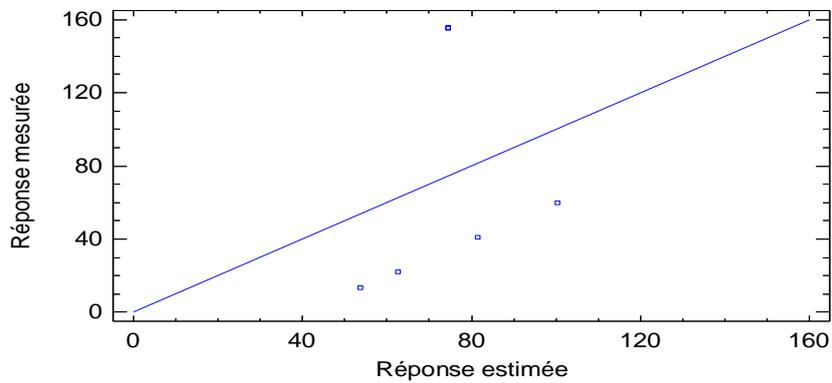


Figure III-35 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

Pour savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats, le coefficient de détermination R^2 et le coefficient de détermination R^2 ajusté sont calculés :

$R^2 = 6,19118\%$

R^2 ajusté = 0,0%

Les résultats obtenus permettent de prédire une très mauvaise description du modèle.

Le deuxième modèle test à étudier est un modèle du second degré de la forme :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 \dots\dots\dots(III-26)$$

Les essais en étoile et les essais complémentaires au centre sont rassemblés dans le tableau III-18.

Tableau III-18: Les essais du plan composite

N° de l'essai	Les facteurs		La réponse
	X ₁	X ₂	T(%)
1	-1	-1	22
2	+1	-1	60
3	-1	+1	13,28
4	+1	+1	40,9
5	-1	0	30,38
6	+1	0	108,57
7	0	-1	79,09
8	0	+1	60,71
9	0	0	155,86
10	0	0	155,03
11	0	0	156
12	0	0	154,9

A partir du tableau III-18, une estimation des coefficients du modèle a été achevée et le modèle de la réponse devient :

$$Y = 147,095 + 23,9683 * X_1 - 7,7 * X_2 - 60,9138 * X_1 * X_1 - 2,595 * X_1 * X_2 - 60,4888 * X_2 * X_2 \dots \text{(III-27)}$$

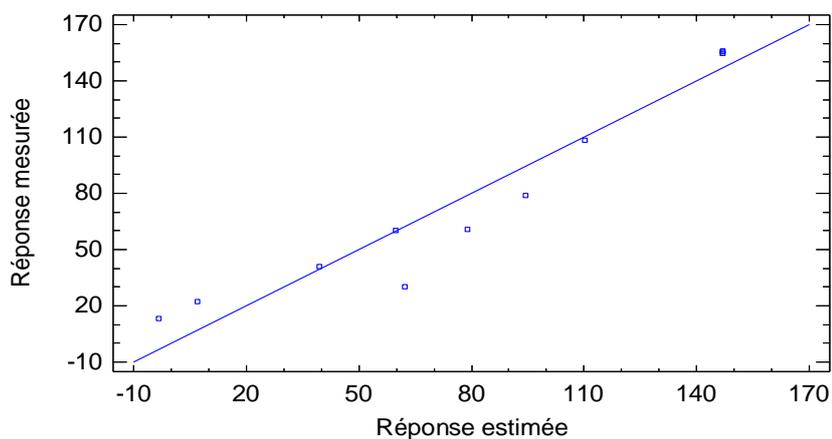


Figure III-36 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

La figure III-36 présente le graphe d'adéquation du modèle, les réponses estimées sont placées en abscisse et les réponses mesurées en ordonnée. Le nuage des points est

globalement aligné sur la droite d'adéquation ($R^2 = 93,3608\%$, R^2 ajusté = $87,8281\%$), la qualité descriptive du modèle est bonne.

- **Analyse des coefficients du modèle :**

Le Tableau III-19 suivant donne les paramètres calculés par la RLM en utilisant le logiciel Statgraphics XV ainsi que le critère de Student calculé correspondant à chaque paramètre.

Tableau III-19: Les paramètres du modèle et leurs critères de Student calculé

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>	<i>Erreur type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>tcrit</i>
Constante	147,095	9,06873	16,22	1,94
X1	23,9683	8,11132	2,95492	
X2	-7,7	8,11132	-0,94929	
X1*X2	-2,595	9,9343	-0,261216	
X1*X1	-60,9138	12,167	-5,00648	
X2*X2	-60,4888	12,167	-4,97155	

$$t(\alpha/2, N-p) = t_{\text{critique}} \Rightarrow t(0,025 ; 6) = 1,94$$

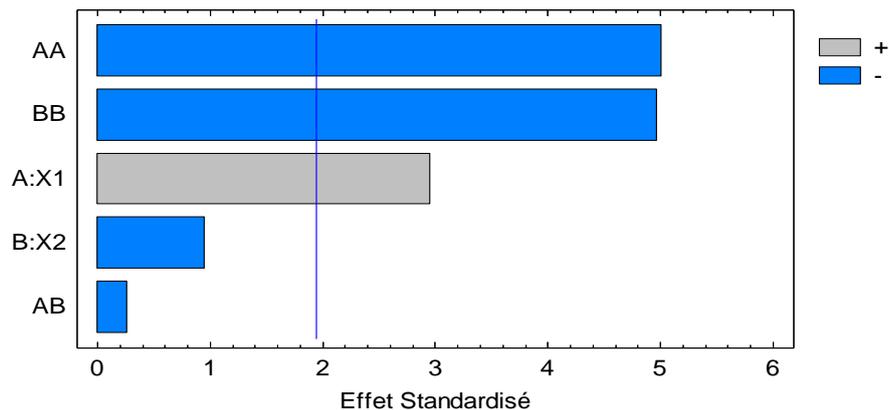


Figure III-37: Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto (Figure III-37) montre les effets significatifs des deux facteurs utilisés dans cette étude. Les résultats montrent que l'effet quadratique des facteurs X_1 et X_2 affectent fortement la réponse, suivi par l'effet linéaire de facteur X_1 .

Les effets quadratiques des facteurs X_1 et X_2 sont négatifs, signifie que la réponse passe par un maximum.

Après élimination des effets non significatifs, on refait le test de Student pour vérifier l'influence des effets significatifs.

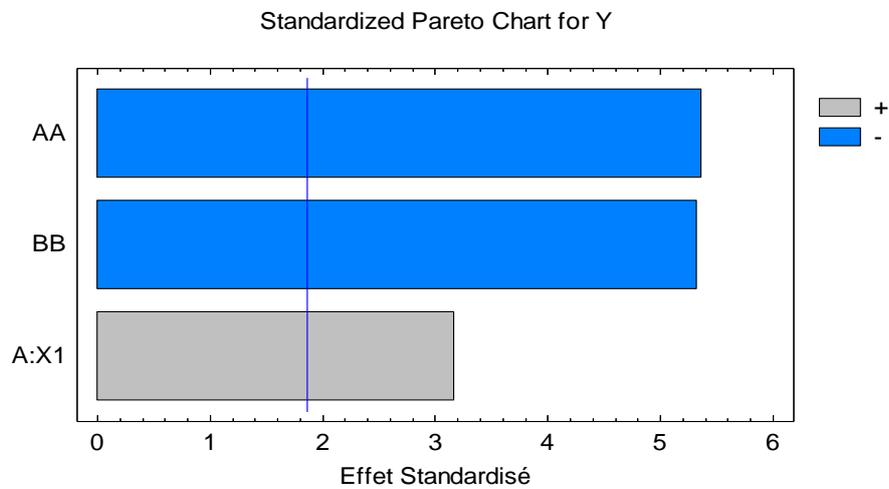


Figure III-38 : Diagramme de Pareto du modèle ajusté

D'après le diagramme de Pareto, les trois effets restent toujours influents pour l'étude.

L'équation de la réponse peut s'écrire finalement :

$$Y = 147,095 + 23,9683 * X_1 - 60,9138 * X_1 * X_1 - 60,4888 * X_2 * X_2 \dots\dots\dots(III-28)$$

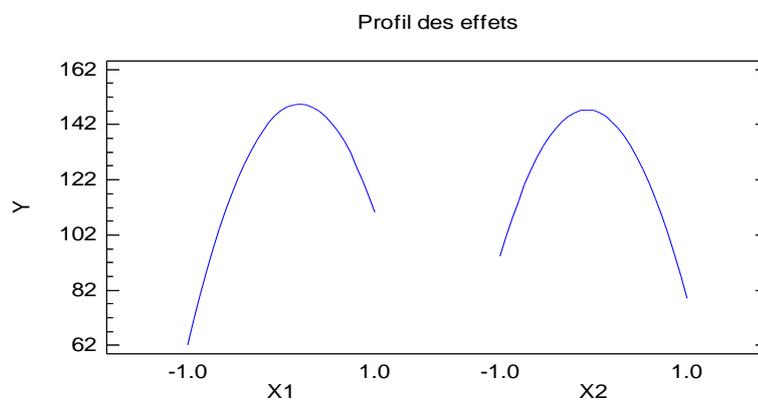


Figure III-39 : Profil des Effets

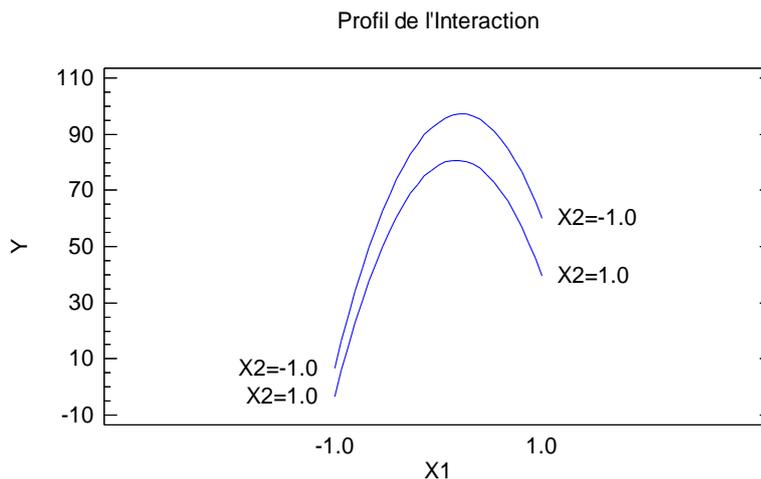


Figure III-40 : Profil de l'interaction

Les Figures III-39 et III-40 montrent l'effet linéaire des variables X_1 et X_2 et l'effet de l'interaction $X_1 * X_2$. L'effet linéaire de la variable X_2 est négligeable mais son effet quadratique est important.

L'effet quadratique de X_1 est plus élevé que son effet linéaire, signifie qu'une petite variation de concentration peut causer une large variation de la réponse.

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

Dans le tableau III-20, la valeur de F_{obs} est supérieure à $F(0,05 ; 3 ; 8)$. Donc le modèle est globalement significatif.

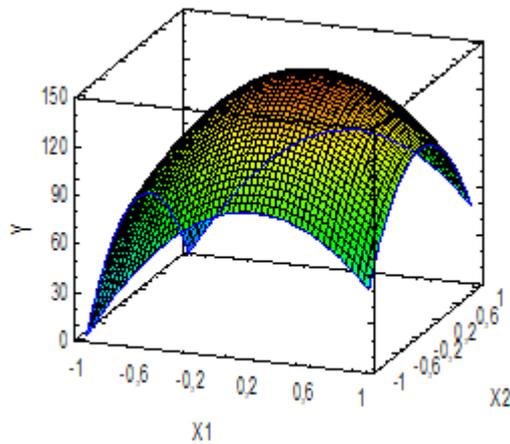
Tableau III-20 : Analyse de la Variance

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	Fobs	Fcrit
Liaison	32924,2	3	10974,7	31,91	4,07
Résidus	2751,24	8	343,905		
Total	35675,4	11			

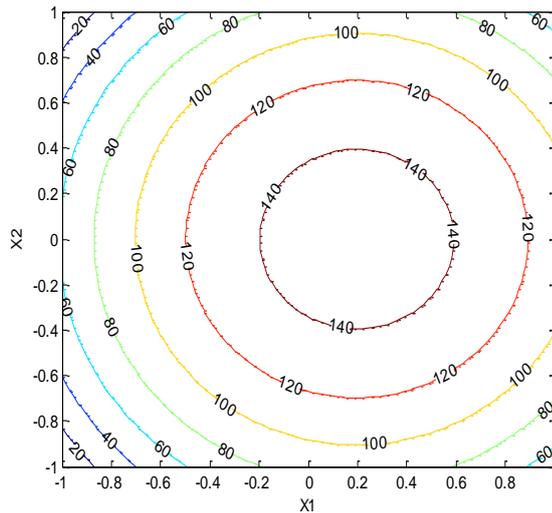
$$F_{critique} = F_{(0,05 ; 3 ; 8)}$$

Optimisation :

La représentation spatiale de la réponse avec les courbes d'iso-réponses est donnée sur la Figure III-41



Représentation en 3 dimensions



Graphe d'isoresponses

Figure III-41: Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X₁ et X₂

La détermination de l'optimum de la réponse est obtenue en résolvant les équation suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial Y}{\partial X_1} = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial X_2} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial Y}{\partial X_1} = 23,9683 - 121,83 * X_1 = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial X_2} = -120,98 * X_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} X_1 = 0,196 \\ X_2 = 0 \end{cases}$$

Ce résultat est exprimé en valeur centrée réduite, la transformation de ce dernier en valeur réelle par l'équation de Yates donne :

$$\begin{cases} X_1 = 718,85 \text{ mg/l} \\ X_2 = 4,5 \text{ cm} \end{cases}$$

On obtient donc un taux maximal de 149,45%.

