

République Algérienne Démocratique et Populaire
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de Master
En Génie de l'Environnement

INTITULE

**Modélisation et optimisation de l'élimination compétitive
de deux composés phénoliques sur un bioadsorbant**

Présenté par : HIBACHE Imene

Soutenu publiquement le 20 /06 / 2016 devant le jury composé de :

Présidente	Mme Chahrazed Boutekedjiret	Professeur, ENP
Directrice de thèse	Mme Amina Hellal	Professeur, ENP
Co-directrice	Mme Dalila Hank	MCB, ENSA
Examineur	Mr Abdelkader Namane	MCA, ENP

ENP 2016

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو النمذجة و تحقيق الحالة المثلى للإزالة التنافسية لاثنتين من المركبات الفينولية على مسحوق الكربون المنشط المثبت على كريات الجينات الكالسيوم. في عملنا، طبقنا طريقة المخطط التجريبي على عملية تثبيت الفينول و 2 نيتروفينول في النظام الاحادي و النظام الثنائي عن طريق البرمجية JMP8. أثبتت هذه الطريقة تأثير عوامل الإدخال: التركيز الابتدائي للملوثات، وتركيز الكربون المنشط ووقت الاتصال على استجابة النظام. توصلنا أيضا الى النمذجة الرياضية للنتائج التجريبية و تحقيق الحالة المثلى للاستجابة.

كلمات مفتاحية: الفينول، 2-نيتروفينول، عملية تثبيت تنافسية، المخطط التجريبي.

Abstract:

The objective of this work is the modeling and optimization of competitive removal of two phenolic compounds onto the powder activated carbon immobilized in the calcium alginate beads.

In our work, we applied the method of experimental designs to the adsorption of phenol and 2-Nitrophenol in mono-system and binary system using software JMP8. This method made it possible to show the influence and the effect of input parameters : initial concentration of the pollutant, activated carbon concentration and the time of contact on the system response. We also have ends to the mathematical modeling of the experimental results and the optimization of the response.

Keywords: phenol, 2-Nitrophenol, competitive adsorption, experimental designs.

Résumé :

L'objectif de ce travail est la modélisation et l'optimisation de l'élimination compétitive de deux composés phénoliques sur le charbon actif en poudre immobilisé dans les billes d'alginate de calcium.

Dans notre travail, nous avons appliqué la méthode de plans d'expériences à l'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol en mono-système et en système binaire à l'aide du logiciel JMP8. Cette méthode a permis de montrer l'influence et l'effet des paramètres d'entrée : la concentration initiale en polluant, la concentration en charbon actif et le temps de contact sur la réponse du système. Nous avons également aboutit à la modélisation mathématique des résultats expérimentaux et l'optimisation de la réponse.

Mots clé : phénol, 2-Nitrophénol, adsorption compétitive, plans d'expériences.

DEDICACES

J'aimerais dédier ce mémoire :

À ma mère qui représente pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi, sa prière et sa bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

À mon père qui m'a comblé de son soutien et m'a voué un amour inconditionnel. Vous êtes pour moi un exemple de courage et de sacrifice continu.

À mes chers frères, malgré la distance, vous êtes toujours dans mon cœur. Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie professionnelle et personnelle.

Ainsi qu'à toute ma famille, pour leurs compréhensions, leurs soutiens et leurs tendresses.

À mon fiancé, tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir. Que Dieu réunisse nos chemins pour un long, commun et serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

À mes promotrices Mme A.HELLAL et Mme D.HANK , vous avez toujours été présentes pour les bons conseils. Veuillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour tous vos efforts.

Smene

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie « Allah » Dieu tout puissant de m'avoir accordé le courage et la foi et de m'avoir guidé vers le bon chemin pour pouvoir réaliser ce modeste travail.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Mme A.HELLAL, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses encouragements, ses conseils et pour m'avoir permis de préparer ce mémoire dans les meilleures conditions.

Je suis très reconnaissante à Mme D.HANK, maitre de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie pour sa gentillesse, sa compréhension, sa patience infinie envers moi ainsi que pour sa très grande contribution à l'élaboration de ce mémoire.

Ma gratitude s'adresse également à Mme BOUTEKEDJIRET professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, de me faire l'honneur de présider le jury.

Je remercie également Monsieur A.NAMANE, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail.

Enfin, je remercie chaleureusement mes parents, mon fiancé et toute ma famille pour leur amour, leur soutien, leur encouragement et leur assistance aussi bien morale que matérielle.

Smene

SOMMAIRE

Liste des tableaux	
Liste des figures	
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	10
I.1 Différents types de plans d'expériences	11
I.2 Principe de la méthode et terminologie	11
I.2.1 Réponses, facteurs, niveaux	11
I.2.2 Coordonnées centrées réduites	11
I.2.3 Domaine expérimental et domaine d'étude	12
I.3 Plan factoriel complet à deux niveaux 2^k	13
I.3.1 Points expérimentaux et matrice d'expérience	13
I.3.1.1 Effet d'un facteur	15
I.3.1.2 Notion d'interaction	15
I.3.2 Modélisation mathématique	16
I.3.2.1 Modèle sans interaction	17
I.3.2.2 Modèle avec interaction	17
I.3.3 Vérification de la validité du modèle	18
I.4 Analyse statistique des résultats	19
I.4.1 Test de Student	19
I.4.2 Test de Fisher	19
I.5 Optimisation et fonction désirabilité	20
I.6 Les logiciels de plans d'expériences	20
I.7 Composés phénoliques : pollution et traitement	21
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	22
II.1 Matériels et appareils utilisés	23
II.2 Dispositif expérimental	23
II.3 Protocole expérimental de synthèse des billes par extrusion	23
II.4 Méthode d'analyse	26
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	27
III.1 Application du plan d'expériences à l'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système	28
III.1.1 Statistique de la régression du modèle	31
III.1.2 Optimisation	34
III.2 Application du plan d'expériences à l'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA	35
III.2.1 Statistique de la régression du modèle	39
III.2.2 Optimisation	42
III.3 Application du plan d'expériences à l'adsorption du 2-Nitrophénol et du phénol par les billes ACCA en système binaire	43
III.3.1 Statistique de la régression du modèle	48
III.3.2 Optimisation	51
CONCLUSION GENERALE	54
Références bibliographiques	56
Annexes	59

LISTE DES TABLEAUX

Titre	Page
Tableau I.1 : matrice d'expérience pour un plan factoriel complet (3 facteurs à 2 niveaux)	14
Tableau I.2 : Analyse de la variance (ANOVA)	19
Tableau III.1 : Facteurs et domaine d'étude de l'adsorption du phénol en mono-système	28
Tableau III.2 : la quantité adsorbée du phénol obtenue pour chaque essai du plan	29
Tableau III.3 : Analyse des coefficients du modèle pour l'adsorption du phénol en mono-système	32
Tableau III.4 : Analyse de la Variance pour l'adsorption du phénol en mono-système	33
Tableau III.5 : Facteurs et domaine d'étude de l'adsorption du 2NP	36
Tableau III.6 : la quantité adsorbée du 2NP obtenue pour chaque essai du plan établi	36
Tableau III.7 : Analyse des coefficients du modèle pour l'adsorption du 2NP	40
Tableau III.8 : Analyse de la variance du 2NP	41
Tableau III.9 : Facteurs et domaine d'étude de l'adsorption du phénol et du 2NP en système binaire	44
Tableau III.10 : la quantité adsorbée en phénol et en 2NP en système binaire	44
Tableau III.11 : Estimations des coefficients du système binaire	49
Tableau III.12 : Analyse de la variance du système binaire	51

LISTE DES FIGURES

	Titre	Page
Figure I.1	Représentation du domaine d'étude	13
Figure I.2	Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3	14
Figure I.3	Représentation des interactions	17
Figure II.1	Schéma synoptique descriptif de la méthode d'immobilisation du charbon actif par extrusion	25
Figure III.1	Les résultats d'essais du plan factoriel complet 2^3 du phénol en mono-système	30
Figure III.2	Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs estimées du phénol	31
Figure III.3	Profil des interactions de premier ordre entre les trois facteurs pour l'adsorption du phénol en mono-système	33
Figure III.4	Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X_1 , X_2 et X_3 du phénol	34
Figure III.5	Profileur de prévision de l'adsorption du phénol en mono-système	35
Figure III.6	Les résultats d'essais du plan factoriel complet 2^3 du 2-NP en mono-système	38
Figure III.7	Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs estimées du 2NP	39
Figure III.8	Profil des interactions de premier ordre entre les trois facteurs du 2NP	41
Figure III.9	Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X_1 , X_2 et X_3 du 2NP	42
Figure III.10	Profileur de prévision du 2NP	43
Figure III.11	Les résultats d'essais du plan factoriel complet 2^3 du phénol et du NP en système binaire	47
Figure III.12	Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues du système binaire	48
Figure III.13	Profil des interactions de premier ordre entre les quatre facteurs du système binaire	50
Figure III.14	Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X_1 , X_2 et X_3 (gauche), Y en fonction de X_1 , X_3 et X_4 (droite) du système binaire	51
Figure III.15	Profileur de prévision du système binaire	52

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Dans toutes les disciplines, il est fréquent d'étudier un phénomène dépendant de différents paramètres. La méthode intuitive qui consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile n'est pas toujours utile.

Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter cette technique pour chaque paramètre. Par exemple, si l'on veut étudier 7 paramètres à 4 niveaux. Il faut donc réaliser 16384 (4^7) expériences. Ce nombre d'expériences est souvent irréalisable.

Pour résoudre ce problème, il faut adopter une démarche rigoureuse dans la réalisation des essais. La méthode des plans d'expérience repose sur des bases statistiques. La différence principale avec la méthode intuitive vient du fait que l'on fait varier tous les niveaux à la fois à chaque expérience. Cette méthode conduit à établir un plan comportant le minimum d'expériences, tout en apportant le maximum de précisions dans les résultats.

Le présent travail consiste à modéliser et optimiser l'adsorption de deux composés phénoliques : le phénol et le 2-Nitrophénol en mono-système et en binaire par la méthode des plans d'expérience.

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Différents types de plans d'expériences :

Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur :

- Plans factoriels complets.
- Plans factoriels fractionnaires.
- Plans pour surfaces de réponses (plans de Box-Behnken, plans composites, ...).
- Plans de mélanges.
- Plans booléens.
- Plans optimaux.
- Plans pour simulations numériques.

Prenons pour ce qui va suivre le cas d'un Plan factoriel complet à 2 niveaux.

I.2 Principe de la méthode et terminologie :

Avant d'aborder le principe de la méthode des plans d'expériences, il convient de préciser le vocabulaire que nous allons utiliser.

I.2.1 Réponses, facteurs, niveaux :[1],[2]

Un phénomène étudié peut toujours être modélisé sous la forme mathématique :

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

Y étant la grandeur ou *réponse* à laquelle l'expérimentateur s'intéresse, f la fonction mathématique exprimant le mieux les variations de la réponse selon les différentes valeurs des facteurs (ou variables appelées x_i).

On appelle *facteur* l'une des causes pouvant influencer le résultat. Ces facteurs peuvent être des variables continues lorsqu'elles sont quantitatives et qu'elles peuvent prendre n'importe quelle valeur (éventuellement entre des limites inférieure et supérieure). Exemples : Température, pression, concentration... Ou bien des variables discrètes lorsqu'elles ne peuvent pas prendre des valeurs numériques mais d'autres valeurs bien spécifiques. Exemples : couleur, nature de solvant...

La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée *niveau*. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas, noté -1. La borne supérieure est le niveau haut, noté +1.[3]

I.2.2 Coordonnées centrées réduites :[4], [5], [6]

Lorsque les plages de variation des facteurs sont différentes, 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.

L'utilisation des variables centrées réduites présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus.

La formule qui permet le passage des variables courantes aux variables centrées réduites est la suivante :

$$a = \frac{A - \bar{A}}{pas}$$

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 est une extrémité du domaine.

wassila

I.2.3 Domaine expérimental et domaine d'étude :[2],[3]

Un facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes : le niveau bas et le niveau haut.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur.

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental ou le domaine expérimental.

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

Le regroupement des domaines des facteurs définit le *domaine d'étude*. Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. La figure représente le domaine d'étude.

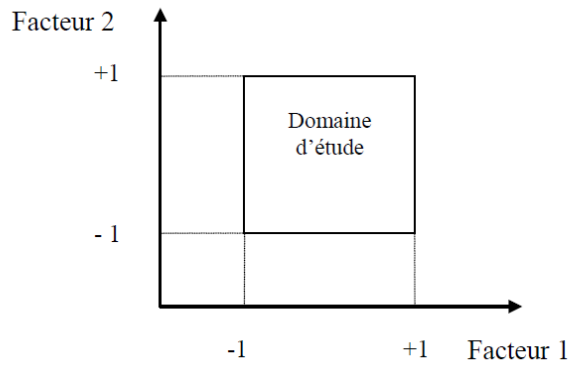


Figure I.1 : Représentation du domaine d'étude

Cette méthode consiste en une variation raisonnée des niveaux de tous les facteurs en même temps pour chaque essai. Les plans d'expérience vont ainsi permettre d'étudier l'influence simultanée d'un grand nombre de facteurs, de leurs interactions, pour conduire à une optimisation des conditions.