D'après ce résultat, on peut dire que l'optimisation classique des données a abouti pratiquement aux mêmes résultats que pour l'optimisation par les plans d'expériences.

En optimisation classique, les paramètres étudiés ont été optimisés un par un. Dans notre cas, on a optimisé la hauteur et la valeur trouvée qui est de 4,5cm, est ensuite utilisée pour optimiser la concentration. La concentration optimale déduite est de 700mg/l.

Dans la suite de ce travail, un autre facteur a été introduit pour améliorer le traitement de la biosorption avec un changement du sens d'écoulement.

III-3-3 ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA BIOSORPTION EN ECOULEMENT ASCENDANT :

Une démarche identique à celle utilisée en écoulement descendant a été adoptée pour l'étude de la performance de la biosorption dans le lit en écoulement ascendant.

L'étude précédente a permis de caractériser l'influence de la hauteur du lit et la concentration du phénol sur le taux d'amélioration. Les résultats obtenus conduisent à introduire le débit d'alimentation comme troisième facteur pour une autre étude d'optimisation par les plans d'expériences.

Le débit d'alimentation est considéré un des paramètres les plus influents sur la dynamique de l'adsorption et la biosorption.

Dans notre cas, on garde le même intervalle pour la concentration du phénol, et on choisit des hauteurs plus élevées (la limite inférieure représente la hauteur optimale de l'étude précédente) pour augmenter le nombre des sites d'adsorption du phénol et pour avoir plus de biomasse dans le lit. Une marge plus ou moins étendue pour le débit d'alimentation a été choisie pour d'une part assurer l'apport des nutriments aux bactéries et d'autre part pour ne pas les perturber.

Les nouveaux paramètres à étudier ainsi que leurs limites en valeurs codées et réelles sont données dans le tableau III-21.

Tableau III-21: Domaine de variation des facteurs

Facteur	Niveau bas (-)	Niveau haut (+)
X ₁ : la hauteur de lit	4,5cm	9cm
X ₂ : la concentration de phénol	300mg/l	1000mg/l
X ₃ : le débit	5ml/mn	10ml/mn

Les résultats de la réponse sont donnés au point de percée en définissant :

- La quantité éliminée par le lit en adsorption.
- La quantité éliminée par le lit en biosorption.
- Taux d'amélioration.

On commence par le plan le plus simple qui donne une très facile à interpréter c'est le plan factoriel complet.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Rappelons que pour ce type de plan, tous les facteurs comportent 2 niveaux chacun. Le nombre des expériences (N) ou simulations, nécessaires, pour l'ensemble des combinaisons peut être calculé facilement par l'expression : $N = 2^k$

Tel que :

k : nombre des facteurs.

Puisqu'on a 3 facteurs à étudier, le nombre des essais à réaliser est alors égal à «8» et deux essais au centre pour l'analyse statistique.

Toutes les combinaisons possibles ainsi que leur résultat expérimental sont regroupés dans le tableau III-22.

Tableau III-22 : Matrice d'expérience

N° de l'essai	Les facteurs			La réponse		
	X ₁	X ₂	X ₃	Qp (mg) (Adsorption)	Qp (mg) (Biosorption)	Taux d'amélioration (T%)
1	-1	-1	-1	2430	3280	34,98
2	+1	-1	-1	6750	4266	-36,8
3	-1	+1	-1	1530	3120	103,92
4	+1	+1	-1	3600	5360	48,89
5	-1	-1	+1	1900	3010	58,42
6	+1	-1	+1	6300	7600	20,63
7	-1	+1	+1	970	860	-11,34
8	+1	+1	+1	3300	4010	21,51
9	0	0	0	2710	4020	48,34
10	0	0	0	2800	4130	47,5

Qp (Adsorption) :

Supposons que l'équation mathématique qui décrit les variations de la réponse en fonction des facteurs peut s'écrire sous la forme :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \dots (III - 29)$$

Les paramètres du modèle (Equation III-29) sont déterminés par la régression linéaire multiple en utilisant le logiciel Statgraphics XV.

Tableau III-23: Les paramètres du modèle

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>
Constante	3229,0
X1	1640,0
X2	-997,5
X3	-230,0
X1*X2	-540,0
X1*X3	42,5
X2*X3	15,0
X1*X2*X3	22,5

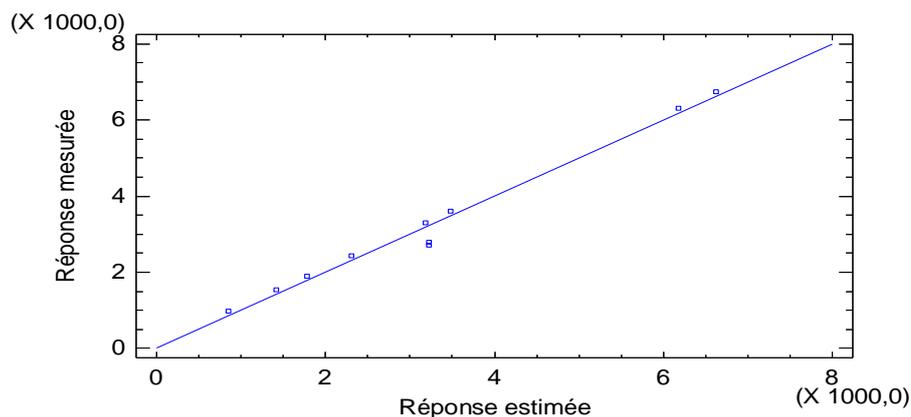


Figure III-42: Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

Afin d'établir un modèle pour expliquer la réponse il faut tout d'abord vérifier la qualité de celui-ci (Figure III-42). Le test statistique qui mesure la qualité de la modélisation est le Coefficient de détermination R^2 et le coefficient de détermination ajusté R^2 ajusté.

La valeur de $R^2 = 98,2762\%$ et R^2 ajusté = $92,2428\%$, signifie que la réponse est très bien expliquée par le modèle proposé.

Généralement, on conclut l'étape de la modélisation par une validation au moyen de tests statistiques (test de Student, test de Fisher)

- **Analyse des coefficients du modèle :**

Les résultats de l'analyse des coefficients du modèle par le test de Student sont présentés dans le Tableau III-24 et par le diagramme de Pareto sur la Figure-43.

Tableau III-24: Analyse des coefficients du modèle

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>	<i>Erreur type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>tcrit</i>
Constante	3229,0	168,187	19,1988	$t_{(0,025;2)} = 2,92$
X1	1640,0	188,039	8,72158	
X2	-997,5	188,039	-5,30474	
X3	-230,0	188,039	-1,22315	
X1*X2	-540,0	188,039	-2,87174	
X1*X3	42,5	188,039	0,226017	
X2*X3	15,0	188,039	0,0797706	
X1*X2*X3	22,5	188,039	0,119656	

Pour éliminer du modèle les effets restant peu influents, pour ne conserver que les paramètres les plus significatifs, le graphique de Pareto semble le mieux approprié à ce genre d'ajustement. Pour cela nous devons exclure tous les effets, dont le niveau de signification apparue à gauche de la ligne verticale du graphique de Pareto.

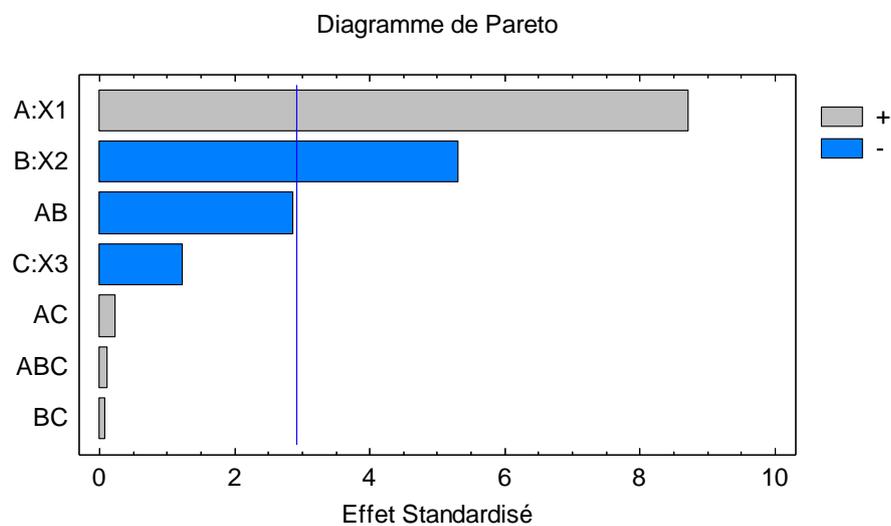


Figure III-43 : Diagramme de Pareto

Après élimination des effets non significatifs sauf l'interaction AB qui semble d'être très proche de la ligne verticale, nous obtenons le diagramme de Pareto représenté à la Figure III-44. Ainsi, le modèle ajusté de la réponse qui est donné par l'équation III-30.

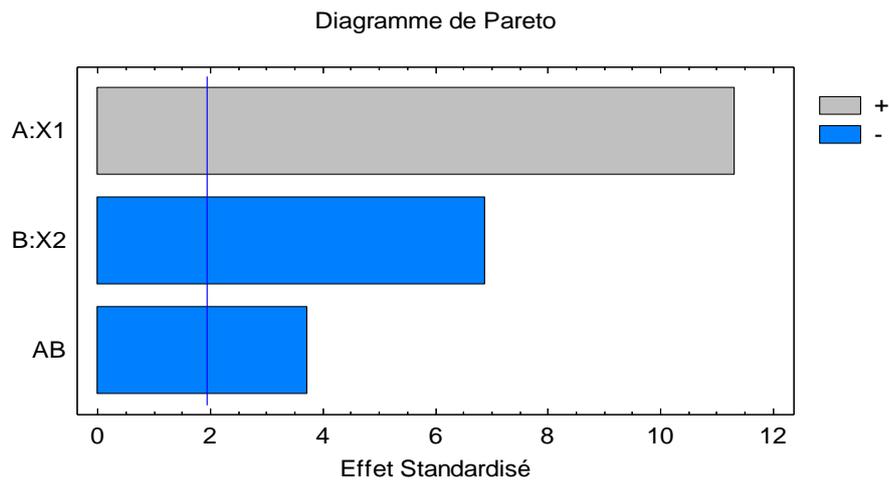


Figure III-44: Diagramme de Pareto du modèle ajusté

$$Y = 3229 + 1640 \cdot X_1 - 997,5 \cdot X_2 - 540 \cdot X_1 \cdot X_2 \dots\dots\dots(III-30)$$

Avec :

R² = 96,9248%

R² ajusté = 95,3872%

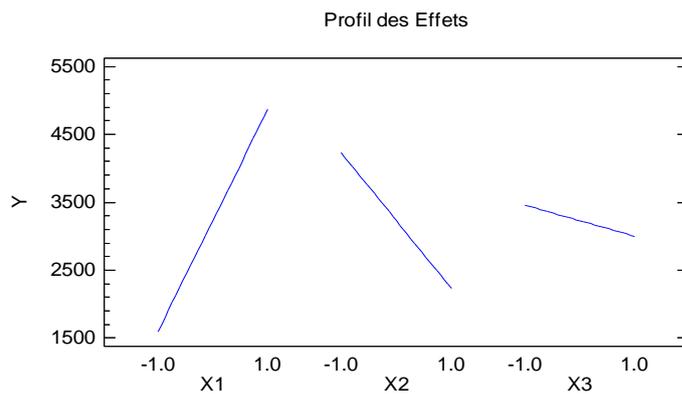


Figure III-45: Diagramme Profil des Effets

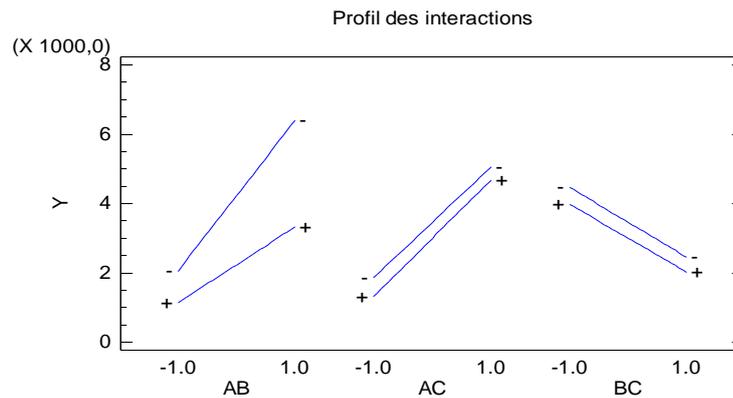


Figure III-46: Diagramme Profil des interactions

L'examen de profil des effets, indique que la variable hauteur du lit a le plus grand effet (positif quand la hauteur augmente) sur la variation de la quantité éliminée par le lit, tandis qu'une augmentation de la concentration de phénol fait baisser la quantité éliminée par le lit. Le facteur débit d'alimentation n'est pas significatif ainsi que les interactions hauteur-débit et concentration-débit.

Le profil des interactions présente des droites parallèles indiquant que les interactions AC et BC sont négligeables.

L'interaction entre la hauteur et la concentration est de -540, signifie que l'effet de la hauteur est plus élevé quand la concentration est faible.

- **Analyse de la variance :**

Comme nous l'avons vu précédemment, la validation du modèle repose sur l'analyse de la variance (Tableau III-25).

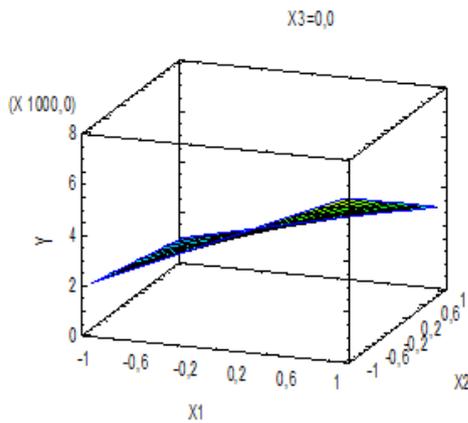
Tableau III-25 : Analyse de la Variance

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	Fobs	Fcrit
Liaison	3,18097E7	3	1,06032E7	63,04	4,76
Résidus	1,00924E6	6	168207,0		
Total	3,28189E7	9			

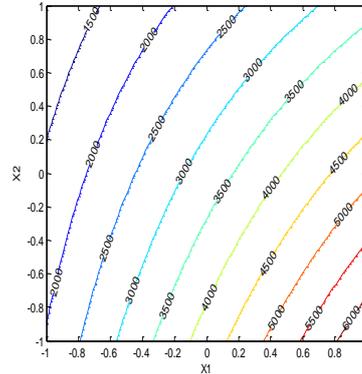
La grandeur F_{critique} représente $F_{(\alpha, p-1, N-p)}$ pour $\alpha = 0.05$. Comme $F_{\text{obs}} > F_{\text{critique}}$, donc le modèle est globalement significatif.

Optimisation :

Avant de déterminer le point optimal, une représentation graphique de la réponse en trois dimensions avec les courbes d'iso-réponses sont données sur la Figure III-47



Représentation en 3 dimensions



Graphe d'iso-réponses

Figure III-47 : Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X₁ et X₂

La méthode usuelle pour la détermination de l'optimum c'est la méthode de la plus grande pente.

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 1640 - 540 * X_2$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = -997,5 - 540 * X_1$$

Au niveau bas de chaque facteur (X₁=-1 et X₂=-1) :

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 2180$$

⇒ Il faut diminuer X₂ et augmenter X₁ pour maximiser la réponse

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = -457,5$$

La variable X₂ se trouve au niveau bas, donc on garde les signes -1 dans la colonne de X₂ et on augmente la valeur de X₁ avec un pas de progression égal à 0,25.

Le tableau donne les valeurs de la réponse en respectant le niveau de X₂ et le pas de progression de X₁.

Tableau III-26 : Optimisation de la réponse après fixation de X_2

X_2 (fixée à -1)	X_1	Y
-1	-1	2046,5
-1	-0,75	2591,5
-1	-0,5	3136,5
-1	-0,25	3681,5
-1	0	4226,5
-1	0,25	4771,5
-1	0,75	5861,5
-1	1	6406,5

$$\Delta X_1 = 0,25$$

L'optimum de la réponse se trouve au niveau bas de X_2 et au niveau haut de X_1 . La quantité maximale éliminée au point de percée égale à 6406,5 mg.

Au niveau haut de chaque facteur ($X_1=+1$ et $X_2=+1$)

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 1100 \Rightarrow \text{Il faut diminuer } X_2 \text{ et augmenter } X_1 \text{ pour maximiser la réponse}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = -1537,5$$

La variable X_1 est à son niveau (+1), donc on garde les signes (+1) dans la colonne de X_1 et on fait diminuer X_2 avec un pas de progression de 0,25.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III-27.

Tableau III-27 : Optimisation de la réponse après fixation de X_1

X_2	X_1 (fixée à +1)	Y
1	1	3331,5
0,75	1	3715,87
0,5	1	4100,25
0,25	1	4484,62
0	1	4869
-0,25	1	5253,37
-0,75	1	6022,12
-1	1	6406,5

$$\Delta X_2 = 0,25$$

L'optimum de la réponse se trouve au niveau bas de X_2 et au niveau haut de X_1 à une quantité maximale d'élimination de 6406,5mg. Ce résultat confirme les principes de la dynamique de l'adsorption :

- La quantité éliminée par le lit au point de percée diminue avec la concentration, et augmente avec la hauteur.

Qp (Biosorption) :

La forme générale des modèles de plan factoriel pour décrire la relation entre une réponse Y et 3 facteurs indépendants est une fonction polynomiale du 1^{er} degré qui s'écrit :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \dots \dots (III -31)$$

A l'aide du logiciel Statgraphics, nous déterminons les coefficients de l'équation et faire par la suite les analyses statistiques nécessaires pour valider le modèle.

Le tableau III-28 donne les valeurs des coefficients du modèle, et la Figure III-48 permet une première vérification de l'adéquation du modèle.

Tableau III-28 : Les coefficients du modèle

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>
constant	3965,6
A:X1	1370,75
B:X2	-600,75
C:X3	-68,25
AB	-23,25
AC	564,25
BC	-834,25
ABC	-336,75

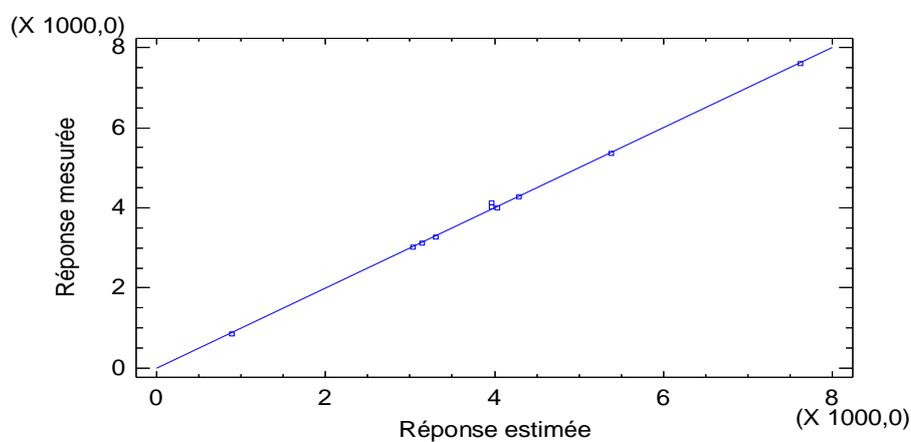


Figure III-48 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le test statistique qui permet la vérification de la qualité de la modélisation, est la statistique R^2 et R^2 ajusté. Plus la valeur de R^2 est proche de 1, plus est fidèle le modèle dans sa représentation des données.

La valeur du $R^2 = 99,8669\%$ et R^2 ajusté = $99,4009\%$, signifie que la réponse est très bien expliquée par le modèle proposé.

- **Analyse des coefficients du modèle :**

Les résultats de l'analyse des coefficients du modèle sont donnés dans le tableau III-29.

Tableau III-29 : les paramètres du modèle et leurs critères de Student calculé

Coefficient	Valeur	Erreur type	Statistique t	$T(0,025 ; 2)$
Constante	3965,6	42,4093	93,5079	2,92
X1	1370,75	47,415	28,9096	
X2	-600,75	47,415	-12,67	
X3	-68,25	47,415	-1,43942	
X1*X2	-23,25	47,415	-0,490351	
X1*X3	564,25	47,415	11,9002	
X2*X3	-834,25	47,415	-17,5946	
X1*X2*X3	-336,75	47,415	-7,10218	

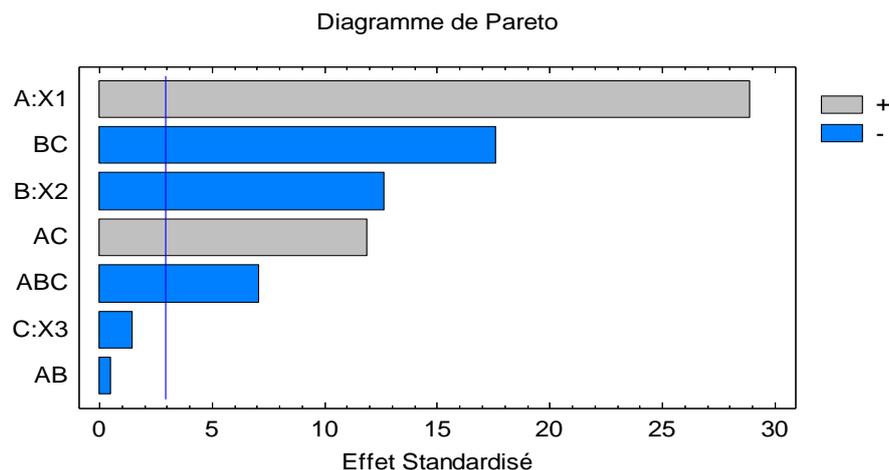


Figure III-49 : Diagramme de Pareto du modèle

En comparant le critère le critère de Student observé à la valeur critique $t_{obs} > t_{crit}=2.92$, nous obtenons deux effets non significatifs : le facteur X_3 et l'interaction X_1X_2 .

Le modèle de la réponse s'écrit :

$$Y = 3965,6 + 1370,75*X_1 - 600,75*X_2 + 564,25*X_1*X_3 - 834,25*X_2*X_3 - 336,75*X_1*X_2*X_3 \dots\dots(III-32)$$

Avec les coefficients de détermination :

$$R^2 = 99,7129\%$$

$$R^2 \text{ ajusté} = 99,3541\%$$

On refait le test de Student pour vérifier la significativité des facteurs influents :

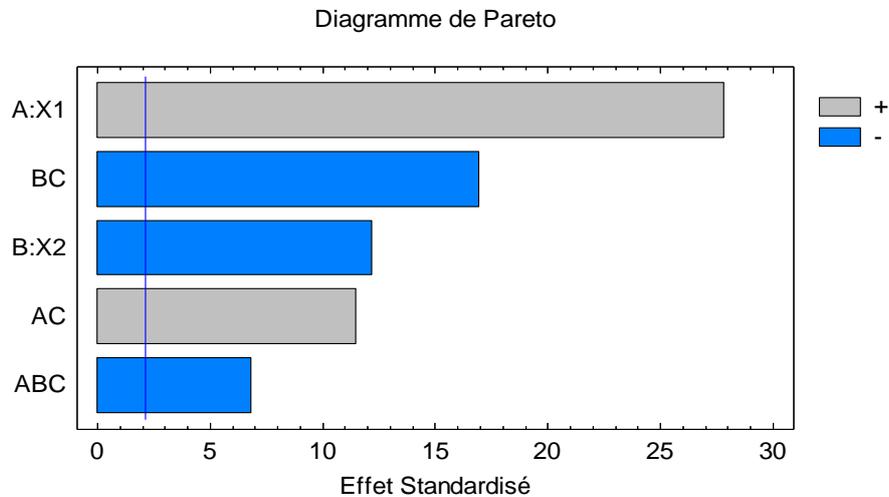


Figure III-50 : Diagramme de Pareto du modèle ajusté

Le diagramme de Pareto (Figure III-50) nous montre que les facteurs restent toujours importants dans le même ordre d'importance.

Le facteur X_1 (la hauteur du lit) est le plus influent (de signe positif). Une augmentation de la hauteur du lit permet d'obtenir une meilleure élimination du phénol au point de percée.

Le facteur X_2 (la concentration de phénol) est de signe négatif il porte moins d'importance que la hauteur du lit. Le tracé de profil des effets montre qu'une augmentation de la concentration du phénol fait diminuer la quantité du phénol éliminée par le lit.

Le débit d'alimentation apparait comme un facteur ayant une action beaucoup moins importante sur la réponse (Figure III-51).

Sur le profil des interactions (Figure III-52), on remarque une forte interaction entre la concentration du phénol-le débit d'alimentation, la hauteur du lit-débit d'alimentation, et entre les trois facteurs.

Une variation de la réponse est nettement plus prononcée à un débit élevée qu'au faible débit. Donc, l'augmentation de ce facteur a tendance à renforcer l'effet positif de la hauteur ce qui peut être dû à l'effet de l'interaction hauteur-débit ayant un signe positif.

L'interaction entre la concentration et le débit est de -834,25, signifie que l'effet de la concentration est plus élevé quand le débit est élevé.

D'autre part, sur le profil des interactions de la même figure III-51, nous observons un effet d'interaction entre la hauteur et la concentration est négligeable.

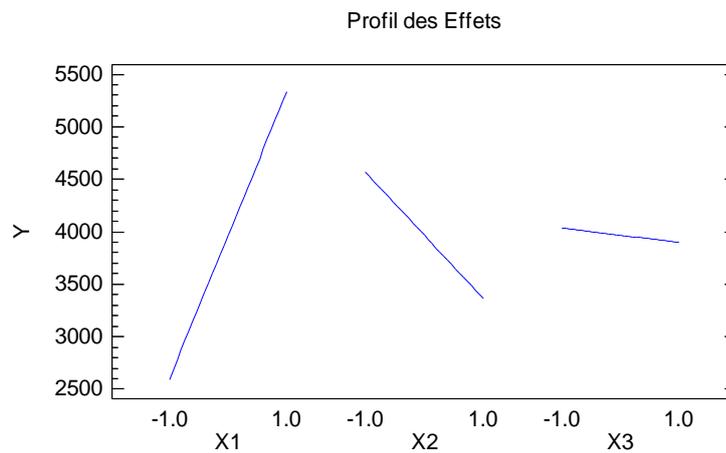


Figure III-51 : Profil des Effets

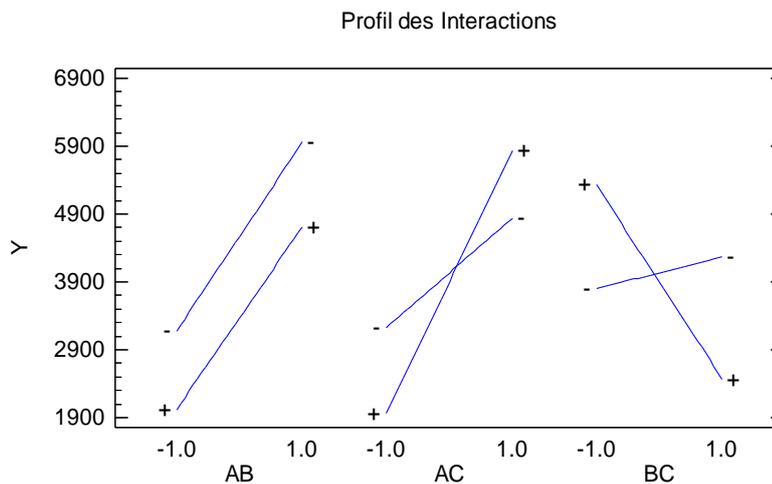


Figure III-51 : Profil des interactions

- **Analyse de la variance :**

L'analyse de la variance nous permet de voir si les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse. Les résultats de l'analyse de la variance sont regroupés dans le tableau III-30.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III-30 : Analyse de la Variance