I.3 Plan factoriel complet à deux niveaux 2^k : [7], [8], [9]

Les plans factoriels à deux niveaux sont les plus simples. Le nombre de niveaux pour chaque facteur est limité à deux. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes.

La notation 2^k a la signification suivante :

Le k en exposant indique le nombre de facteurs ; Le 2 indique le nombre de niveaux pris par chaque facteur.

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

I.3.1 Points expérimentaux et matrice d'expérience : [2]

Pour trois facteurs l'espace expérimental est un cube à 8 sommets et 6 faces. Les points expérimentaux aux sommets du cube (figure I.2) et la matrice d'expérience sera un tableau traduisant l'emplacement de ces points en indiquant les trois coordonnées en variables centrées réduites.

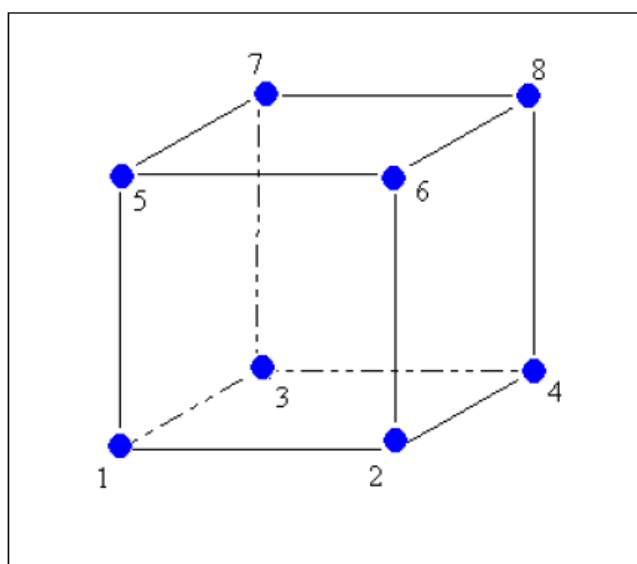


Figure I.2: Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3

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:

Tableau I.1 : matrice d'expérience pour un 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.

I.3.1.1 Effet d'un facteur :[1],[7]

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:

$$E1 = \frac{-Y1 + Y2 - Y3 + Y4 - Y5 + Y6 - Y7 + Y8}{8}$$

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.

I.3.1.2 Notion d'interaction :[7]

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 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 :

$$E12 = \frac{+Y1 - Y2 - Y3 + Y4 + Y5 - Y6 - Y7 + Y8}{8}$$

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

$$M = \frac{Y1 + Y2 + Y3 + Y4 + Y5 + Y6 + Y7 + Y8}{8}$$

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

$$E = \frac{1}{8} X^t Y$$

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 :

$$X^t . X = N . I$$

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.

I.3.2 Modélisation mathématique :[1]

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de n ligne correspondant aux n expériences à réaliser et de k colonnes correspondant aux k variables étudiées. L'élément X_{ij} de la matrice ainsi formé correspond à la valeur des niveaux que prend la $j^{\text{ème}}$ variable à la $i^{\text{ème}}$ expérience.

On choisit à priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor- Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé. Le modèle s'écrit alors :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ijk} X_i X_j X_k + \dots$$

- Y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée ;
- X_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue ;
- a_0 est le coefficient constant du modèle mathématique ;
- 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 ;

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

Les modèles établis sont les modèles de prévision valables dans le domaine d'étude, domaine que l'on doit toujours préciser. Ce ne sont pas des modèles théoriques basés sur des lois physico-chimiques ou mécaniques.

Il convient que la forme générale du modèle empirique soit adaptée aux objectifs de l'étude. Différents types de modèles sont envisageables :

I.3.2.1 Modèle sans interaction : [10]

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

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \varepsilon$$

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

$$a_0 = \bar{Y} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N Y_i$$

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.

I.3.2.2 Modèle avec interaction :

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

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 :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{ij} a_{ij} X_i X_j$$

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

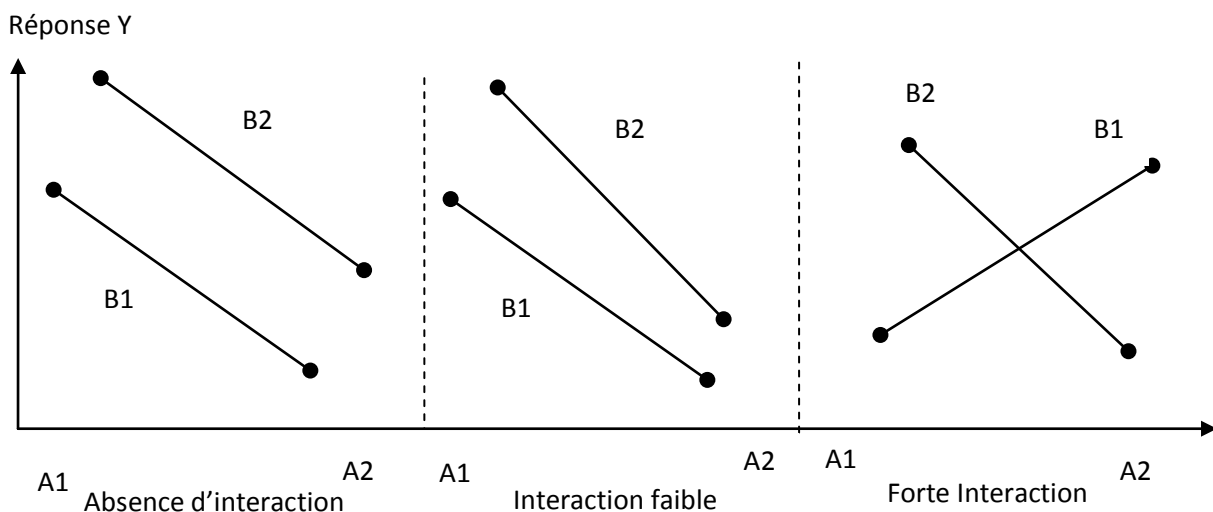


Figure I.3 : Représentation des interactions

I.3.3 Vérification de la validité du modèle :

- **Le Coefficient de détermination (R^2 , et R^2 ajusté) :**[11], [13],[14]

Le Coefficient de détermination R^2 est un indicateur qui permet de juger la qualité d'une régression linéaire. D'une valeur comprise entre 0 et 1, il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées.

Si $R^2 = 1$, cela 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.

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

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

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

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

Avec :

SCE : la somme des carrés due à la régression ou variation prédite par le modèle est donnée par l'équation :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

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 est donnée par l'équation :

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

SCR : la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle est donnée par l'équation :

$$SCR = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$$

y_i : la réponse mesurée de l'expérience N° i,

\bar{y} : la moyenne des réponses mesurées,

\hat{y}_i : la réponse de l'expérience N° i prédite par le modèle.

\bar{y} : la moyenne des réponses prédite par le modèle,

N : le nombre d'expériences réalisées.

p : nombre des coefficients du modèle.

I.4 Analyse statistique des résultats :

I.4.1 Test de Student [5] :

Les différents paramètres du modèle peuvent être analysés statistiquement.

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

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

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

On utilise une table de Student à $(n - p)$ degrés de liberté, α étant choisi, on lit dans cette table de Student la valeur t tabulée ($\alpha, n - p$). 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.

I.4.2 Test de Fisher: [11], [12]

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

On calcule le ratio:

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

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

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

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

Source de variation	Degré de liberté	Variation	Carré moyen	Fisher
---------------------	------------------	-----------	-------------	--------

Régression	P-1	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2$	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2 / p - 1$	
Résiduelle	N-P	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p$	$\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p}$
Totale	N-1	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$		

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

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

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

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

I.5 Optimisation et fonction désirabilité :[15]

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

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

Les valeurs de cette fonction sont comprises entre 0 et 1. La valeur de 0 est attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable et celle de 1 lorsque la réponse représente la performance maximale désirée pour les facteurs considérés.

I.6 Les logiciels de plans d'expériences :

On peut réaliser le calcul des coefficients avec un tableur, mais cela nécessite de la programmation et du temps. Il est donc préférable d'utiliser un logiciel adapté qui effectue non seulement le calcul des coefficients mais aussi tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique (coefficient de détermination, écarts-types des réponses et des coefficients, la valeur de p, etc).

Les logiciels de plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tout le domaine d'étude, pour effectuer les analyses de variance, tracer des courbes d'isoreponses, construire les surfaces de réponses, etc.

Les logiciels de plans d'expériences sont devenus des outils absolument indispensables pour la construction de plans complexes et l'interprétation approfondie des résultats du plan. Les principaux logiciels de plans d'expériences sont :

- JMP
- Minitab
- Statistica
- Statgraphics
- Unscrambler
- Pirouette
- Modde

I.7 Composés phénoliques : pollution et traitement

Les phénols et leurs dérivés sont présents dans les effluents des industries engagés dans la fabrication d'une grande variété de produits chimiques tels que les plastiques, les colorants, les dissolvants, les laques et les peintures. Plusieurs de ces phénols sont cancérigènes même s'ils sont présents à basses concentrations [16].

Le phénol et ses dérivés sont classés comme polluants toxiques pour les microorganismes, les animaux, les végétaux et les êtres humains à différentes concentrations.

On distingue deux grandes familles de traitement des effluents liquides : □ les filières de traitement biologique qui visent à dégrader la matière organique et certains composés minéraux par l'action de microorganismes spécifiques, les filières de traitement physico-chimique qui visent à piéger (décantation, filtration, adsorption, résines échangeuses d'ions) ou à transformer chimiquement les substances polluantes (oxydation chimique, neutralisation, précipitation).

L'application des réglementations fixant les teneurs admissibles des polluants dans les effluents liquides a donné lieu au développement de divers technologies microbiennes de traitement des eaux. Cependant ces procédés ont leurs limites du fait de leur coût ou de leur impact secondaire sur l'environnement. De nombreux travaux publiés suggèrent que les techniques physico-chimiques pourraient représenter des alternatives ou des compléments efficaces aux autres procédés de traitement.[17]

L'adsorption sur charbon actif demeure le procédé le plus utilisé dans le traitement des eaux.

CHAPITRE II :

MATERIELS ET METHODES

II. MATERIELS ET METHODES :

II.1 Matériels et appareils utilisés:

- Etuve de marque MEMMERT
- Spectrophotomètre UV/visible de marque SHIMADZU
- pH-mètre de marque HANNA
- Plaque chauffante munie d'un agitateur de marque STUART
- Balance de précision de marque KERN
- Erlenmeyers de 1L et de 250 mL
- Verrerie courante de laboratoire

➤ **Charbon actif :**

Le charbon actif utilisé dans cette étude est un charbon actif en poudre (CAP) commercial.

➤ **Polluants :**

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés de manière particulière à un dérivé du phénol. Nous avons choisi pour nos essais le 2-Nitrophénol et le phénol. Pour chaque molécule, une solution mère a été préparée avec de l'eau distillée à une concentration inférieure à sa solubilité. Elle est stockée dans des flacons teintés afin d'éviter toute dégradation.

II.2 Dispositif expérimental :

Notre travail consiste à modéliser et optimiser le procédé étudié (PFE) en appliquant un plan factoriel complet à deux niveaux à :

- L'adsorption du phénol sur les billes ACCA en mono-système.
- L'adsorption du 2-Nitrophénol sur les billes ACCA en mono-système.
- L'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol sur les billes ACCA en système binaire.

Les essais ont été réalisés suivant un même protocole expérimental. Une quantité définie de billes est mise en contact avec 125 mL d'une solution aqueuse de polluant de concentration donnée avec un rapport volumique billes ACCA /solution égal à 2/10 pendant un intervalle de temps fixé.

II.3 Protocole expérimental :

➤ **Préparation de la solution d'alginate :**

La poudre d'alginate de sodium est dissoute dans l'eau distillée chauffée sous agitation par petites quantités sans cesser l'agitation pour éviter toute formation de grumeaux jusqu'à dissolution totale de la poudre et homogénéisation de la solution.

➤ **Préparation de la solution de chlorure de calcium :**

Le chlorure de calcium CaCl_2 est dissout dans l'eau distillée à 3%. La solution est conservée au réfrigérateur à 4°C jusqu'à utilisation.