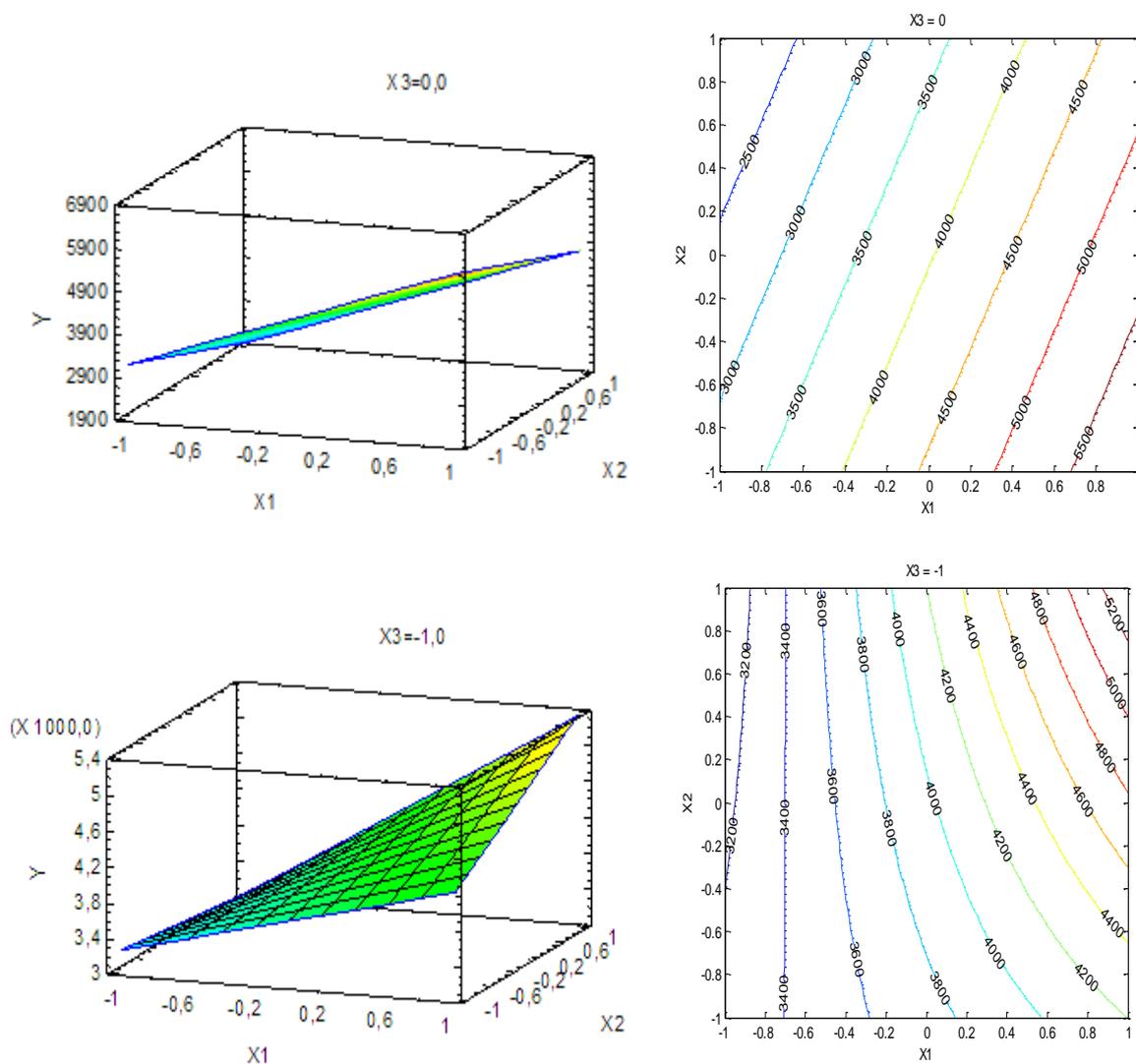
Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F_{obs}	F_{crit}
Liaison	2,69409E7	5	5,38817E6	277,88	6,26
Résidus	77559,9	4	19390,0		
Total	2,70184E7	9			

Pour la signification globale, la valeur de F_{obs} donnée dans le tableau III-30 est supérieure à celle critique $F_{(0,05;5;4)}$.

La régression est donc significative à un niveau de confiance d'environ 95%.

Optimisation :

Le modèle de la réponse peut être représenté par le Figure III-52.



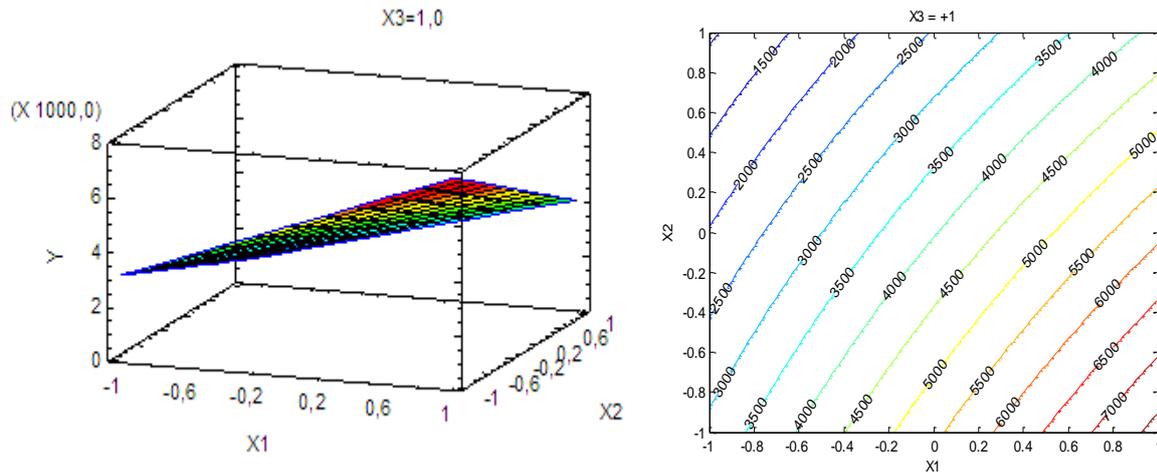


Figure III-52: Représentation de la variation de la réponse en trois dimensions et courbes d'isorréponses

D'après les courbes d'iso-réponses, nous notons l'effet positif de la concentration au faible débit.

De plus, la quantité éliminée par le lit, est beaucoup plus importante lorsqu'on se rapproche de l'extrémité supérieure du troisième facteur.

Pour atteindre notre objectif, c'est-à-dire le point optimal une analyse par la méthode de la plus grande pente a été effectuée sur les résultats obtenus :

Pour faciliter la démarche, on fixe le troisième facteur à son niveau haut (+) qui donne des meilleures réponses, comme la montre la Figure

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 1935 - 336,75 * X_2$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = -1435 - 336,75 * X_1$$

Au niveau bas de chaque facteur ($X_1=-1$ et $X_2=-1$) :

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 2271,75 \quad \Rightarrow \text{Il faut diminuer } X_2 \text{ et augmenter } X_1 \text{ pour maximiser la réponse}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = -1098,25$$

La variable X_2 se trouve au niveau bas, donc on garde les signes -1 dans la colonne de X_2 et on augmente la valeur de X_1 avec un pas de progression égal à 0,25.

Le tableau III-31 donne les valeurs de la réponse en respectant le niveau de X_2 et le pas de progression de X_1 .

Tableau III-31: Optimisation de la réponse après fixation de X_2 et X_3

X_2 (fixée à -1)	X_1	X_3 (fixée à +1)	Y
-1	-1	1	3128,85
-1	-0,75	1	3696,78
-1	-0,5	1	4264,72
-1	-0,25	1	4832,66
-1	0	1	5400,6
-1	0,25	1	5968,54
-1	0,75	1	7104,41
-1	1	1	7672,35

$$\Delta X_1 = 0,25$$

L'optimum de la réponse se trouve au niveau bas de X_2 et au niveau haut de X_1 et X_3 . La quantité maximale éliminée au point de percée égale à 7672,35 mg.

Au niveau haut de chaque facteur ($X_1=+1$ et $X_2=+1$)

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 1598,25 \quad \Rightarrow \text{Il faut diminuer } X_2 \text{ et augmenter } X_1 \text{ pour maximiser la réponse}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = -1771,75$$

La variable X_1 est à son niveau (+1), donc on garde les signes (+1) dans la colonne de X_1 et on fait diminuer X_2 avec un pas de progression de 0,25.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III-32.

Tableau III-32: Optimisation de la réponse après fixation de X_1 et X_3

X_2	X_1 (fixée à +1)	X_3 (fixée à +1)	Y
1	1	1	4128,85
0,75	1	1	4571,78
0,5	1	1	5014,72
0,25	1	1	5457,66
0	1	1	5900,6
-0,25	1	1	6343,54
-0,75	1	1	7229,41
-1	1	1	7672,35

$$\Delta X_2 = 0,25$$

L'optimum de la réponse se trouve au niveau bas de X_2 et au niveau haut de X_1 et X_3 à une quantité maximale d'élimination de 7672,35mg.

En biosorption, l'augmentation de débit donne un effet positif sur la quantité éliminée par le lit au point de percée. Cependant, en adsorption l'effet de débit dans l'intervalle expérimental choisi n'est pas significatif.

L'apport important de phénol et de nutriments aux bactéries favorise la biodégradation du phénol, la valeur maximale est donnée à une faible concentration, avec une hauteur et un débit élevés.

Taux d'amélioration :

Supposons que le modèle de réponse est un modèle linéaire avec interaction de forme :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \dots\dots(III-33)$$

Le tableau rassemble les valeurs des coefficients du modèle après l'exécution de Statgraphics XV sur les résultats.

Tableau III-33: Estimation des coefficients du modèle

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>
Constante	33,605
A:X1	-16,4688
B:X2	10,7188
C:X3	-7,72125
AB	10,9237
AC	15,2338
BC	-27,9388
ABC	6,73625

L'équation du modèle proposé s'écrit donc :

$$Y = 33,605 - 16,4688*X_1 + 10,7188*X_2 - 7,72125* X_3 + 10,9237*X_1*X_2 + 15,2338*X_1*X_3 - 27,9388*X_2*X_3 + 6,73625*X_1*X_2*X_3 \dots\dots\dots(III-34)$$

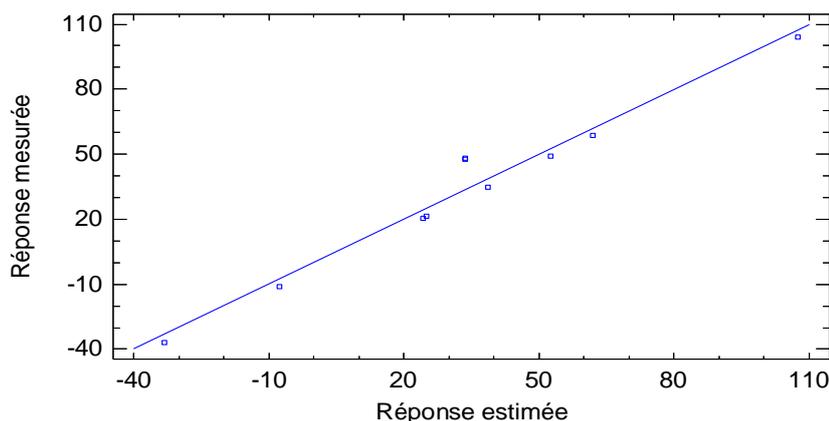


Figure III-53: Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

La corrélation assez satisfaisante ($R^2 = 96,2018\%$ R^2 ajusté = $82,9082\%$), entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs mesurées expérimentalement est illustrée par la Figure III-53.

- **Analyse des coefficients du modèle (test de Student) :**

Pour éliminer les effets peu influents, et ne conserver que les paramètres les plus significatifs le diagramme de Pareto semble le plus approprié à ce genre d'ajustement. Le diagramme de Pareto présente les données du tableau III-34.

Tableau III-34: Analyse des coefficients du modèle

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>	<i>Erreur type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>t_{critique}</i>
Constante	33,605	5,06286	6,63755	2,92
X1	-16,4688	5,66045	-2,90944	
X2	10,7188	5,66045	1,89362	
X3	-7,72125	5,66045	-1,36407	
X1*X2	10,9237	5,66045	1,92984	
X2*X3	-27,9387	5,66045	-4,93578	
X1*X3	15,2337	5,66045	2,69126	
X1*X2*X3	6,73625	5,66045	1,19006	

$t_{(0,025 ; 2)} = t_{\text{critique}} = 2,92$

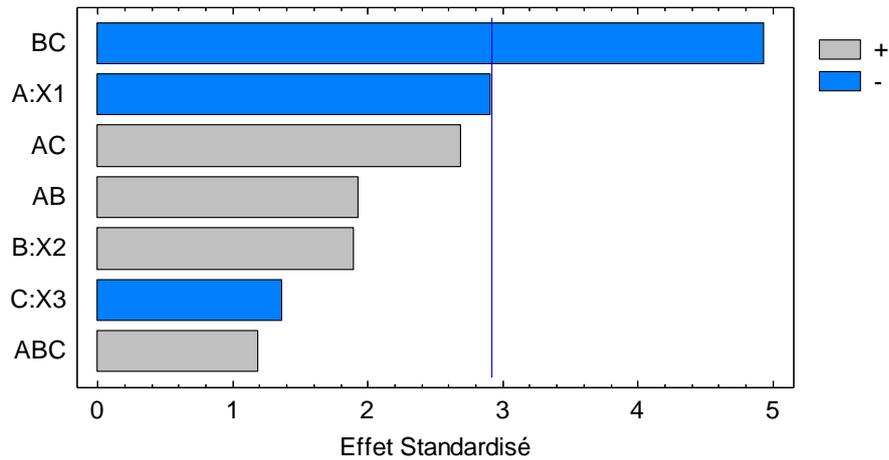


Figure III-54: Diagramme de Pareto du modèle

Partant de l'hypothèse : Si $t_{obs} < t_{critique} \Rightarrow$ le facteur est non significatif

Le retrait de cinq termes, réduit le modèle à :

$$Y = 33,605 - 16,4688 * X_1 - 27,9388 * X_2 * X_3$$

Avec:

$R^2 = 62,3412\%$

$R^2 \text{ ajusté} = 51,5815\%$

Le modèle n'a plus rien à voir avec le modèle initial. La recherche de la simplicité a été poussée trop loin.