➤ **Préparation des billes :**

La solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une burette dans une solution contenant le réticulant (CaCl_2). La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Les billes d'alginate de Calcium et charbon actif sont préparées de la même manière : Le charbon actif est incorporé par petites quantités à la solution d'alginate sous agitation aussi et jusqu'à homogénéisation de la solution. Le diamètre des billes préparées pour toute l'étude était de 5mm.

Le schéma synoptique de la figure II.1 résume les étapes de réalisation de l'immobilisation du charbon actif en poudre par extrusion.

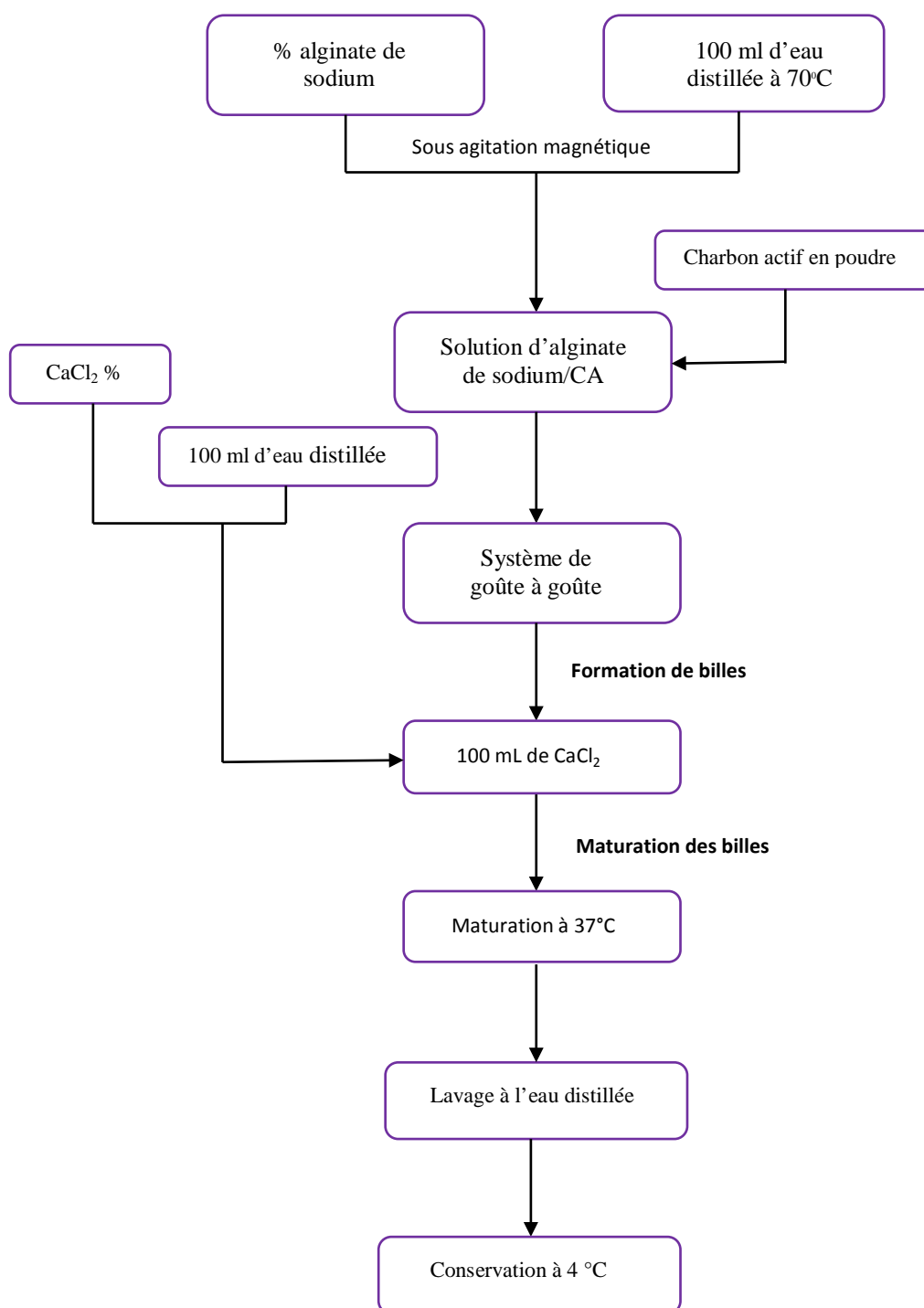


Figure II.1 : Schéma synoptique descriptif de la méthode d'immobilisation du charbon actif par extrusion

II.4 Méthodes d'analyses :

➤ Dosage du phénol :

En mono-système, la concentration résiduelle en phénol a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV à 270 nm puis déduite moyennant la courbe d'étalonnage présentée en Annexe 1.

En système binaire, la concentration résiduelle en phénol a été déterminée par méthode colorimétrique basée sur la condensation de 4-amino-antipyrine avec le phénol en présence d'un agent oxydant ferricyanure de potassium dans un milieu alcalin pour donner un complexe de couleur rouge, l'intensité de cette dernière dépend de la concentration du phénol. L'absorbance est déterminée par un spectrophotomètre UV à une longueur d'onde de 510 nm et la concentration en phénol est déduite par le biais de la courbe d'étalonnage présentée en Annexe 2.

Les réactifs utilisés pour le dosage du phénol sont cités dans l'Annexe 3.

➤ Dosage du 2-Nitrophénol :

Les prélèvements ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV à 350 nm et la concentration est déduite moyennant la courbe d'étalonnage présentée en Annexe 4.

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSION

III. RESULTATS ET DISCUSSION :

Afin de modéliser et optimiser l'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire, nous avons appliqué la méthode des plans d'expériences à l'aide du logiciel JMP8.

Cette méthodologie permet l'établissement d'une relation entre les paramètres d'entrée qui représentent les paramètres opératoires et la variable de sortie qui représente dans notre cas, la quantité adsorbée.

Les niveaux hauts et bas de chaque facteur ont été déterminés d'après les résultats de l'étude d'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol en mono-système et en binaire (voir Mémoire de Fin d'Etude : Etude de l'élimination compétitive de deux composés phénoliques sur un bioadsorbant, HIBACHE Imene, ENP 2016).

III.1 Application du plan d'expériences à l'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système :

Les facteurs de notre étude sont des facteurs quantitatifs, nous attribuons à chacun d'eux deux niveaux. Les paramètres sont :

X_1 : le temps de contact (t)

X_2 : la concentration en phénol ([phénol])

X_3 : la concentration en CAP ([CAP])

Les niveaux de chaque facteur sont résumés dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Facteurs et domaine d'étude de l'adsorption du phénol en mono-système

Facteurs	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
X_1 (h)	3	24
X_2 (mg.L ⁻¹)	20	500
X_3 (g.L ⁻¹)	1	5

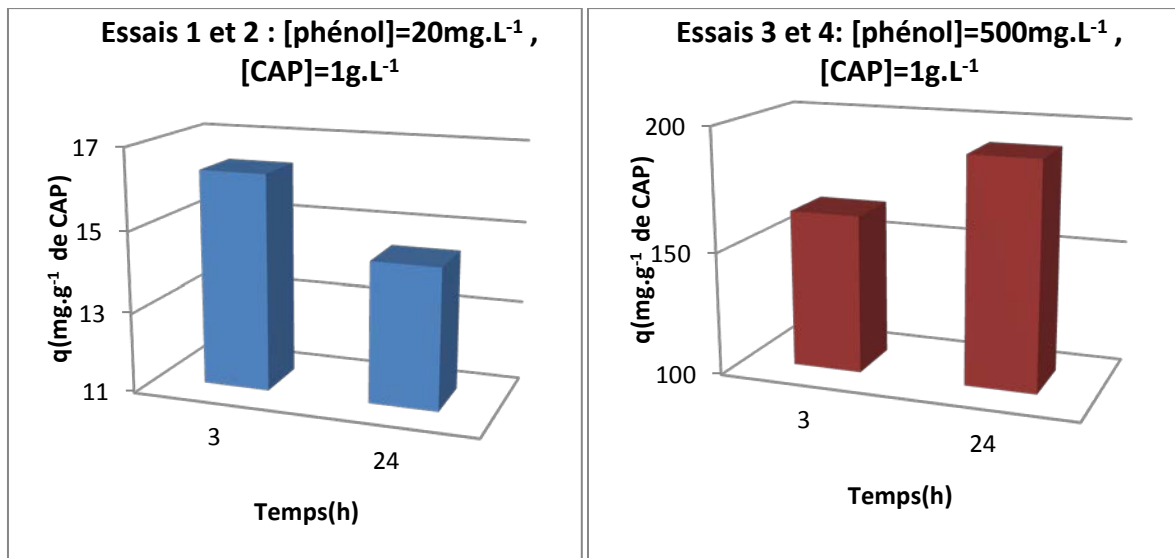
Le plan appliqué est un plan factoriel complet à deux niveaux où trois facteurs sont considérés, donc le nombre d'expériences à réaliser est égal à 2^3 donc huit expériences. Donc nous sommes en présence d'un plan saturé, ce qui nécessite la réalisation des essais supplémentaires au centre du domaine qui permettront de faire les analyses statistiques.

Le tableau III.2 regroupe les essais planifiés par le plan factoriel complet 2^3 et la valeur de la réponse y (dans notre cas q : la quantité adsorbée) pour chaque essai.

Tableau III.2 : la quantité adsorbée du phénol obtenue pour chaque essai du plan

Essai N°	Coordonnées réelles			Coordonnées centrées réduites			q(mg.g ⁻¹)
	t	[phénol]	[CAP]	X ₁	X ₂	X ₃	
1	3	20	1	-1	-1	-1	16,34
2	24	20	1	+1	-1	-1	14,47
3	3	500	1	-1	+1	-1	164
4	24	500	1	+1	+1	-1	191,33
5	3	20	5	-1	-1	+1	3,494
6	24	20	5	+1	-1	+1	3,254
7	3	500	5	-1	+1	+1	78,134
8	24	500	5	+1	+1	+1	83,814
9	13.5	260	3	0	0	0	71,69
10	13.5	260	3	0	0	0	70,13

Les résultats des essais réalisés sont représentés graphiquement sur la figure III.



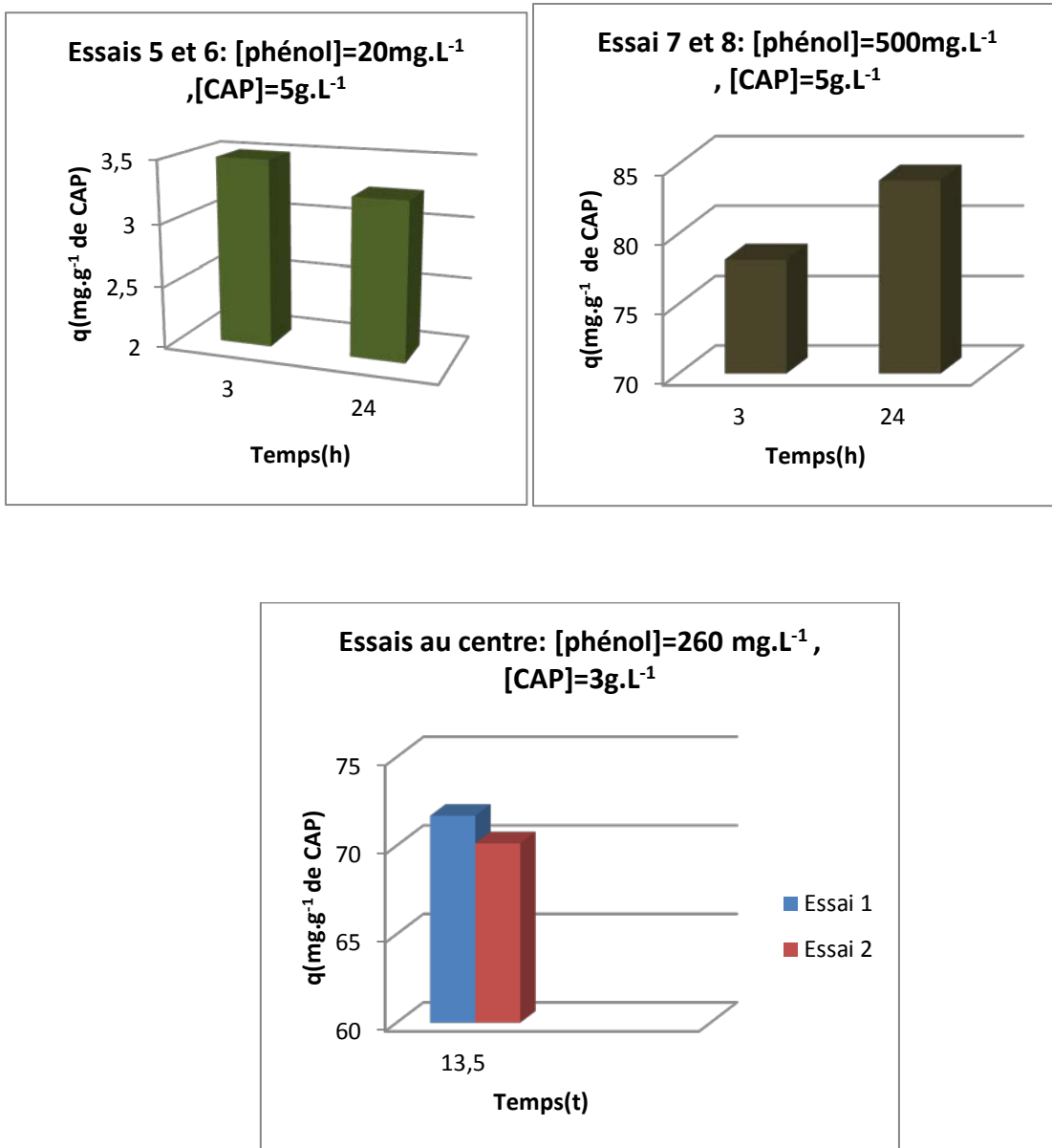


Figure III.1 : Les résultats d’essais du plan factoriel complet 2³ du phénol en mono-système

La figure III.1 montre que la quantité de phénol adsorbée varie en fonction des facteurs considérés, ce qui mène à des résultats différents.