La technique de la régression pas à pas a été utilisée pour ajuster le modèle :

Le premier coefficient à éliminer c'est l'interaction ABC, le modèle ajusté s'écrit :

$$Y = 33,605 - 16,4688 * X_1 + 10,7188 * X_2 - 7,72125 * X_3 + 10,9237 * X_1 * X_2 + 15,2338 * X_1 * X_3 - 27,9388 * X_2 * X_3 \dots\dots\dots(III-35)$$

Avec :

$R^2 = 93,5123 \%$

$R^2 \text{ ajusté} = 80,5368 \%$

Le retrait du terme ABC a un peu modifié la qualité du modèle. Le R^2 est encore élevé, mais il commence à diminuer.

Maintenant, on passe au terme C, le modèle devient :

$$Y = 33,605 - 16,4688 * X_1 + 10,7188 * X_2 + 10,9237 * X_1 * X_2 + 15,2338 * X_1 * X_3 - 27,9388 * X_2 * X_3 \dots\dots\dots(III-36)$$

Avec :

$$R^2 = 89,9786 \%$$

$$R^2 \text{ ajusté} = 77,4519 \%$$

On constate que le retrait successif des termes du modèle diminue régulièrement les coefficients de détermination.

Dans notre cas, le modèle choisi pour l'analyse statistique est le modèle complet sans l'interaction ABC.

Pour valider ce modèle, on passera directement à l'analyse de la variance.

- **Analyse de la variance :**

Comme nous l'avons rappelé déjà, cette approche nous permettra de connaître si la modélisation proposée pour un processus est bien adaptée au phénomène étudié.

$$F_{(0,05 ; 6 ; 3)} = F_{\text{critique}} = 8,94.$$

D'après le tableau III-35, $F_{\text{obs}} = 7,21 < F_{\text{critique}}$ indiquant la non adéquation du modèle proposée.

Il faut adopter donc un autre modèle et refaire toute l'analyse. Il est nécessaire de faire des essais supplémentaires pour pouvoir déterminer de nouveaux coefficients. On passera d'un modèle du premier degré à un modèle de second.

Tableau III-35 : Analyse de la variance

<i>Source</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>DDL</i>	<i>Carré moyen</i>	<i>Fobs</i>	<i>Fcrit</i>
Liaison	12621,6	6	2103,6	7,21	8,94
Résidus	875,667	3	291,889		
Total	13497,3	9			

Plan composite :

Les résultats des essais en étoile rajoutés au plan factoriel avec deux essais en plus au centre du domaine sont récapitulés dans le tableau III-36.

Tableau III-36 : Matrice d'expérience

N° de l'essai	Les facteurs			La réponse
	X1	X2	X3	T(%)
1	-1	-1	-1	34,98
2	+1	-1	-1	-36,8
3	-1	+1	-1	103,92
4	+1	+1	-1	48,89
5	-1	-1	+1	58,42
6	+1	-1	+1	20,63
7	-1	+1	+1	-11,34
8	+1	+1	+1	21,51
9	-1	0	0	70
10	+1	0	0	35,1
11	0	-1	0	15,09
12	0	+1	0	30,71
13	0	0	-1	57,53
14	0	0	+1	85,95
15	0	0	0	48,34
16	0	0	0	47,5
17	0	0	0	48
18	0	0	0	47,9

L'exécution de Statgraphics XV a permis de déterminer les coefficients du modèle (Tableau III-37) avec une évaluation préliminaire du modèle proposé (Figure III-56).

Tableau III-37 : Les coefficients du modèle

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>
Constante	51,991
A:X1	-16,665
B:X2	10,137
C:X3	-3,335
AA	-3,4969
AB	10,9237
AC	15,2337
BB	-33,1469
BC	-27,9388
CC	15,6931
ABC	6,73625

La corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées (Figure III-56) est peu satisfaisante, $R^2 = 94,7028\%$ et $R^2 \text{ ajusté} = 87,1353\%$.

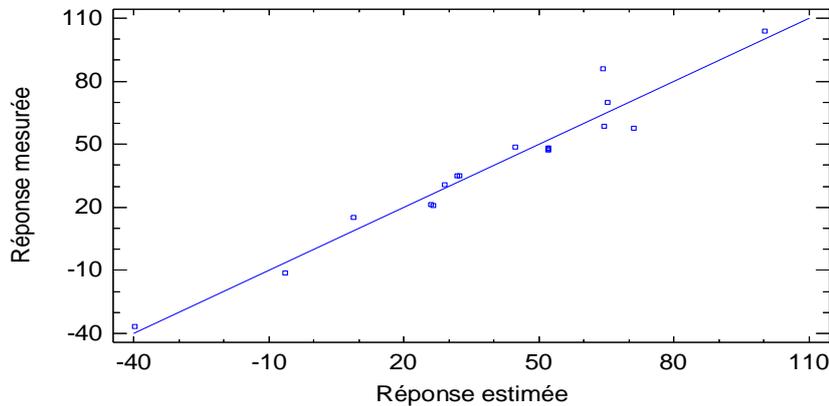


Figure III-56: Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

La réponse calculée au centre du domaine expérimental à partir du modèle donné par l'équation III.37 égale « 51,991 » cette valeur représente le terme constant du modèle qui est obtenue en annulant tout les autres termes (les paramètres se trouvent au point « 0 »). D'après le tableau d'expérience, la moyenne des réponses au centre du domaine est égale à « 47,93 ». Plus les deux valeurs sont proches plus on accepte le modèle proposé [93]. Cette hypothèse est confirmée pour notre cas.

- **Analyse des coefficients du modèle :**

Après la détermination des coefficients du modèle, l'analyse statistique de ces coefficients par le test de Student identifie les facteurs significatifs et ceux qui portent un effet négligeable sur la réponse.

Le tableau III-38 regroupe les résultats obtenus, avec une représentation graphique du degré de significativité de ces coefficients par le diagramme de Pareto.

Tableau III-38: Analyse des coefficients

<i>Coefficient</i>	<i>Valeur</i>	<i>Erreur type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>t_{critique}</i>
Constante	51,991	4,60157	11,2985	1,86
X1	-16,665	3,69891	-4,50538	
X2	10,137	3,69891	2,74053	
X3	-3,335	3,69891	-0,901616	

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

X1*X2	10,9238	4,13551	2,64145
X1*X3	15,2337	4,13551	3,68364
X2*X3	-27,9387	4,13551	-6,75582
X1*X2*X3	6,73625	4,13551	1,62888
X1*X1	-3,4969	7,10584	-0,492117
X2*X2	-33,1469	7,10584	-4,66474
X3*X3	15,6931	7,10584	2,20848

$t(0,025 ; 8) = t_{\text{critique}} = 1,86$

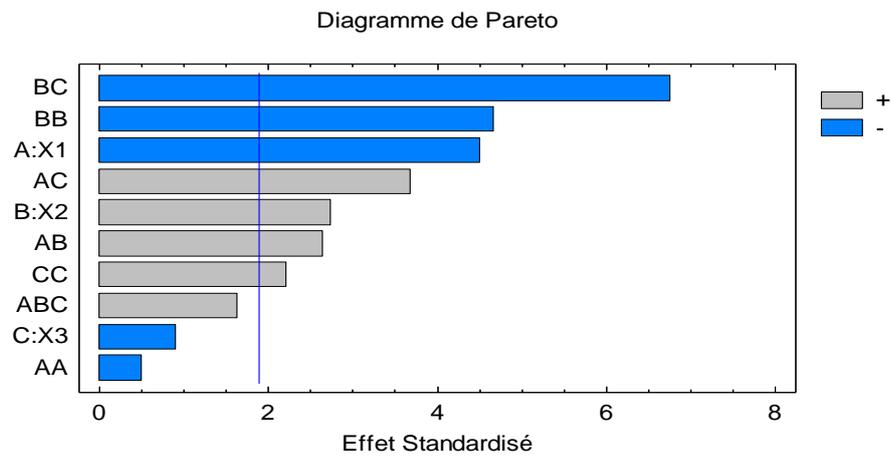


Figure III-57: Diagramme de Pareto du modèle

D'après le tableau III-38 et le Diagramme de Pareto, les coefficients de l'effet quadratique AA, l'effet linéaire C, et l'interaction d'ordre deux ABC peuvent être retirés en vue d'obtenir un meilleur modèle.

L'examen des coefficients significatifs par le test de Student donne le diagramme de Pareto suivant :

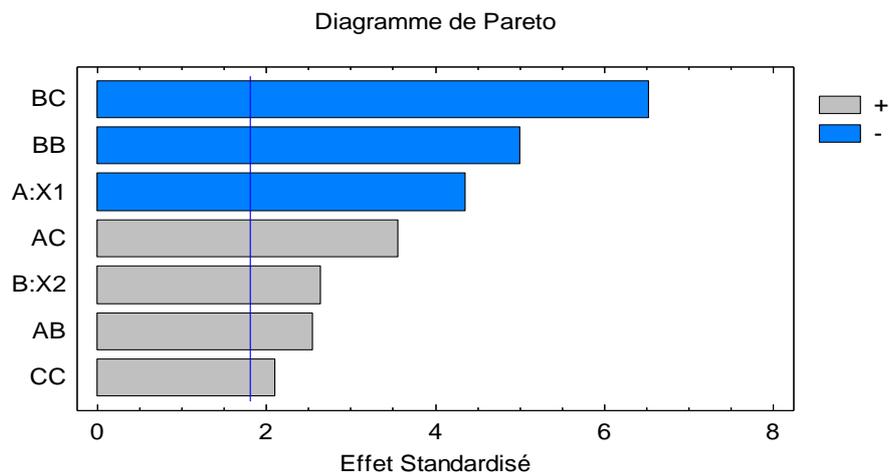


Figure III-58: Diagramme de Pareto du modèle ajusté

Le nouveau modèle s'écrit :

$$Y = 51,4269 - 16,665*X1 + 10,137*X2 + 10,9238*X1*X2 + 15,2337*X1*X3 - 27,9387*X2*X3 - 34,3877*X2*X2 + 14,4523*X3*X3 \dots\dots\dots(III-37)$$

Avec :

R² = 91,8965%

R² ajusté = 86,224%

La Figure III-58 montre que les coefficients sont toujours significatifs et dans le même ordre. Donc, on voit bien que l'interaction BC est le facteur le plus influent sur la réponse. De plus, l'effet quadratique de la concentration est supérieur à son effet linéaire, signifie qu'un petit changement de concentration provoque un changement important de la réponse [94].

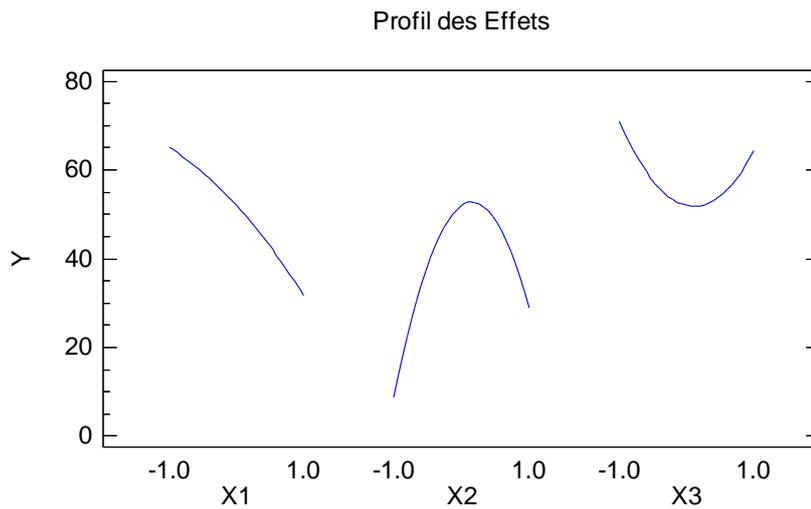


Figure III-59 : Profil des Effets

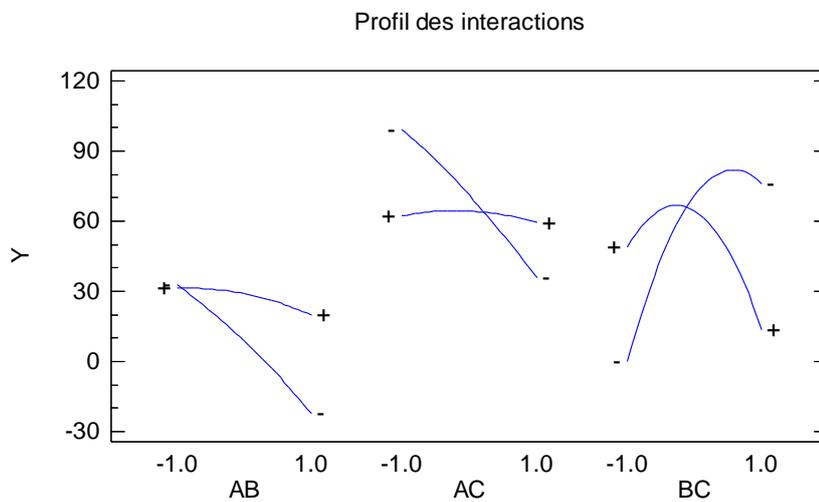


Figure III-60 : Profil des interactions

L'effet quadratique négatif de la concentration et l'effet quadratique positif de débit, indique que la réponse passe par un maximum par rapport à la concentration et par un minimum par rapport au débit (Figure III-59) et cela en prenant en considération le facteur étudié et les autres se trouvent au centre de leurs domaines expérimentaux.

Le facteur « hauteur de lit » présente une allure monotone sur le profil des effets, montre l'absence de son effet quadratique dans le modèle de la réponse. Le signe de son effet linéaire est négatif, indique qu'une augmentation de la hauteur fait diminuer la réponse.

La Figure III-60, montre une forte interaction entre les coefficients deux à deux. L'interaction entre la hauteur et la concentration indique que le taux d'amélioration diminue avec la hauteur à faible concentration.

L'interaction entre la concentration et le débit est plus forte que l'interaction entre la hauteur et le débit.

Plus le débit augmente plus la réponse augmente avec la diminution de la concentration, ce qui donne une interaction BC négative.

Le dernier point à analyser c'est l'adéquation globale du modèle.

- **Analyse de la variance (test de Fisher) :**

En se basant toujours sur le critère de Fisher nous obtenons :

$F_{\text{critique}} = F_{(0,05 ; 7 ; 10)} = 3,14 < F_{\text{obs}} = 16,2$. Le modèle est donc adéquat.

Tableau III-39 : Analyse de la Variance

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	Fobs	Fcrit
Liaison	16614,8	7	2373,54	16,20	3,14
Résidus	1465,11	10	146,511		
Total	18079,9	17			

Optimisation :

Le modèle proposé est de second degré. L'optimum de la réponse est obtenu donc par l'annulation des dérivés partiels de la réponse par rapport à X_1 , X_2 , X_3 .

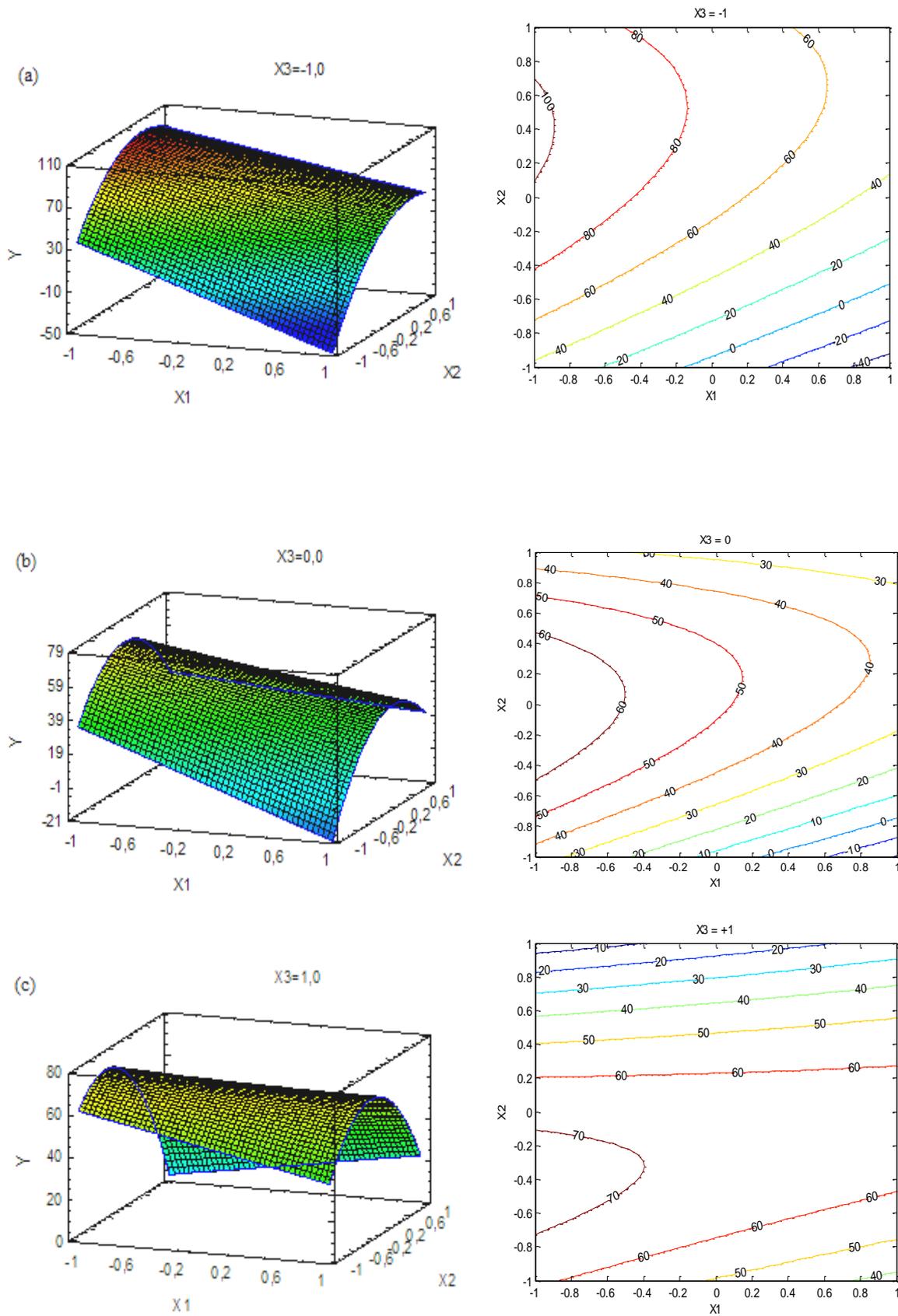


Figure III-61 : Surfaces de réponse et courbes d'isoréponses de la concentration de phénol en fonction de la hauteur du lit

L'analyse des courbes d'isoréponse (a, b, c) de la Figure III-61 montre une augmentation de la réponse avec la diminution de X_1 .

Cette réponse augmente aussi avec X_2 ensuite diminue au-delà de $X_2 = 0$. Les courbes sont présentées par des branches hyperboliques par rapport à X_2 .

Il paraît clair que la réponse est élevée pour un intervalle de X_2 entre 0,1 et 0,7 et pour un intervalle de X_1 entre -1 et -0,9. La réponse optimale se trouve au niveau bas de X_3 .

Pour confirmer ces résultats, on passera aux dérivés partiels de l'équation de la réponse :

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -16,665 + 10,92 * X_2 + 15,2337 * X_3 = 0$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 10,137 + 10,9238 * X_1 - 68,775 * X_2 - 27,9387 * X_3 = 0$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_3} = 15,2337 * X_1 - 27,9387 * X_2 + 28,904 * X_3 = 0$$

La résolution de ce système d'équations donne un point optimal de coordonnées :

$$X_1 = -0,9999$$

$$X_2 = 0,394$$

$$X_3 = -1$$

La valeur de la réponse qui correspond au point optimal est égale à 103,135%.

D'après la Figure III.61, le taux d'amélioration optimal se situe à une faible hauteur et faible débit. La variation de ce dernier en fonction de la concentration suit une forme hyperbolique, la concentration optimale est de 787,9mg/l.

L'étude présentée dans ce manuscrit a montré que les conditions optimales obtenues sont différentes selon le type de traitement et la réponse choisie.

D'après les résultats, les quantités éliminées au point de percée par la biosorption sont élevées par rapport à l'adsorption.

CONCLUSION

GENERALE

La caractérisation et l'optimisation d'un système hybride couplant la biodégradation et l'adsorption reste encore problématique en raison des connaissances insuffisantes sur les conditions biologiques de développement du milieu et les mécanismes réactionnels qui sont associés à ce type de traitement.

La conception d'un réacteur en continu a nécessité préalablement le choix d'un garnissage, la bactérie spécifique pour la dégradation du phénol et le mode d'écoulement.

Les résultats présentés montrent que le charbon actif en grains peut être un matériau à privilégier, permettant à la fois sa colonisation par les microorganismes et ayant une capacité d'adsorption élevée vis-à-vis le phénol.

D'autre part, pour caractériser les mécanismes physicochimiques et biologiques, des expériences en batch des phénomènes découplés ont été réalisées : isothermes d'adsorption, et cinétiques de biodégradation.

La bactérie *Pseudomonas aeruginosa* a été sélectionnée dans notre étude, vu son pouvoir dégradant des composés organiques. Les résultats de biodégradation en batch ont montré que l'adaptation de la bactérie au phénol est nécessaire pour le traitement des fortes concentrations en phénol.

Nous avons ensuite utilisé la méthodologie des plans d'expériences comme outil d'optimisation. Elle consiste dans un premier temps à réaliser une recherche des paramètres influents par l'utilisation de plan factoriel.

Certains plans permettent de modéliser l'évolution de la réponse considérée au moyen d'une forme quadratique. Il est alors possible de retrouver analytiquement l'optimum de la surface étudiée. Le plan présenté, permettant de mettre en œuvre cette méthodologie dite « surfaces de réponse », est de type composite centré. Il présente l'avantage d'être simple à définir et d'être basé sur une structure de plan factoriel.

La méthode d'optimisation directe par les plans d'expériences a été élaborée et testée, puis comparée avec les méthodes d'optimisation classiques.

CONCLUSION GENERALE

La première application de la méthodologie concerne la cinétique de biodégradation du phénol. L'objectif est de déterminer l'influence de la taille de l'inoculum et la température sur la durée de traitement.

L'étude réalisée nous a permis de constater, que la variation de la taille de l'inoculum a un effet majeur sur le temps de dégradation. A 30°C, la dégradation est meilleure avec une biomasse élevée. De plus, le temps de dégradation augmente avec la température en présence d'une faible quantité de biomasse.

Le modèle d'optimisation, exprimant la variation du temps de dégradation en fonction de la température (X_1) et la taille de l'inoculum (X_2) est un modèle d'ordre 1 sans interaction de la forme suivante :

$$Y = 5,625 + 0,875 * X_1 - 3,375 * X_2$$

Les conditions optimales de dégradation du phénol sont :

- $X_1 = 30^\circ\text{C}$
- $X_2 = 521,76\text{mg/l}$

La seconde étude est réalisée dans le but de déterminer l'effet de la masse du charbon (X_1), la concentration de phénol (X_2), et la température (X_3) sur la capacité d'adsorption du phénol à l'équilibre. Sur le domaine expérimental choisi, les résultats ont montré l'absence de l'effet de la température sur la réponse.

Le modèle est exprimé uniquement en fonction de la masse du charbon (X_1) et la concentration de phénol (X_2) par une forme linéaire d'ordre 1 avec interaction :

$$Y = 12,278 - 6,28 * X_1 + 6,42 * X_2 - 3,07 * X_1 * X_2$$

Les conditions optimales qui correspondent à une capacité d'adsorption maximale sont :

- La masse de charbon actif : 10g
- La concentration de phénol : 300mg/l

Nous nous sommes ensuite intéressés au mode continu, notre étude a montré que l'association de l'adsorption et de la biodégradation au sein d'un unique procédé permet de bénéficier des avantages de chacune d'entre elles tout en palliant à leurs inconvénients.

CONCLUSION GENERALE

L'alimentation ascendante améliore de façon notable le processus de dégradation. Cette technique permet la régénération in situ de l'adsorbant.

La première étude a été réalisée en écoulement descendant pour déterminer l'effet de la concentration de phénol (X_1) et la hauteur du lit (X_2) sur la quantité éliminée par le lit au point de percée.

En adsorption, le modèle établi est d'ordre 1 avec interaction de la forme :

$$Y = 1530,0 - 435,0 * X_1 + 1460,0 * X_2 - 385,0 * X_1 * X_2$$

Le paramètre le plus influent est la hauteur du lit, la quantité éliminée augmente avec ce dernier. L'effet de la concentration est plus marqué au niveau haut de la hauteur.

Les conditions optimales qui donnent une quantité maximale de phénol éliminée sont :

- La concentration de phénol = 300mg/l
- La hauteur de lit = 6cm

En biosorption, la présence des bactéries donne une autre orientation du modèle d'optimisation. La réponse est exprimée par un modèle d'ordre 2 en introduisant l'effet quadratique de la hauteur du lit et la concentration de phénol :

$$Y = 3710,46 - 253,833 * X_1 + 1915,0 * X_2 - 286,75 * X_1 * X_2 - 591,375 * X_1 * X_1 - 1247,88 * X_2 * X_2$$

Le paramètre le plus influent est la hauteur du lit. Au centre du domaine de chaque paramètre la réponse passe par un maximum. La valeur maximale de la réponse est donnée au point dont les coordonnées sont les suivantes :

- La concentration de phénol = 505,8mg/l
- La hauteur de lit = 5,72cm

De même, le modèle élaboré pour le taux d'amélioration est d'ordre 2 avec l'absence de l'effet de la hauteur et présence de son effet quadratique :

$$Y = 147,095 + 23,9683 * X_1 - 60,9138 * X_1 * X_1 - 60,4888 * X_2 * X_2$$

CONCLUSION GENERALE

La réponse passe par un maximum au point optimal de coordonnées :

- $X_1 = 718,85\text{mg/l}$
- $X_2 = 4,5\text{cm}$

Une autre étude d'optimisation est réalisée en introduisant un autre facteur qui est le débit d'alimentation en écoulement ascendant.

Les résultats obtenus ont abouti à des modèles linéaires d'ordre 1 pour l'adsorption et la biosorption :

Adsorption :

$$Y = 3229 + 1640*X_1 - 997,5*X_2 - 540*X_1*X_2$$

Biosorption :

$$Y = 3965,6 + 1370,75*X_1 - 600,75*X_2 + 564,25*X_1*X_3 - 834,25*X_2*X_3 - 336,75*X_1*X_2*X_3$$

En adsorption, le débit n'a présenté aucun effet, alors qu'en biosorption l'interaction entre la hauteur et la concentration n'est pas significative mais une forte interaction est observée de type hauteur/débit et concentration/débit.