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

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

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

En présence de trois facteurs, le modèle de la réponse est exprimé par :

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$$

Les coefficients a_i et a_{ij} sont obtenus comme suit :

$$a_0 = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} y_i; a_1 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} y_i; a_2 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{2i} y_i; a_3 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{3i} y_i;$$

$$a_{12} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} y_i; a_{13} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{3i} y_i; a_{23} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{2i} X_{3i} y_i;$$

$$a_{123} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} X_{3i} y_i.$$

Les coefficients du modèle sont obtenus à l'aide du logiciel d'analyse JMP8.

D'où le modèle proposé en unités codées donnant la quantité adsorbée en fonction des niveaux des trois facteurs peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y = 69,66 + 3,86X_1 + 59,96X_2 - 27,18X_3 + 4,39X_1X_2 - 2,50X_1X_3 - 21,16X_2X_3 - 2,91X_1X_2X_3$$

A partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point expérimental est calculée et présentée sur la Figure III.2 pour une première vérification de l'adéquation du modèle.

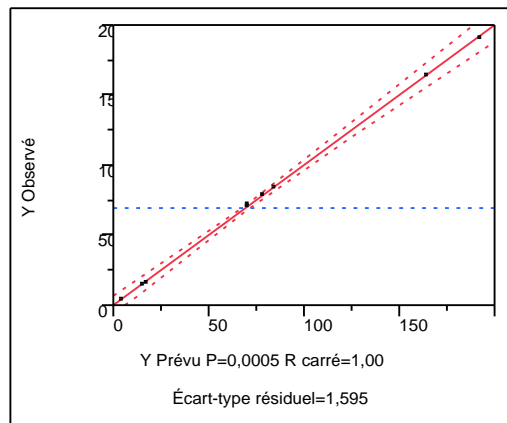


Figure III.2: Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs estimées du phénol

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que R^2 ajusté étant égale à **0.9998** et **0.9994** respectivement, nous pouvons déduire que le modèle mathématique est accepté.

III.1.1 Statistique de la régression du modèle :

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

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

- Test de Fisher pour la validation du modèle.

a- 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% :

$t_{critique} = t_{(\alpha, N-p)} = t_{(0,05 ; 2)} \Rightarrow t_{critique} = 2,92$. (d'après la table de Student présentée en Annexe5)

N : nombre des expériences réalisées.

P : nombre des coefficients du modèle.

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau III-5.

Tableau III.3: Analyse des coefficients du modèle pour l'adsorption du phénol en mono-système

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Constante	69,6656	0,504387	138,12	<,0001*
X1	3,8625	0,563922	6,85	0,0207*
X2	59,965	0,563922	106,34	<,0001*
X3	-27,1805	0,563922	-48,20	0,0004*
X1*X2	4,39	0,563922	7,78	0,0161*
X1*X3	-2,5025	0,563922	-4,44	0,0472*
X2*X3	-21,165	0,563922	-37,53	0,0007*
X1*X2*X3	-2,91	0,563922	-5,16	0,0356*

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

Le tableau III.3 montre que toutes les valeurs absolues de t_{obs} sont supérieures à la valeur $t_{critique}$ donc tous les coefficients du modèle sont significatifs.

- **Profil des interactions :**

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

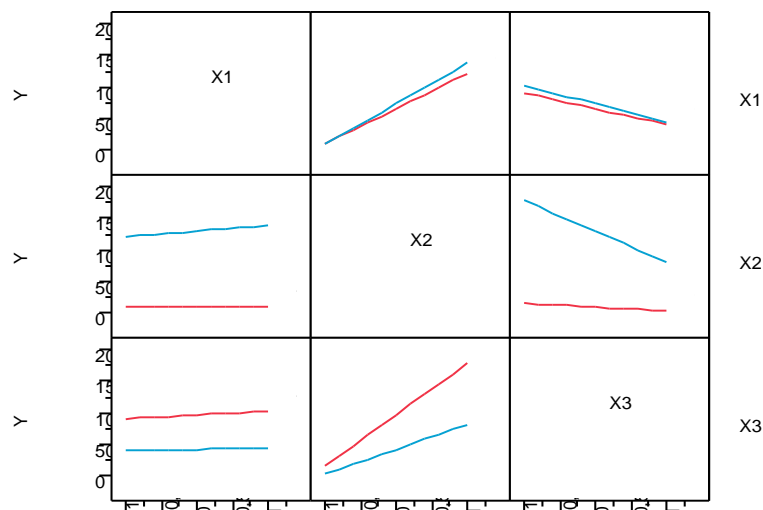


Figure III.3: Profil des interactions de premier ordre entre les trois facteurs pour l'adsorption du phénol en mono-système

A l'examen visuel de la figure III.3, on note qu'il y a une faible interaction entre le facteur « temps » et les deux facteurs : concentration en phénol et la concentration en CAP, par contre on remarque une forte interaction entre la concentration en phénol et la masse du CAP. L'interaction entre ces deux facteurs est de -21.16, signifie que la réponse (la quantité adsorbée en phénol) augmente avec la concentration en phénol lorsque la concentration en CAP est faible.

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

L'analyse statistique des résultats va alors se baser sur le tableau ANOVA suivant :

Tableau III.4 : Analyse de la Variance pour l'adsorption du phénol en mono-système

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	7	38651,677	5521,67	2170,412
Résidus	2	5,088	2,54	Prob. > F
Total	9	38656,765		0,0005*

$F_{critique} = F_{tab}(\alpha, p-1, n-p) = F_{(0,05 ; 7 ; 2)} = 19,4$ (d'après la table de Fisher présentée en Annexe 6)

Puisque $F_{obs} > F_{crit}$, le modèle est validé.

III.1.2 Optimisation :

Avant de déterminer l'optimum de la réponse, une représentation spatiale de la réponse ainsi que les courbes d'isoréponse qui constituent une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal sont données sur la Figure III.

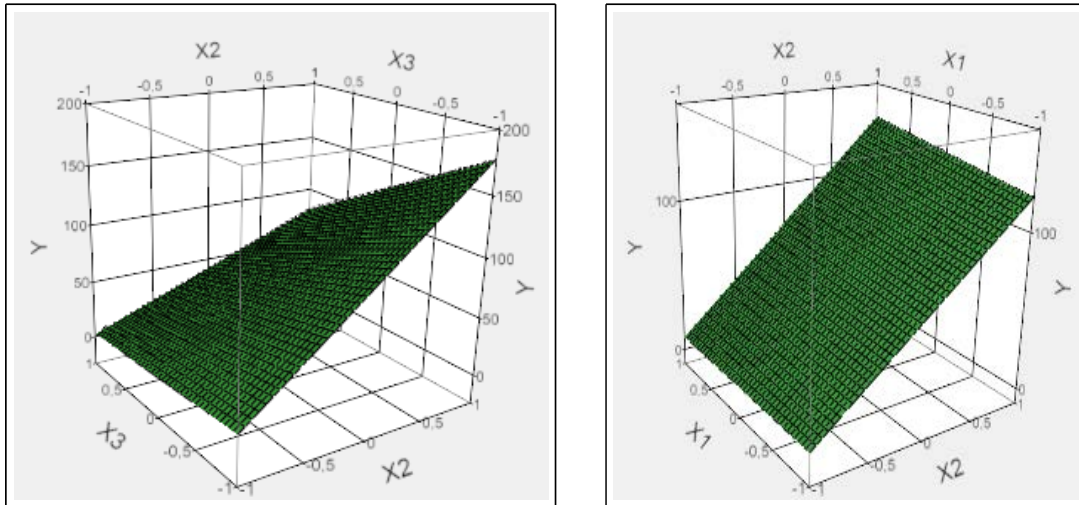


Figure III.4: Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X₁, X₂ et X₃ du phénol

La figure III.4 montre que l'optimum de la quantité adsorbée en phénol est atteint pour une concentration en phénol et une durée de temps importants ainsi que pour une faible concentration en CAP.

La recherche de l'optimum se fait à partir de la fonction Désirabilité.

- **La fonction Désirabilité :**

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

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

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

Avec :

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

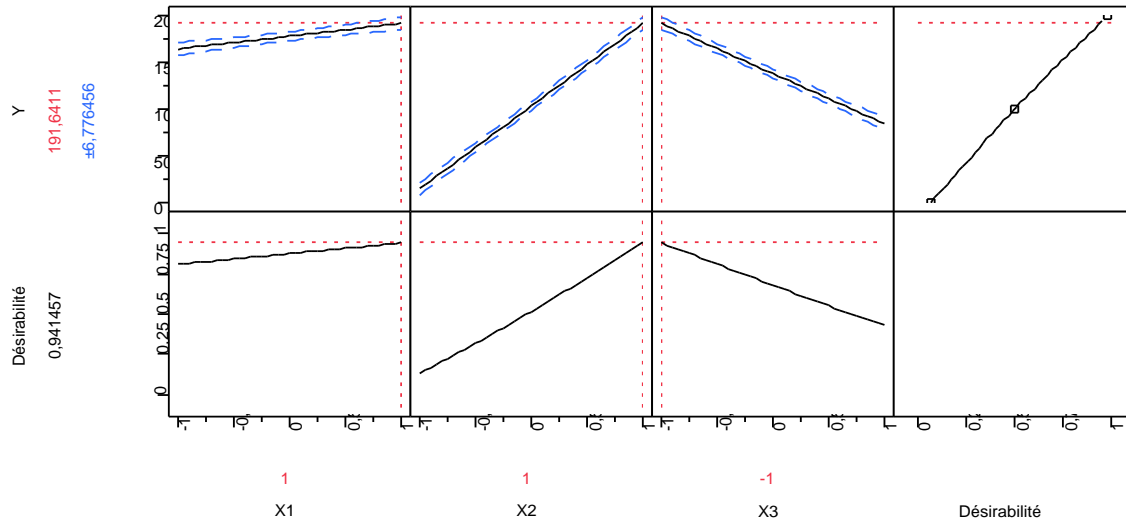


Figure III.5 : Profileur de prévision de l'adsorption du phénol en mono-système

En se basant sur le profileur de prévision :

La quantité maximale adsorbée en phénol est de $191,6411 \pm 6,776456$ mg/g de CAP.

Cette valeur correspond à une désirabilité de $D = 0,941457$ dont les conditions opératoires optimales sont les suivantes :

- Le temps de contact = 24h;
- La concentration initiale en phénol = 500 mg.L^{-1} ;
- La concentration en CAP = 1 g.L^{-1} .

III.2 Application du plan d'expériences à l'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA :

Les paramètres sont :

X_1 : le temps de contact (t)

X_2 : la concentration en 2-Nitrophénol ([2NP])

X_3 : la concentration en CAP ([CAP])

Les niveaux de chaque facteur sont résumés dans le tableau III.2

Tableau III.5: Facteurs et domaine d'étude de l'adsorption du 2NP

Facteurs	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
X ₁ (h)	3	24
X ₂ (mg.L ⁻¹)	20	500
X ₃ (g.L ⁻¹)	1	5

Le plan appliqué est un plan factoriel complet à deux niveaux où trois facteurs sont considérés, donc le nombre d'expériences à réaliser est égal à 2³ donc huit expériences. Donc nous sommes en présence d'un plan saturé, ce qui nécessite la réalisation des essais supplémentaires au centre du domaine qui permettront de faire les analyses statistiques.