Les conditions optimales donnant une meilleure élimination du phénol par le lit au point de percée sont :

Adsorption :

- La concentration de phénol : 300mg/l.
- La hauteur de lit : 9cm.

Ces conditions sont les mêmes pour la biosorption sauf que le débit doit être à son niveau haut de 10ml/mn.

La quantité éliminée en biosorption est de 7672,35mg, elle est supérieure à celle trouvée en adsorption qui est de l'ordre de 6406,5mg.

Pour le taux d'amélioration, le modèle d'optimisation est d'ordre 2 de la forme :

CONCLUSION GENERALE

$$Y = 51,4269 - 16,665*X_1 + 10,137*X_2 + 10,9238*X_1*X_2 + 15,2337*X_1*X_3 - 27,9387*X_2*X_3 - 34,3877*X_2*X_2 + 14,4523*X_3*X_3$$

Au centre du domaine des paramètres étudiés, deux paramètres sont fixés au centre et on fait varier la réponse par rapport à l'autre, les résultats ont montré que le taux diminue avec la hauteur, passe par un maximum par rapport à la concentration, et passe par un minimum par rapport au débit.

Les conditions optimales pour un taux d'amélioration le plus élevés qui est de 103,135% , sont:

- La hauteur du lit : 4,5cm
- La concentration de phénol : 787,9mg/l
- Le débit d'alimentation : 5ml/mn

A l'issue de ce travail plusieurs perspectives de réflexion apparaissent:

1. Ce travail a été rapporté sur une molécule modèle, de manière à avoir des expériences reproductibles et bien définies. Il serait maintenant intéressant de travailler avec d'autres composés organiques polycycliques, puis avec des mélanges de plusieurs composés organiques, afin de mettre en évidence le rôle de l'adsorption compétitive sur les mécanismes mis en jeu.
2. Il semble intéressant de travailler avec d'autres types de charbon actif et comparer entre eux les résultats obtenus en se basant sur la surface spécifique, la taille des pores, etc....

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

[1] W. Xing, H.H. Ngo, S.H. Kim, W.S. Guo, P. Hagare, Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater, *Bioresource Technology* 99 (2008) 8674–8678.

[2] D.R. Simpson, Biofilm processes in biologically active carbon water purification, *Water Research* 42 (2008) 2839–2848.

[3] A. Kumar, S. Kumar, S. Kumar, D.V. Gupta, Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 155–166

[4] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 265–288.

[5] M.H. El-Naas, S.A. Al-Muhtaseb, S. Makhlof, Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 720–725.

[6] Y. Li, J. Li, C. Wang, P. Wang, Growth kinetics and phenol biodegradation of psychrotrophic *Pseudomonas putida* LY1, *Bioresource Technology* 101 (2010) 6740–6744.

[7] G.P. Prpich, A.J. Daugulis, Enhanced biodegradation of phenol by a microbial consortium in a solid-liquid two-phase partitioning bioreactor, *Biodegradation* 16 (2005) 329–339.

[8] J.-H. Kang, F. Kondo, Y. Katayama, Human exposure to bisphenol A, *Toxicology* 226 (2006) 79–89

[9] Article Info, A CASCADE of effects of bisphenol A, *Reproductive Toxicology* 28, 563–567 (2009).

[10] A.T.M. Din, B.H. Hameed, A.L. Ahmad, Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1522–1529.

[11] M.H. El-Naas, S. Al-Zuhair, S. Makhlof, Batch degradation of phenol in a spouted bed bioreactor system, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 267–272.

[12] 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.

- [13] Y.J. Liu, A.N. Zhang, X.C.Wang, Biodegradation of phenol by using free and immobilized cells of *Acinetobacter* sp. XA05 and *Sphingomonas* sp. FG03, *Biochemical Engineering Journal* 44 (2009) 187–192
- [14] Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire N°26, 2006.
- [15] Circulaire Française, Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer, N° 21, (2010).
- [16] J.M.V. Nabais, J.A. Gomes, Suhas, P.J.M. Carrott, C. Laginhas, S. Roman, Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 904–910.
- [17] B. Özkaya, Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, *Journal of Hazardous Materials* 129 (2006) 158–163
- [18] N. Massalha, A. Shaviv, I. Sabbah, Modeling the effect of immobilization of microorganisms on the rate of biodegradation of phenol under inhibitory conditions, *Water Research* 44 (2010) 5252 -5259
- [19] T.-P. Chung, H.-Y. Tseng, R.-S. Juang, Mass Transfer effect and intermediate detection for phenol degradation in immobilized *Pseudomonas putida* systems, *Process Biochemistry* 38 (2003) 1497-1507.
- [20] N. Sano, T. Yamamoto, D. Yamamoto, S.-I. Kim, A. Eiad-Ua, H. Shinomiya, M. Nakaiwa, Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite, *Chemical Engineering and Processing* 46 (2007) 513–519.
- [21] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381–394.
- [22] P.K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes and Pigments* 56 (2003) 239–249.
- [23] W.J. MASSCHELEIN, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, Cebedoc Editeur, 9-15, (1997).
- [24] F.R. Spellman, E.N.E. Whiting, *Environmental engineer's mathematics handbook*, CRC Press LLC, 183-185, (2005).

- [25] M. Badruzzaman, P. Westerhoff, D.R.U. Knappe, Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH), *Water Research* 38 (2004) 4002–4012
- [26] D. Kavak, Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design, *Journal of Hazardous Materials* (2009) 163 308-314,.
- [27] W. Jianlong, Q. Yi, N. Horan, E. Stentiford, Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology* 75 (2000) 157-161.
- [28] M. Clara, B. Strenn, E. Saracevic, N. Kreuzinger, Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge, *Chemosphere* 56 (2004) 843–851.
- [29] D.Z. Chen, J.X. Zhang, J.M. Chen, Adsorption of methyl tert-butyl ether using granular activated carbon : Equilibrium and kinetic analysis, *International Environmental Science Technology* 7 (2010) 235-242.
- [30] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346.
- [31] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄, *Journal of Hazardous Materials* 119 (2005) 189–194.
- [32] O. Hamdaoui, Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns, *Journal of Hazardous Materials* 138 (2006) 293–303.
- [33] S.H. Hasan, P. Srivastava, M. Talat, Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 312–322.
- [34] C. Manole Creangă, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, 2007.
- [35] N.J. Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, 2010.

- [36] Z. Aksu, F. Gönen, Z. Demircan, Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital®B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon, *Process Biochemistry* 38 (2002) 175-186.
- [37] C. Margarita Ramirez, M.P.d. Silva, G. Selma, L. Ferreira, E.O. Vasco, Mathematical models applied to the Cr(III) and Cr(VI) breakthrough curves, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 86-90.
- [38] R. Murillo, T. Garcia, E. Aylon, M.S. Callén, M.V. Navarro, J.M. Lopez, A.M. Mastral, Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling, *Carbon* 42 (2004) 2009–2017.
- [39] J.R.d. Liphay, T. Barkay, J. Vekova, S.J. Sorensen, Utilization of phenoxyacetic acid, by strains using either the ortho or meta cleavage of catechol during phenol degradation, after conjugal transfer of *tfdA*, the gene encoding a 2,4-dichlorophenoxyacetic acid/2-oxoglutarate dioxygenase, *Applied Microbiology Biotechnology* 51 (1999) 207-214.
- [40] A. Meyer, J. Dieana, « Cours de microbiologie générale », Edition Doin, (1984).
- [41] R. Scriban, « Biotechnologie », Edition Lavoisier, Paris, (1993).
- [42] K. Yapsakli, F. Çeçen, Effect of type of granular activated carbon on DOC biodegradation in biological activated carbon filters, *Process Biochemistry* 45 (2010) 355–362
- [43] Ç. Kalkan, K. Yapsakli, B. Mertoglu, D. Tufan, A. Saatci, Evaluation of Biological Activated Carbon (BAC) process in wastewater treatment secondary effluent for reclamation purposes, *Desalination* (2010), doi:[10.1016/j.desal.2010.07.060](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.060)
- [44] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-Garcia, C. Moreno-Castilla, Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions, *Carbon* 41 (2003) 323–330.
- [45] O. Tepe, A. Y. Dursun, Combined effects of external mass transfer and biodegradation rates on removal of phenol by immobilized *Ralstonia eutropha* in a packed bed reactor, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 9–16
- [46] M. H. El-Naas, S. Al-Zuhair, S. Makhlof, Continuous biodegradation of phenol in a Spouted Bed Bioreactor (SBBR), *Chemical Engineering Journal* (2010), doi:[10.1016/j.cej.2010.03.068](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.068).
- [47] S. Vigneswaran, H. K. Shon, J. Kandasamy, Performance of Granular Activated Carbon (GAC) Adsorption and Biofiltration in the Treatment of Biologically Treated Sewage Effluent, *Separation Science and Technology*, 42 (2007) 3101–3116,

- [48] B. Seredynska-Sobecka, M. Tomaszewska, M. Janus, A.W. Morawski, Biological activation of carbon filters, *Water Research* 40 (2006) 355 – 363
- [49] S.-A. Ong, E. Toorisaka, M. Hirata, T. Hano, Granular activated carbon-biofilm configured sequencing batch reactor treatment of C.I. Acid Orange 7, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 142e146
- [50] Ö. Aktas, F. Çeçen, Bioregeneration of activated carbon: A review, *International Biodeterioration & Biodegradation* 59 (2007) 257–272.
- [51] F. Gauthier, « Biofilms et qualité biologique de l'eau potable au cours de sa distribution », Mèmoire de D.E.S.S, Université Picardie-Amiens, 2002.
- [52] B.M. Peyton, Effects of shear stress and substrate loading rate on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm thickness and density, *Water Research*, 30 (1996) 29-36.
- [53] W.G. Characklis, Biofilm Development and Destruction in Turbulent Flow, *Ozone: Science & Engineering* 1 (1979) 167-181
- [54] J. Wimpeny, W. Manz, U. Szewzyk, Heterogeneity in biofilms, *FEMS Microbiology Reviews*, 24 (2000) 661-671.
- [55] B. Wahdame, Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université De Technologie de Belfort Montbeliard (2006).
- [56] P. Schimmerling, J.C. Sisson, A. Zaïdi, Pratique des plans d'expériences, *Technique & Documentation*, Lavoisier (1998).
- [57] G. Sado, M. C. Sado, Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité, AFNOR (2000).
- [58] W. Tinsson, Plans d'expérience : construction et analyses statistiques, Springer (2010).
- [59] L.A.M. Ruotolo, J.C. Gubulin, A factorial-design study of the variables affecting the electrochemical reduction of Cr(VI) at polyaniline-modified electrodes, *Chemical Engineering Journal* 110 (2005) 113–121
- [60] A.G. Gonzalez, Two level factorial experimental designs based on multiple linear regression models: a tutorial digest illustrated by case studies, *Analytica Chimica Acta* 360 (1998) 227-241.

- [61] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, Experimental Design for Copper Cementation Process in Fixed Bed Reactor Using Two-level Factorial Design, *Arabian Journal of Chemistry*, 2010, [10.1016/j.arabjc.2010.04.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.009)
- [62] I.H. Lee, Y.-C. Kuan, J.-M. Chern, Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin, *Journal of Hazardous Materials* 138 (2006) 549–559
- [63] N. Öztürk, D. Kavak, Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design, *Desalination* 223 (2008) 106–112
- [64] R. Gottipati, S. Mishra, Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design, *Chemical Engineering Journal*, 160 (2010) 99–107
- [65] J. Goupy, *Pratiquer les plans d'expériences*, Dunod (2005).
- [66] O. Prakash, M. Talat, S.H. Hasan, R.K. Pandey, Factorial design for the optimization of enzymatic detection of cadmium in aqueous solution using immobilized urease from vegetable waste, *Bioresource Technology* 99 (2008) 7565–7572
- [67] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences*, Dunod (2006).
- [68] J.F.M. Burkert, F. Maugeri, M.I. Rodrigues, Optimization of extracellular lipase production by *Geotrichum* sp. using factorial design, *Bioresource Technology* 91 (2004) 77–84.
- [69] N. Aslan, Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling the influence of some operating variables of a Multi-Gravity Separator for coal cleaning, *Fuel* 86 (2007) 769–776.
- [70] S.J. Kalil, F. Maugeri, M.I. Rodrigues, Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization, *Process Biochemistry* 35 (2000) 539–550.
- [71] S. Vivier, *Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lille, (2002).
- [72] D.N. Gujarati, *Econométrie*, Traduction de la 4^{ème} édition américaine par Bernard Bernier, (2004).
- [73] J. Wang, W. Wan, Application of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production process, *international journal of hydrogen energy* 34 (2009) 1253–1259

- [74] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod (1999).
- [75] I. Banerjee, M. Jayant, K. Modak, K. Bandopadhyay, D. Das, B.R. Maiti, Mathematical model for evaluation of mass transfer limitations in phenol biodegradation by immobilized *Pseudomonas putida*, *Journal Biotechnology* 87 (2001) 211-223.
- [76] O. Ali, Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la dégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* en fermenteur, Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique (2005).
- [77] C. Quintelas, B. Fernandes, J. Castro, H. Figueiredo, T. Tavers, Biosorption of Cr(VI) by a *Bacillus coagulans* biofilm supported on granular activated carbon (GAC), *Chemical Engineering Journal* (2007), doi:10.1016/j.cej.2007.03.082.
- [78] K.V. Shetty, I. Kalifathulla, G. Srinikethan, Performance of pulsed bioreactor for biodegradation of phenol, *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) 346-352.
- [79] J-H.Kim, K.Oh, S-T.Lee, S-W.Kim, S-I.Hong, Biodegradation of phenol and cholophenols with defined mixed culture in shake-flasks and packed bed reactor, *process biochemistry*, 37 (2002) 1367-1373.
- [80] Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th edition, Method 5530, 40-44, (1988).
- [81] J. P. Larpent, M. Larpent-Gourgaud, *Microbiologie pratique*, Hermann, Paris (1970).
- [82] N.T. Abdel-Ghani, A.K. Hegazy, G.A. El-Chaghaby, E.C. Lima, Factorial experimental design for biosorption of iron and zinc using *Typha domingensis* phytomass, *Desalination* 249 (2009) 343–347
- [83] V. Gómez, M.P. Callao, Modeling the adsorption of dyes onto activated carbon by using experimental designs, *Talanta* 77 (2008) 84–89
- [84] R.-S. Liu, Y.-J. Tang, *Tuber melanosporum* fermentation medium optimization by Plackett–Burman design coupled with Draper–Lin small composite design and desirability function, *Bioresource Technology* 101 (2010) 3139–3146.
- [85] R. Venugopalan, D. Sathiyamoorthy, Investigation through factorial design on novel method of preparing vanadium carbide using carbon during aluminothermic reduction, *Journal of Materials Processing Technology* 176 (2006) 133–139.

- [86] Q. Fu, Y. Deng, H. Li, J. Liu, H. Hu, S. Chen, T. Sa, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of the toxins of *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* by clay minerals, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4551–4557.
- [87] N. El Hannafi, M.A. Boumakhla, T. Berrama, Z. Bendjama, Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimization, *Desalination* 223 (2008) 264–268.
- [88] V. K. Gupta, S. K. Srivastava, R. Tyagi, Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material), *Water Research* 34 (2000), 1543-1550.
- [89] Z. Aksu, A.I. Tatlı, O. Tunc, A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chemical Engineering Journal* 142 (2008) 23–39.
- [90] S.H. Hasan, P. Srivastava, Batch and continuous biosorption of Cu^{2+} by immobilized biomass of *Arthrobacter* sp., *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 3313–3321
- [91] E. Kiassos, S. Mylonaki, D.P. Makris, P. Kefalas, Implementation of response surface methodology to optimise extraction of onion (*Allium cepa*) solid waste phenolics, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 10 (2009) 246–252.
- [92] I. Rafiqul, B. Lugang, Y. Yan, T. Li, Study on co-liquefaction of coal and bagasse by factorial experiment design method, *Fuel Processing Technology* 68 (2000) 3–12.
- [93] J. Goupy, *Introduction aux plans d'expériences*, Dunod, Paris, 2^{ème} édition, 293 (2001).
- [94] D. Goswami, R. Sen, J.K. Basu, S. De, Maximization of bioconversion of castor oil into ricinoleic acid by response surface methodology, *Bioresource Technology* 100 (2009) 4067–4073.
- [95] R.W. Martin, Rapid Colorimetric Estimation of Phenol, *Analyse Chemistry*, 21, (1949), 1419.
- [96] Norme Française, *Essais des eaux effluents aqueux des raffineries de pétrole*, NF (T 90-204), Paris, (1986) 464-467.
- [97] J. Bormans, *Analyse des eaux résiduaires industrielles*, CEBEDOC, Paris (1974).
- [98] S.-J. Wang, K.-C. Loh, Modeling the role of metabolic intermediates in kinetics of phenol biodegradation, *Enzyme and Microbial Technology* 25 (1999) 177-184.

ANNEXES

Annexe I : Dosage du phénol par la méthode colorimétrique :

La méthode colorimétrique par l' amino-4-antipyrine est utilisée dans notre travail avec une lecture de la densité optique à une longueur d'onde de 510nm [95], [96], [97].

Réactifs :

- 1- Solution d' amino-4-antipyrine à 2%
- 2- Solution de ferricyanure de potassium à 8%
- 3- Solution tampon à pH = 10 : (Dissoudre 6.76g de NH_4Cl dans 57.2ml de NH_4OH , et compléter à 100ml avec de l'eau distillée).

Mode opératoire :[80]

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

- Ajouter 2ml de solution tampon ;
- Ajouter 2ml de 4-AAP, agiter immédiatement ;
- Ajouter 2ml de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, agiter ;
- Laisser la coloration se développer pendant 15mn ;
- Faire la lecture de D.O. à 510 nm au spectrophotomètre.

La courbe d'étalonnage :

En respectant la gamme des concentrations (0,05-1 mg/L), des solutions de phénol à différentes concentrations sont préparées.

Après l'ajout des réactifs, une lecture de la D.O par le spectrophotomètre U.V à 510 nm nous permet de tracer la courbe d'étalonnage $\text{ABS}=\text{f}(\text{c})$:

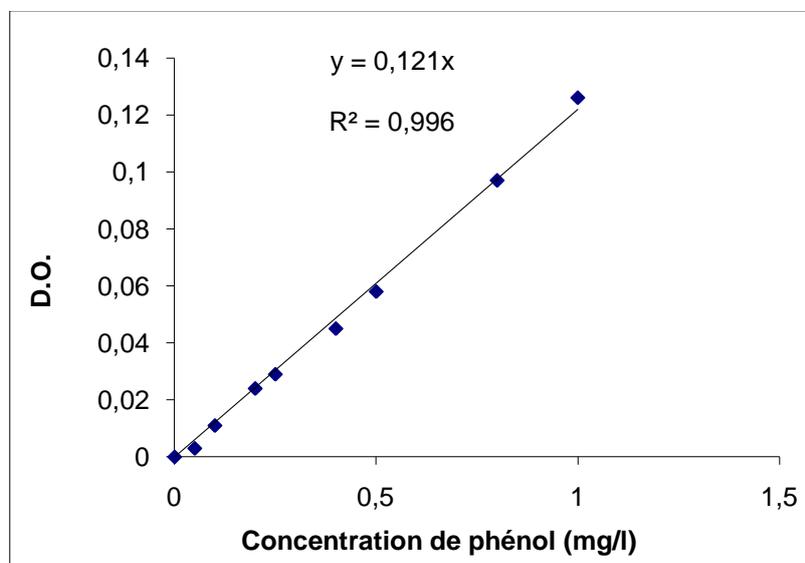


Figure I-1 : Courbe d'étalonnage du phénol

Annexe II : Mesure de la biomasse :

La mesure de la biomasse bactérienne est exprimée par la masse bactérienne sèche par unité de volume.

A partir d'une suspension bactérienne (solution mère), un volume « V » de ce dernier est utilisé pour la détermination de la concentration de la biomasse après séchage à l'étuve à 105°C jusqu'à poids constant « M »

La concentration de la solution mère est donnée par la relation suivante :

$$C_0 = \frac{M}{V} \dots\dots\dots(\text{II-1})$$

De la même solution mère, on fait plusieurs dilutions et donc on détermine la concentration de ces dernières en multipliant la concentration C_0 par le facteur de dilution. En plus, on fait une lecture de la D.O à 600nm [98], [6], [19].

A partir de ces résultats, une courbe d'étalonnage donnant la variation de la DO à 600nm en fonction de la concentration est établie. L'équation de la droite est donnée par la relation suivante :

$$X \text{ (mg/l)} = 434,78 \text{ DO} \dots\dots\dots (\text{II-2})$$

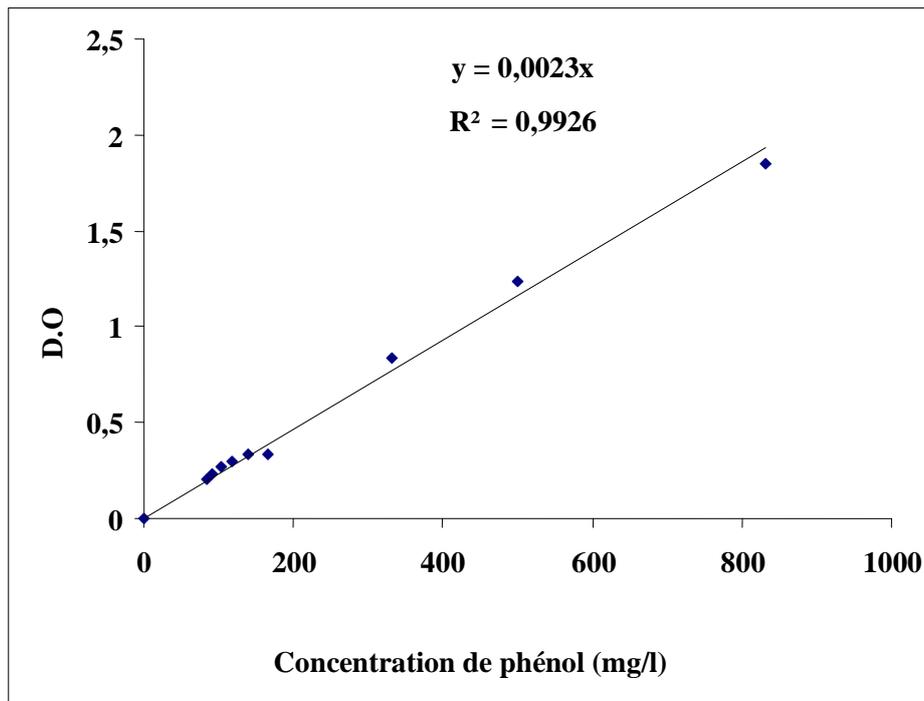


Figure II-1 : Courbe d'étalonnage de la croissance bactérienne

ANNEXES

Annexe III : Valeurs tabulées du critère de Student [56]

		P									
		0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	0.990	0.995	0.999	0.9995
v	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

Annexe IV : Valeurs tabulées du critère de Fisher, $\alpha = 0,05$ [56]

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

ANNEXES

v_1

	16	18	20	22	24	26	28	30	40	60	100	∞
1	246	247	248	249	249	249	250	250	251	252	253	254
2	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
3	8.69	8.67	8.66	8.65	8.64	8.63	8.62	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	5.84	5.82	5.80	5.79	5.77	5.76	5.75	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	4.60	4.58	4.56	4.54	4.53	4.52	4.50	4.50	4.46	4.43	4.41	4.37
6	3.92	3.90	3.87	3.86	3.84	3.83	3.82	3.81	3.77	3.74	3.71	3.67
7	3.49	3.47	3.44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	3.20	3.17	3.15	3.13	3.12	3.10	3.09	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	2.99	2.96	2.94	2.92	2.90	2.89	2.87	2.86	2.83	2.79	2.76	2.71
10	2.83	2.80	2.77	2.75	2.74	2.72	2.71	2.70	2.66	2.62	2.59	2.54
11	2.70	2.67	2.65	2.63	2.61	2.59	2.58	2.57	2.53	2.49	2.46	2.40
12	2.60	2.57	2.54	2.52	2.51	2.49	2.48	2.47	2.43	2.38	2.35	2.30
13	2.51	2.48	2.46	2.44	2.42	2.41	2.39	2.38	2.34	2.30	2.26	2.21
14	2.44	2.41	2.39	2.37	2.35	2.33	2.32	2.31	2.27	2.22	2.19	2.13
15	2.38	2.35	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.25	2.20	2.16	2.12	2.07
16	2.33	2.30	2.28	2.25	2.24	2.22	2.21	2.19	2.15	2.11	2.07	2.01
17	2.29	2.26	2.23	2.21	2.19	2.17	2.16	2.15	2.10	2.06	2.02	1.96
18	2.25	2.22	2.19	2.17	2.15	2.13	2.12	2.11	2.06	2.02	1.98	1.92
19	2.21	2.18	2.16	2.13	2.11	2.10	2.08	2.07	2.03	1.98	1.94	1.88
20	2.18	2.15	2.12	2.10	2.08	2.07	2.05	2.04	1.99	1.95	1.91	1.84
21	2.16	2.12	2.10	2.07	2.05	2.04	2.02	2.01	1.96	1.92	1.88	1.81
22	2.13	2.10	2.07	2.05	2.03	2.01	2.00	1.98	1.94	1.89	1.85	1.78
23	2.11	2.07	2.05	2.02	2.00	1.99	1.97	1.96	1.91	1.86	1.82	1.76
24	2.09	2.05	2.03	2.00	1.98	1.97	1.95	1.94	1.89	1.84	1.80	1.73
25	2.07	2.04	2.01	1.98	1.96	1.95	1.93	1.92	1.87	1.82	1.78	1.71
26	2.05	2.02	1.99	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	1.85	1.80	1.76	1.69
27	2.04	2.00	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	1.88	1.84	1.79	1.74	1.67
28	2.02	1.99	1.96	1.93	1.91	1.90	1.88	1.87	1.82	1.77	1.73	1.65
29	2.01	1.97	1.94	1.92	1.90	1.88	1.87	1.85	1.81	1.75	1.71	1.64
30	1.99	1.96	1.93	1.91	1.89	1.87	1.85	1.84	1.79	1.74	1.70	1.62
32	1.97	1.94	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.82	1.77	1.71	1.67	1.59
34	1.95	1.92	1.89	1.86	1.84	1.82	1.80	1.80	1.75	1.69	1.65	1.57
36	1.93	1.90	1.87	1.85	1.82	1.81	1.79	1.78	1.73	1.67	1.62	1.55
38	1.92	1.88	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.76	1.71	1.65	1.61	1.53
40	1.90	1.87	1.84	1.81	1.79	1.77	1.76	1.74	1.69	1.64	1.59	1.51
50	1.85	1.81	1.78	1.76	1.74	1.72	1.70	1.69	1.63	1.58	1.52	1.44
60	1.82	1.78	1.75	1.72	1.70	1.68	1.66	1.65	1.59	1.53	1.48	1.39
70	1.79	1.75	1.72	1.70	1.67	1.65	1.64	1.62	1.57	1.50	1.45	1.35
80	1.77	1.73	1.70	1.68	1.65	1.63	1.62	1.60	1.54	1.48	1.43	1.32
90	1.76	1.72	1.69	1.66	1.64	1.62	1.60	1.59	1.53	1.46	1.41	1.30
100	1.75	1.71	1.68	1.65	1.63	1.61	1.59	1.57	1.52	1.45	1.39	1.28
∞	1.64	1.60	1.57	1.54	1.52	1.50	1.48	1.46	1.39	1.32	1.24	1.00