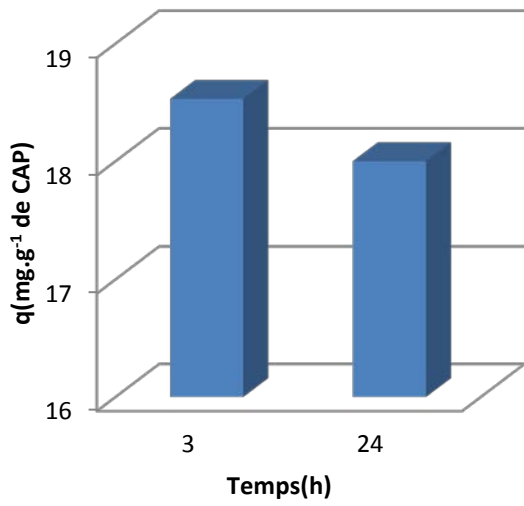
Le tableau III.6 regroupe les essais planifiés par le plan factoriel complet 2³ et la valeur de la réponse y (dans notre cas q : la quantité adsorbée) pour chaque essai.

Tableau III.6 : la quantité adsorbée du 2NP obtenue pour chaque essai du plan établi

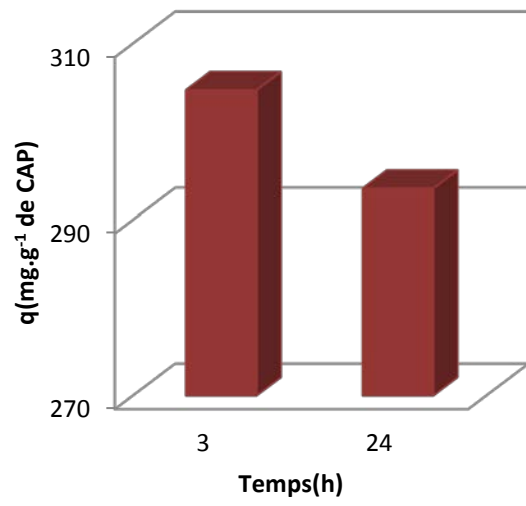
Essai N°	Coordonnées réelles			Coordonnées centrées réduites			q(mg.g ⁻¹)
	t	[2NP]	[CAP]	X ₁	X ₂	X ₃	
1	3	20	1	-1	-1	-1	18,53
2	24	20	1	+1	-1	-1	18
3	3	500	1	-1	+1	-1	304,71
4	24	500	1	+1	+1	-1	293,53
5	3	20	5	-1	-1	+1	3,67
6	24	20	5	+1	-1	+1	3,21
7	3	500	5	-1	+1	+1	90,624
8	24	500	5	+1	+1	+1	92,658
9	13.5	260	3	0	0	0	87,74
10	13.5	260	3	0	0	0	87,78

Les résultats des essais réalisés sont représentés graphiquement sur la figure III.6 (le volume de la solution est de 125 mL)

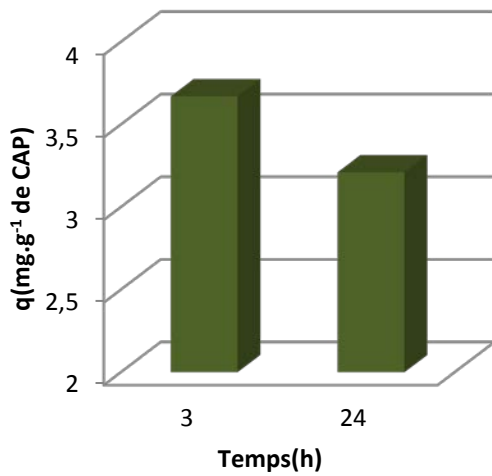
**Essais 1 et 2: [2NP]=20 mg.L⁻¹,
[CAP]=1g.L⁻¹**



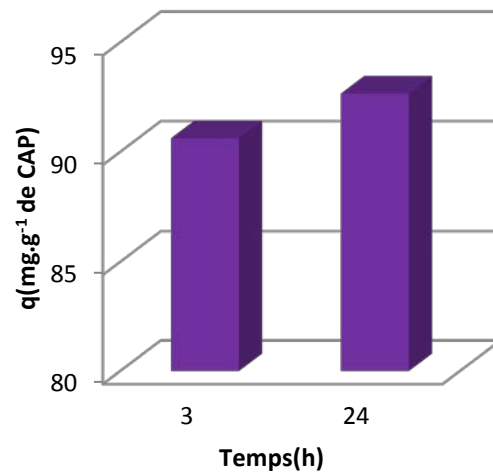
**Essais 3 et 4 : [2NP]= 500mg.L⁻¹,
[CAP]=1g.L⁻¹**



**Essais 5 et 6: [2NP]=20mg.L⁻¹,
[CAP]=5g.L⁻¹**



**Essais 7 et 8: [2NP]=500mg.L⁻¹,
[CAP]=5g.L⁻¹**



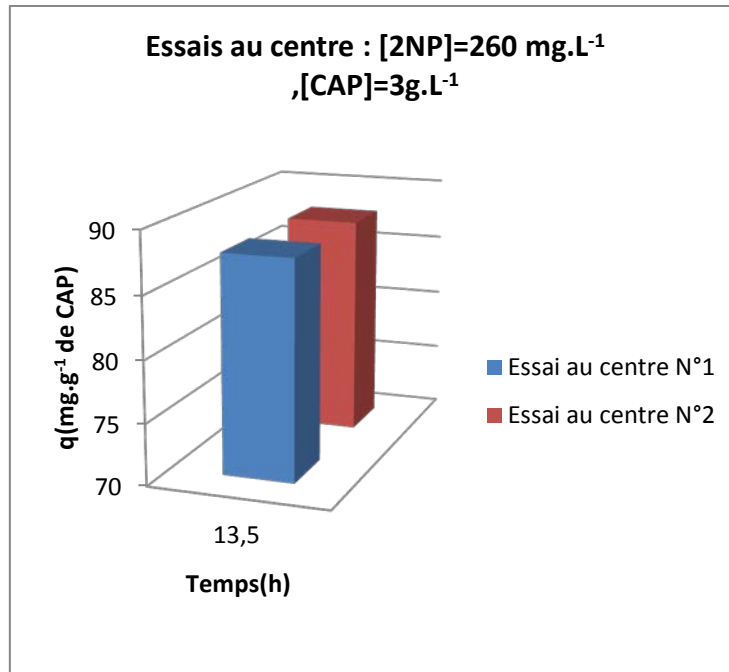


Figure III.6 : Les résultats d'essais du plan factoriel complet 2^3 du 2-NP en mono-système

La figure III.6 montre que la quantité du 2-Nitrophénol adsorbée varie en fonction des facteurs considérés, ce qui mène à des résultats différents.

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

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

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

En présence de trois facteurs, le modèle de la réponse est exprimé par :

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$$

Les coefficients a_i et a_{ij} sont obtenus comme suit :

$$a_0 = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} y_i; \quad a_1 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} y_i; \quad a_2 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{2i} y_i; \quad a_3 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{3i} y_i;$$

$$a_{12} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} y_i; \quad a_{13} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{3i} y_i; \quad a_{23} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{2i} X_{3i} y_i;$$

$$a_{123} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} X_{3i} y_i.$$

Les coefficients du modèle sont obtenus à l'aide du logiciel d'analyse JMP8.

D'où le modèle proposé en unités codées donnant la quantité adsorbée en fonction des niveaux des trois facteurs peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y=100,04-1,26X_1+92,26X_2-55,57X_3-1,01X_1X_2+1,66X_1X_3-48,16X_2X_3+1,64X_1X_2X_3$$

A partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point expérimental est calculée et présentée sur la Figure III.2 pour une première vérification de l'adéquation du modèle.

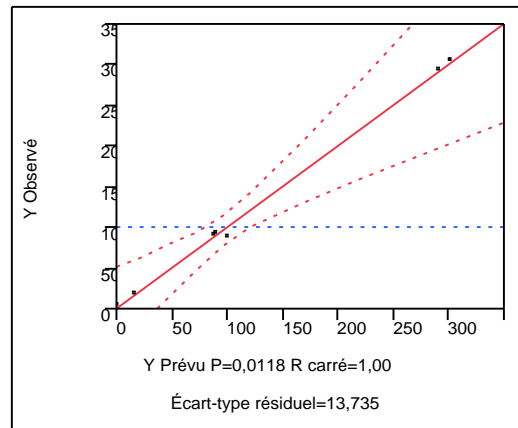


Figure III.7: Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs estimées du 2NP

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que R^2 ajusté étant égale à **0,9966** et **0,9848**, respectivement, nous pouvons déduire que le modèle mathématique est accepté.

III.2.1 Statistique de la régression du modèle :

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

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

a- 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% :

$$t_{critique} = t(\alpha, N-p) = t(0,05 ; 2) \Rightarrow t_{critique} = 2,92.$$

N : nombre des expériences réalisées.

P : nombre des coefficients du modèle.

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau III-5.

Tableau III.7: Analyse des coefficients du modèle pour l'adsorption du 2NP

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Constante	100,0452	4,343479	23,03	0,0019*
X1	-1,267	4,856157	-0,26	0,8186
X2	92,264	4,856157	19,00	0,0028*
X3	-55,576	4,856157	-11,44	0,0075*
X1*X2	-1,0195	4,856157	-0,21	0,8532
X1*X3	1,6605	4,856157	0,34	0,7650
X2*X3	-48,1635	4,856157	-9,92	0,0100*
X1*X2*X3	1,643	4,856157	0,34	0,7673

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

La comparaison du t_{obs} de chaque coefficient à t_{crit} nous a permis d'éliminer 4 coefficients non significatifs.

Après élimination des coefficients non significatifs, le modèle ajusté sera donc exprimé uniquement en fonction de la concentration en 2-Nitrophénol et de la concentration en CAP, il peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y = 100.04 + 92.26X_2 - 55.57 X_3 - 48.16X_2X_3$$

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que R^2 ajusté du modèle ajusté étant égale à **0,9960** et **0,9940** respectivement nous pouvons déduire que le modèle mathématique est accepté.

- **Profileur des interactions :**

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

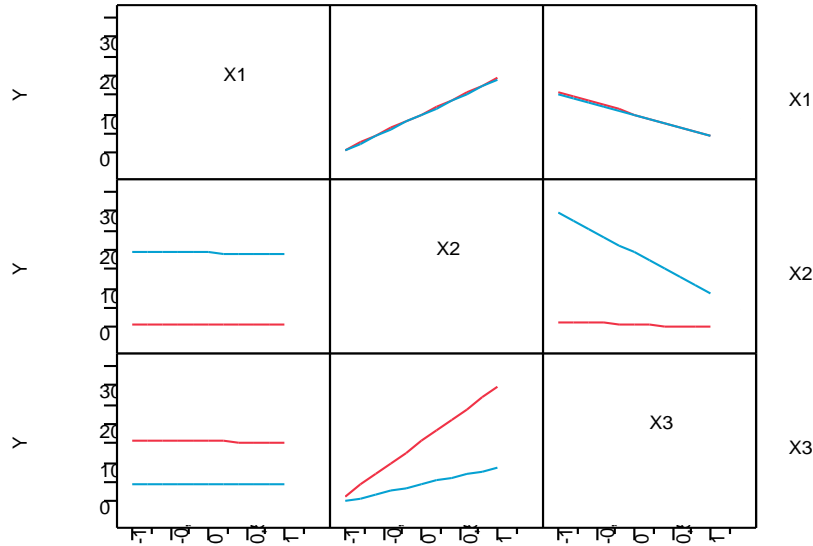


Figure III.8: Profil des interactions de premier ordre entre les trois facteurs du 2NP

La figure III.8 montre qu'il n'y a aucune interaction entre le temps de contact et les autres facteurs, par contre on remarque une forte interaction entre la concentration en 2-Nitrophénol et la concentration en CAP, cette interaction est de -48.16, signifie que la quantité adsorbée en 2-Nitrophénol augmente avec la concentration en 2-Nitrophénol lorsque la concentration en CAP est faible.

b- Test de Fisher (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.8 : Analyse de la variance du 2NP

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	111368,48	37122,8	503,7848
Résidus	6	442,13	73,7	Prob. > F
Total	9	111810,61		<,0001*

$$F_{\text{critique}} = F_{\text{tab}}(\alpha, p-1, n-p) = F_{(0,05 ; 3 ; 6)} = 4.76$$

Puisque $F_{\text{obs}} > F_{\text{crit}}$, le modèle est validé.

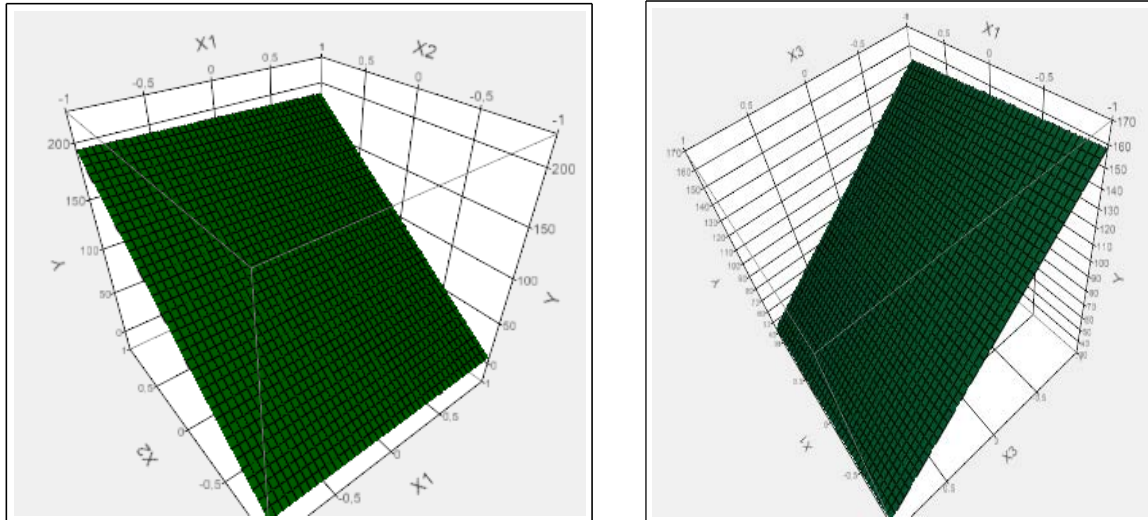


Figure III.9: Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X₁, X₂ et X₃ du 2NP

La figure III.9 montre que l'optimum de la quantité adsorbée en 2-Nitrophénol est atteint pour une grande concentration en 2-Nitrophénol et une faible concentration en CAP pendant une durée de temps courte.

La recherche de l'optimum se fait à partir de la fonction Désirabilité.

III.2.2 Optimisation :

- **La fonction Désirabilité :**

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

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

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

Avec :

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

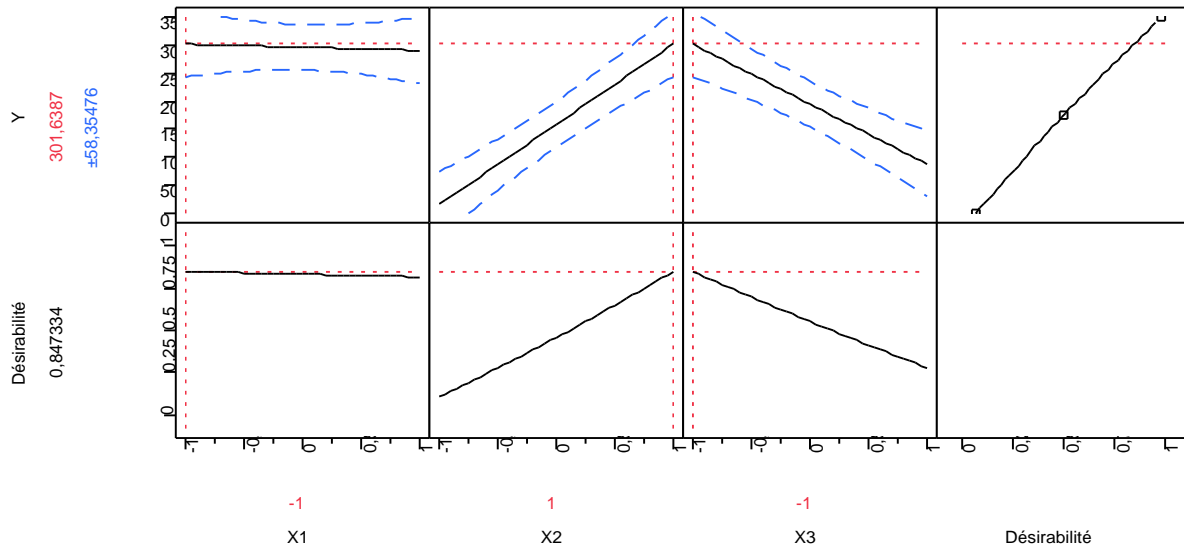


Figure III.10 : Profileur de prévision du 2NP

D'après le profileur de prévision :

La quantité maximale adsorbée en 2NP est de $301,6387 \pm 58,35476$ mg/g de CAP.

Cette valeur correspond à une désirabilité de $D = 0,847334$ dont les conditions opératoires optimales sont les suivantes :

- Le temps de contact = 3h;
- La concentration initiale en 2NP= 500 mg.L^{-1} ;
- La concentration en CAP = 1 g.L^{-1} .

III.3 Application du plan d'expériences à l'adsorption du 2-Nitrophénol et du phénol par les billes ACCA en système binaire:

Les paramètres sont :

X_1 : le temps de contact (t)

X_2 : la concentration en phénol ([phénol])

X_3 : la concentration en 2-Nitrophénol ([2NP])

X_4 : la concentration en CAP ([CAP])

Les niveaux de chaque facteur sont résumés dans le tableau III.2

Tableau III.9 : Facteurs et domaine d'étude de l'adsorption du phénol et du 2NP en système binaire

Facteurs	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
X ₁ (h)	3	24
X ₂ (mg.L ⁻¹)	20	500
X ₃ (mg.L ⁻¹)	20	500
X ₄ (g.L ⁻¹)	1	5

La réponse dans ce cas est le rapport ($q_{\text{phénol}}/q_{\text{2NP}}$), le tableau III.10 regroupe l'ensemble des essais réalisés ainsi que leurs réponses trouvées expérimentalement (le volume de la solution est de 125 ml).

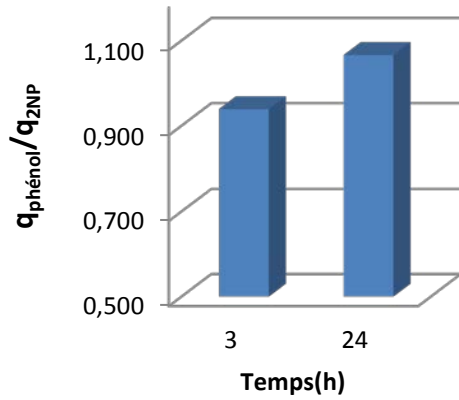
Tableau III.10 : la quantité adsorbée en phénol et en 2NP en système binaire

Essai N°	Coordonnées réelles				Coordonnées centrées réduites				q _{phénol}	q _{2NP}	q _{phénol} /q _{2NP}
	t	[phénol]	[2NP]	[CAP]	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄			
1	3	20	20	1	-1	-1	-1	-1	19,56	20,83	0,939
2	24	20	20	1	+1	-1	-1	-1	20,7	19,42	1,066
3	3	500	20	1	-1	+1	-1	-1	171,05	18,7	9,147
4	24	500	20	1	+1	+1	-1	-1	182,02	18,94	9,610
5	3	20	500	1	-1	-1	+1	-1	13,24	281,76	0,047
6	24	20	500	1	+1	-1	+1	-1	12,28	308,82	0,040
7	3	500	500	1	-1	+1	+1	-1	199,56	300	0,665
8	24	500	500	1	+1	+1	+1	-1	149,12	327,65	0,455
9	3	20	20	5	-1	-1	-1	+1	4,104	4,224	0,972
10	24	20	20	5	+1	-1	-1	+1	4,158	4,26	0,976
11	3	500	20	5	-1	+1	-1	+1	89,912	3,964	22,682
12	24	500	20	5	+1	+1	-1	+1	95,176	3,658	26,019
13	3	20	500	5	-1	-1	+1	+1	5,946	92,022	0,065
14	24	20	500	5	+1	-1	+1	+1	6,368	94,388	0,067
15	3	500	500	5	-1	+1	+1	+1	85,526	94,73	0,903
16	24	500	500	5	+1	+1	+1	+1	83,772	97,942	0,855
17	13,5	260	260	3	0	0	0	0	60,52	84,08	0,720
18	13,5	260	260	3	0	0	0	0	56,43	83,78	0,674

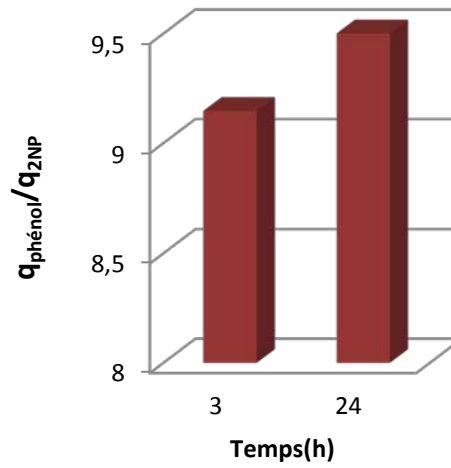
[q_{phénol}, q_{2NP}] = (mg.g⁻¹ de CAP)

Les résultats des essais réalisés sont représentés graphiquement sur la figure III.11

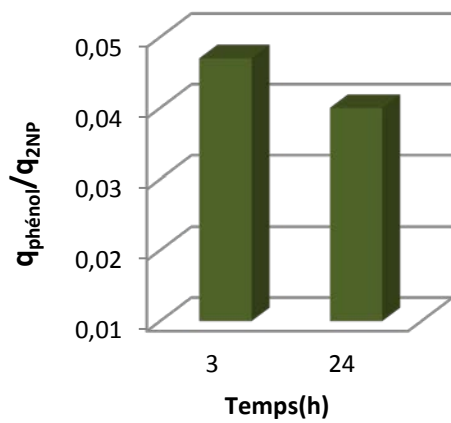
Essais 1 et 2:
[phénol]=[2NP]=20mg.L⁻¹
,[CAP]=1g.L⁻¹



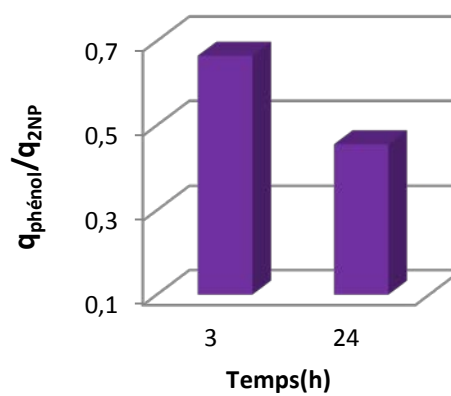
Essais 3 et 4 : [phénol]=500mg.L⁻¹
,[2NP]=20mg.L⁻¹,[CAP]=1g.L⁻¹



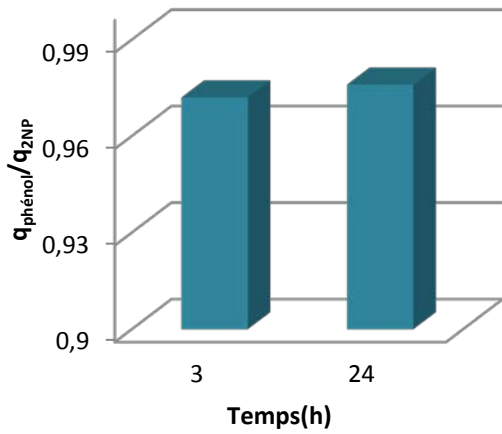
Essais 5 et 6 : [phénol]=20mg.L⁻¹
,[2NP]=500mg.L⁻¹,[CAP]= 1g.L⁻¹



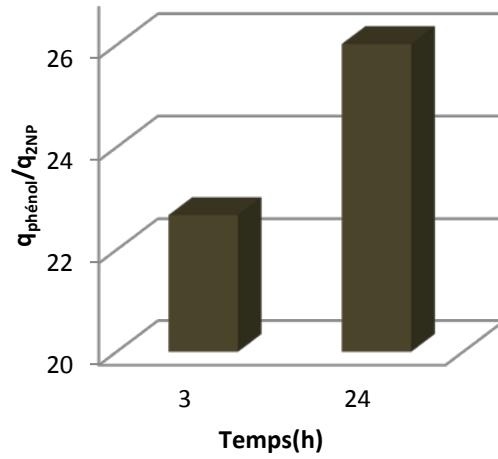
Essais 7 et 8:
[phénol]=[2NP]=500mg.L⁻¹
,[CAP]=1g.L⁻¹



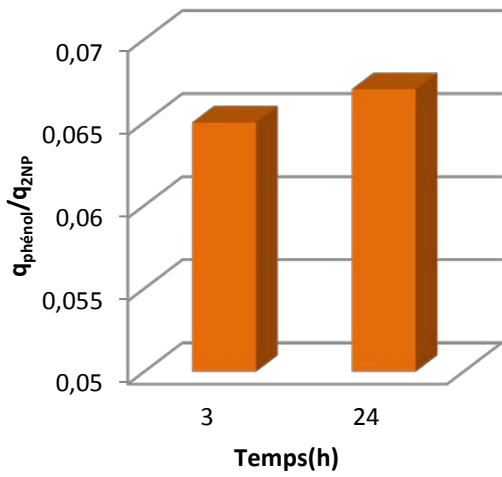
Essai 9 et 10:
[phénol]=[2NP]=20mg.L⁻¹
,[CAP]=5g.L⁻¹



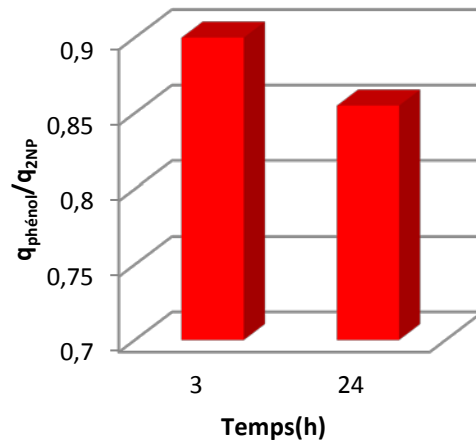
Essais 11 et 12: [phénol]=500mg.L⁻¹
,[2NP]=20mg.L⁻¹,[CAP]=5g.L⁻¹



Essais 13 et 14: [phénol]=20mg.L⁻¹
,[2NP]=500mg.L⁻¹,[CAP]=5g.L⁻¹



Essais 15 et 16:
[phénol]=[2NP]=500mg.L⁻¹
,[CAP]=5g.L⁻¹



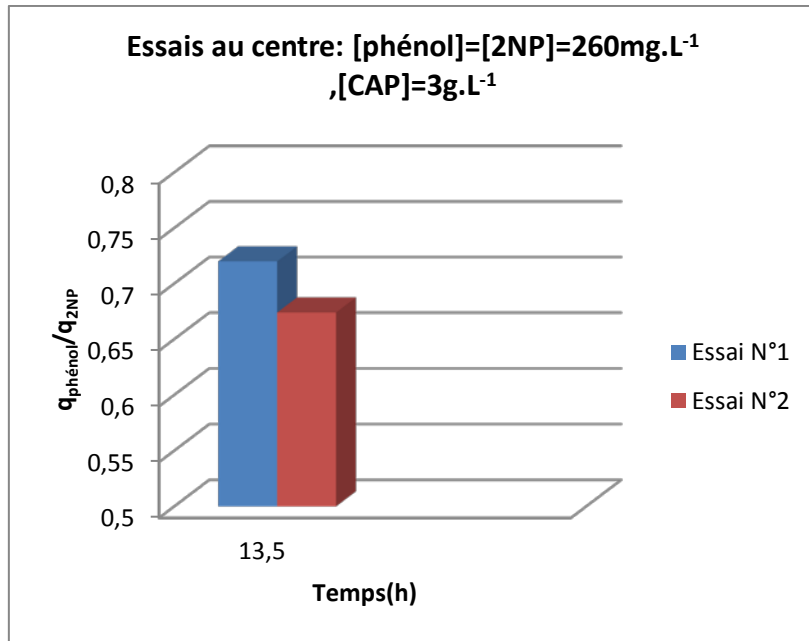


Figure III.11 : Les résultats d'essais du plan factoriel complet 2^3 du phénol et du NP en système binaire

La figure III.11 montre que le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ varie en fonction des facteurs considérés, ce qui mène à des résultats différents en système binaire.

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

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

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

En présence de quatre facteurs, le modèle de la réponse est exprimé par :

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{14} X_1 X_4 + a_{34} X_3 X_4 + a_{24} X_2 X_4 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + a_{124} X_1 X_2 X_4 + a_{234} X_2 X_3 X_4 + a_{134} X_1 X_3 X_4 + a_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4$$

Dans notre cas, on suppose que l'interaction entre les quatre facteurs est négligeable. D'où le modèle proposé en unités codées donnant le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ en fonction des niveaux des quatre facteurs peut s'écrire sous la forme suivante :

$$y = 4,21 + 0,22X_1 + 4,13X_2 - 4,26X_3 + 1,91X_4 + 0,21X_1X_2 - 0,26X_1X_3 + 0,18X_1X_4 - 1,82X_3X_4 + 1,91X_2X_4 - 3,80X_2X_3 - 0,24X_1X_2X_3 + 0,19X_1X_2X_4 - 1,83X_2X_3X_4 - 0,16X_1X_3X_4$$

A partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point expérimental est calculée et présentée sur la Figure III.2 pour une première évaluation du modèle établi

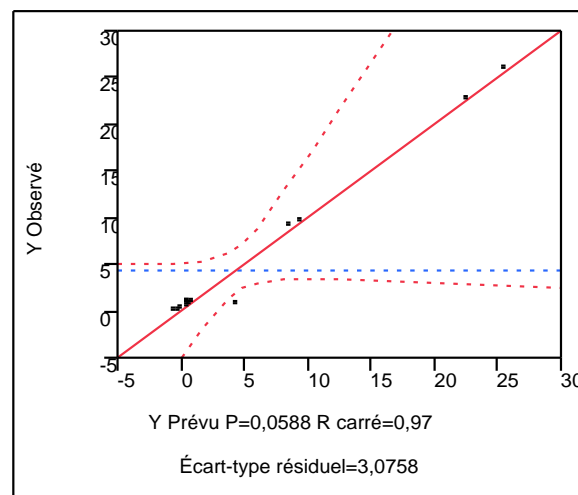


Figure III.12 : Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues du système binaire

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que R^2 ajusté étant égale à **0,9730** et **0,8474** respectivement, nous pouvons déduire que le modèle mathématique est accepté.

III.3.1 Statistique de la régression du modèle :

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

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

a- 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% ou bien lorsque la probabilité d'un coefficient $< 0,05$.

Pour un niveau de signification α égal à 5% :

$$t_{critique} = t(\alpha, N-p) = t(0,05 ; 3) \Rightarrow t_{critique} = 2,35.$$

N : nombre des expériences réalisées.

P : nombre des coefficients du modèle.

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau III-5

Tableau III.11 : Estimations des coefficients du système binaire

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Constante	4,2167778	0,724971	5,82	0,0101*
X1	0,22925	0,768948	0,30	0,7851
X2	4,13525	0,768948	5,38	0,0126*
X3	-4,269625	0,768948	-5,55	0,0115*
X4	1,910625	0,768948	2,48	0,0889
X1*X2	0,2135	0,768948	0,28	0,7993
X1*X3	-0,262125	0,768948	-0,34	0,7557
X2*X3	-3,802875	0,768948	-4,95	0,0159*
X1*X4	0,182625	0,768948	0,24	0,8276
X2*X4	1,912125	0,768948	2,49	0,0887
X3*X4	-1,82525	0,768948	-2,37	0,0982
X1*X2*X3	-0,245125	0,768948	-0,32	0,7708
X1*X2*X4	0,196875	0,768948	0,26	0,8145
X2*X3*X4	-1,838	0,768948	-2,39	0,0967
X1*X3*X4	-0,16125	0,768948	-0,21	0,8473

La comparaison de la probabilité de chaque coefficient du tableau III à 0,05 nous a permis d'éliminer 7 coefficients non significatifs.

Après élimination des coefficients non significatifs, le modèle ajusté sera donc exprimé uniquement en fonction de la concentration en phénol, la concentration en 2-Nitrophénol et la concentration en CAP, il peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y = 4,21 + 4,13X_2 - 4,26X_3 + 1,91X_4 - 3,80X_2X_3 + 1,91X_2X_4 - 1,82X_3X_4 - 1,83X_2X_3X_4$$

Après ajustement du modèle Le coefficient de détermination R^2 ainsi que R^2 ajusté étant égale à **0,9681** et **0,9458** respectivement, dans ce cas nous pouvons dire que le modèle mathématique est satisfaisant et peut être accepté.

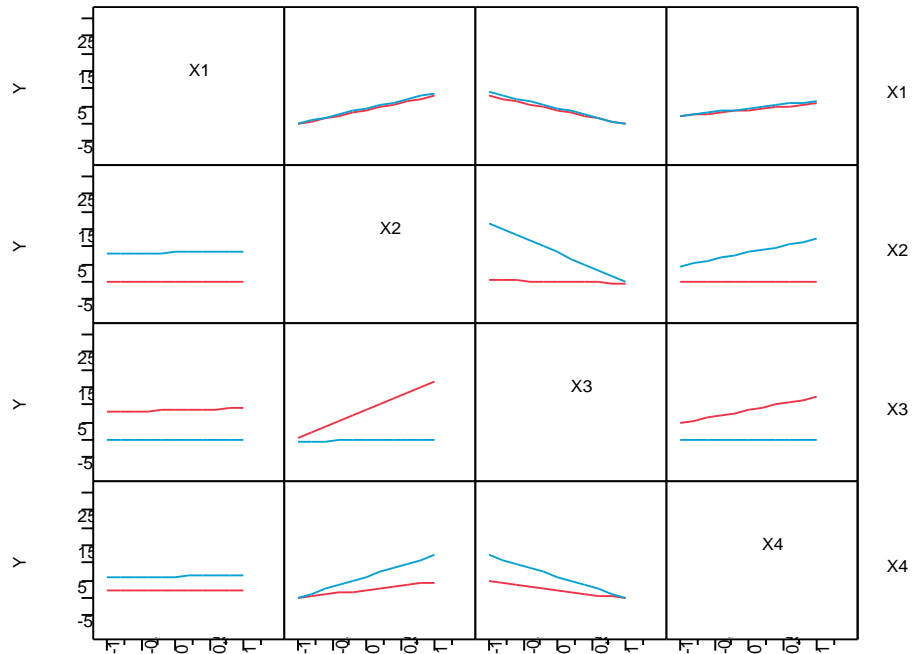


Figure III.13 : Profil des interactions de premier ordre entre les quatre facteurs du système binaire

La figure III.13 montre qu'il n'y a aucune interaction entre le temps de contact et les autres facteurs.

En ce qui concerne l'interaction entre la concentration en phénol et celle en 2-Nitrophénol, le diagramme montre des droites présentant des pentes importantes et donc une interaction significative et des droites parallèles montrant des interactions inexistantes :

- L'interaction est de -3,8 signifie que le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ diminue avec la concentration en 2-Nitrophénol lorsque la concentration en phénol est élevée, ce qui prouve que l'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA est favorisée en présence de concentrations élevées en phénol, par contre les faibles concentrations en phénol n'ont aucun effet sur la réponse.
- Le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ augmente avec la concentration en phénol lorsque la concentration en 2-Nitrophénol est faible, ce qui prouve que l'adsorption du phénol est favorisée en présence de faible concentration en 2NP par contre il n'y a aucun effet sur la réponse pour les grandes valeurs de cette dernière.

En ce qui concerne l'interaction entre la concentration en CAP et la concentration en phénol ou en 2-Nitrophénol :

- Le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ augmente avec la concentration en CAP pour les grandes concentrations en phénol et les faibles concentrations en 2-Nitrophénol.
- Le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ reste constant en fonction de la concentration en CAP pour les faibles concentrations en phénol et les grandes concentrations en 2-Nitrophénol.

Après ajustement :

b- Test de Fisher (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 du système binaire

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	7	1020,9334	145,848	43,4300
Résidus	10	33,5822	3,358	Prob. > F
Total	17	1054,5156		<,0001*

$$F_{\text{critique}} = F_{\text{tab}}(\alpha, p-1, n-p) = F_{(0,05 ; 7 ; 10)} = 3,14$$

Puisque $F_{\text{obs}} > F_{\text{crit}}$, le modèle est validé.

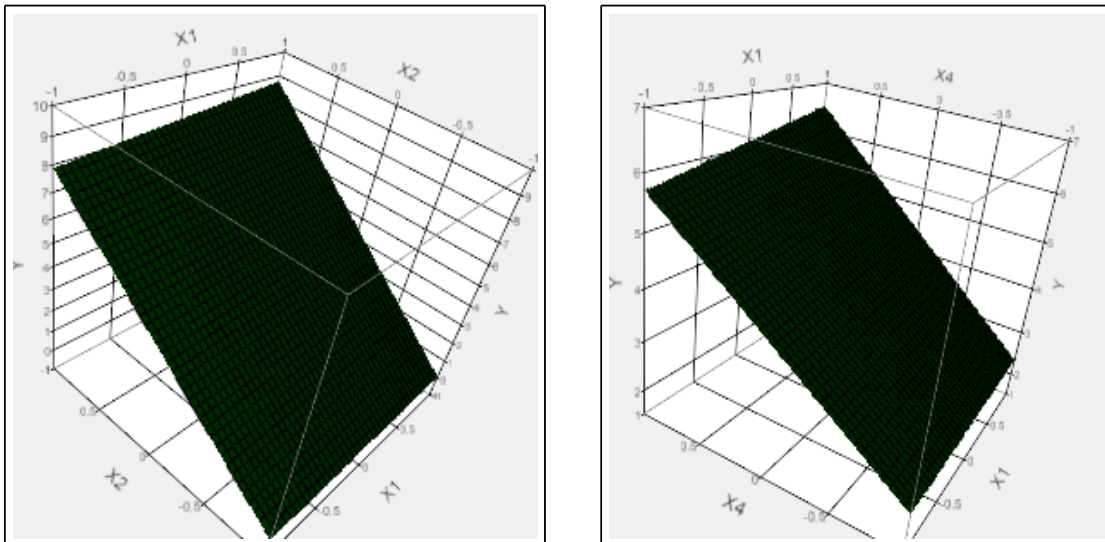


Figure III.14: Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X₁, X₂ et X₃(gauche), Y en fonction de X₁, X₃ et X₄ (droite) du système binaire

La figure III.14 montre que l'optimum du rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ en 2-Nitrophénol est atteint pour une grande concentration aussi bien en phénol qu'en CAP et une faible concentration en 2-Nitrophénol pendant une durée de temps longue.

III.3.2 Optimisation :

La recherche de l'optimum se fait à partir de la fonction Désirabilité.

- **La fonction Désirabilité :**

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

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

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

Avec :

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

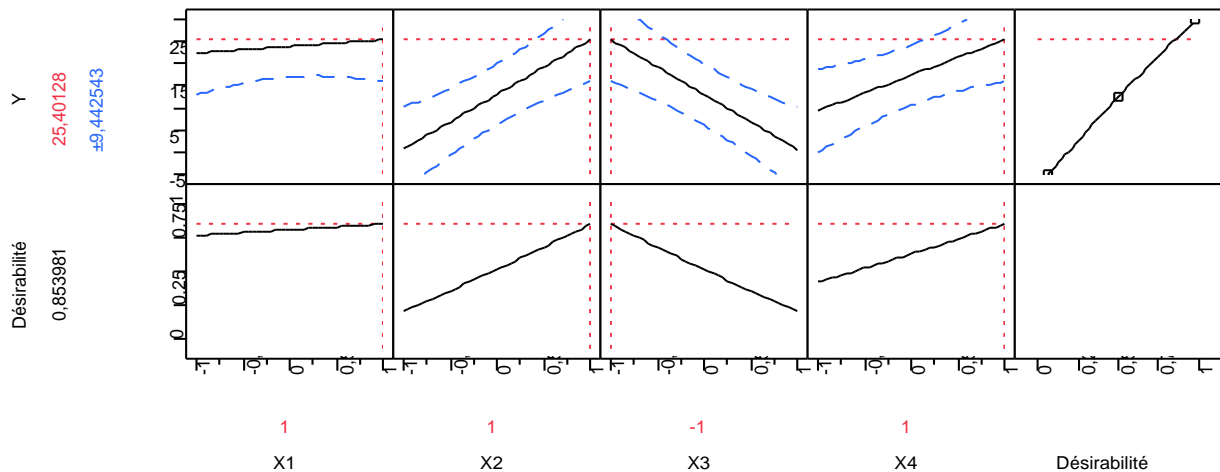


Figure III.15 :Profil de prévision du système binaire

D'après le profil de prévision :

Le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ maximal est de 25.4012 ± 9.4425 .

Cette valeur correspond à une désirabilité de $D = 0,8539$ dont les conditions opératoires optimales sont les suivantes :

- Le temps de contact = 24 h;

- La concentration initiale en phénol = 500 mg.L^{-1} ;
- La concentration initiale en 2-Nitrophénol = 20 mg.L^{-1} .
- La concentration en CAP = 5 g.L^{-1} .

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif du présent travail était de modéliser et d'optimiser l'adsorption compétitive de deux composés phénoliques par le charbon actif en poudre immobilisé dans les billes d'alginate de calcium en mono-système et en système binaire.

Les billes ACCA ont été obtenues par inclusion du charbon actif en poudre dans le gel d'alginate de sodium et cela par la technique d'extrusion.

L'application du plan d'expérience à l'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol en mono-système et en binaire a permis de déterminer les effets des facteurs considérés sur la réponse ainsi que leurs éventuelles interactions. Cette méthode a permis également de modéliser nos résultats expérimentaux et d'optimiser la réponse du système.

- Pour l'adsorption du phénol en mono-système il y a une très faible interaction entre le facteur « temps » et les autres facteurs : la concentration en phénol et la concentration en CAP, par contre il y a une forte interaction entre la concentration en phénol et la concentration en CAP : la quantité adsorbée en phénol qui augmente avec la concentration en phénol est meilleure pour les faibles concentrations en CAP que pour les grande valeurs de cette dernière.
- Pour l'adsorption du 2NP en mono-système, il n'y a aucune interaction entre le temps de contact et les autres facteurs, par contre il y a une forte interaction entre la concentration en 2NP et celle en CAP : la quantité adsorbée en 2NP qui augmente avec la concentration en 2NP est meilleure pour les faibles concentrations en CAP que pour les grande valeurs de cette dernière.
- Pour l'adsorption du phénol et du 2NP en système binaire, il n'y a aucune interaction entre le facteur « temps » et les autres facteurs.

Il y a une forte interaction entre la concentration en phénol et celle en 2NP : l'adsorption du 2NP est favorisée en présence de concentration élevée en phénol par contre les faibles concentrations en phénol n'ont aucun effet sur la réponse, l'adsorption du phénol est favorisée en présence de faible concentration en 2NP par contre les grandes valeurs de cette dernière n'ont aucun effet sur la réponse.

En ce qui concerne l'interaction entre la concentration en CAP et celle en phénol et en 2NP : la réponse augmente avec la concentration en phénol pour les concentrations élevées en CAP et reste constante pour les faibles valeurs de cette dernière, la réponse diminue avec 2NP pour les grandes concentrations en CAP et reste constante pour les faibles valeurs de cette dernière.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] J.Goupy, Etude comparative de divers plans d'expériences, Revue de statistique appliquée, tome 38 (1990)5-44.
- [2]:J.Goupy, methods of experimental design : principles and applications for physics and chimists,data handling in science and technology – volume12.
- [3]F.Gillon, Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à commutations électroniques, Thèse de doctorat, Université de Lille, France,(1997)
- [4]- L.A.M. Ruotolo, J.C. Gubulin, A factorial-desing study of the variables affecting the electrochemical reduction of Cr(VI) at polyaniline-modified electrodes, Chemical Engineering Journal 110(2005) 113-121.
- [5]- 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.
- [6]- 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) 3, 187–190.
- [7]I. H.Lee, Y.Kuan, J.Chern , Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin, Journal of Hazardous Materials B138 (2006) 549–559
- [8]-N. Öztürk, D.Kavak,Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design, Desalination 223 (2008) 106–112.
- [9] 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.
- [10]- D.HANK,Etude de la biosorption du phénol dans un lit de charbon actifensemencé par Pseudomonas aeruginosa en système continu, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, (2011).
- [11] W.Tinson, plans d'expériences : construction et analyses statistiques, Springer (2010).
- [12] K.HINKELMANN, O.KEMPTHORNE,design and analysis of experiments, Advanced experimental design(volume2), A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION
- [13] W.F. Smith,Experimental Design for Formulation, Pittsford, New York
- [14] 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 – 125 9.
- [15] J.Goupy ,L.Creighton, introduction aux plans d'expériences, Dunod(2006)

[16] A. EDWIN VASU, Removal of Phenol and *o*-Cresol by Adsorption onto Activated Carbon,(2007).

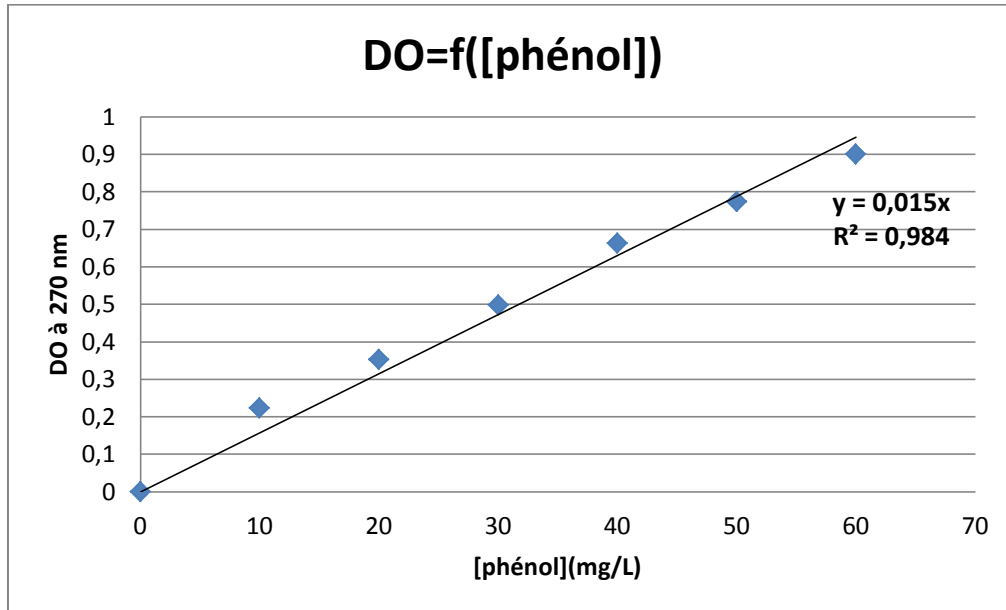
[17] L.KACHOU, Contribution à l'élimination de composés organiques sur charbon actif d'origine végétale, Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie,(2011).

ANNEXES

Annexes

Annexes N°1 :

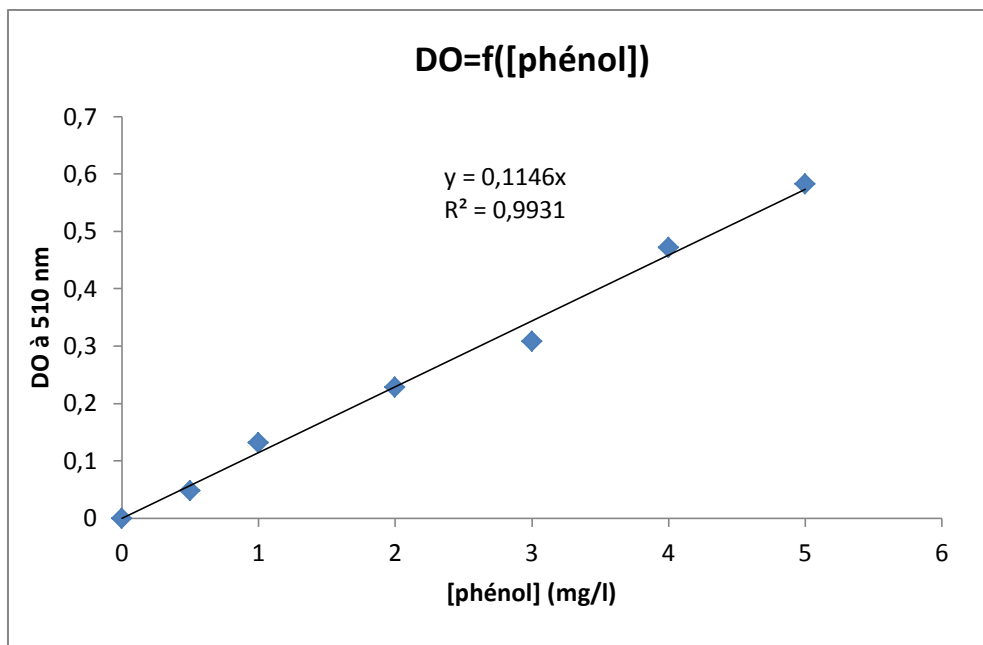
Courbe d'étalonnage du phénol : (pour le dosage en mono-système)



Annexes 2 :

Courbe d'étalonnage du phénol : (pour le dosage en système binaire)

- Faire une dilution du volume prélevé qu'on veut doser de façon à avoir une solution de 100 mL à une concentration comprise entre 0 et 5mg/L.
- placer la solution en bécher et ajouter 5 mL de la solution tampon pH = 9,5;
- ajouter 1.0 mL de la solution de 4-amino antipyrine, agiter immédiatement;
- ajouter 2.0 mL de solution de ferricyanure de potassium, agiter ;
- laisser la coloration se développer à température ambiante pendant 5 min ;
- lire la densité optique à 510 nm.



Annexe 3 :

Pour le dosage du phénol on utilise les réactifs suivant :

1. solution tampon pour 1L :

- 34 g de NH_4Cl
- 200 g de tartre
- 15 mL de NH_3

Faire dissoudre les sels dans l'eau distillée puis ajouter NH_3 pour avoir un pH=9.5.

2. Solution de 4-amino-antipyrine

20 g de 4-amino-antipyrine dans 1L.

La solution de 4-amino-antipyrine est mise dans un flacon teinté.

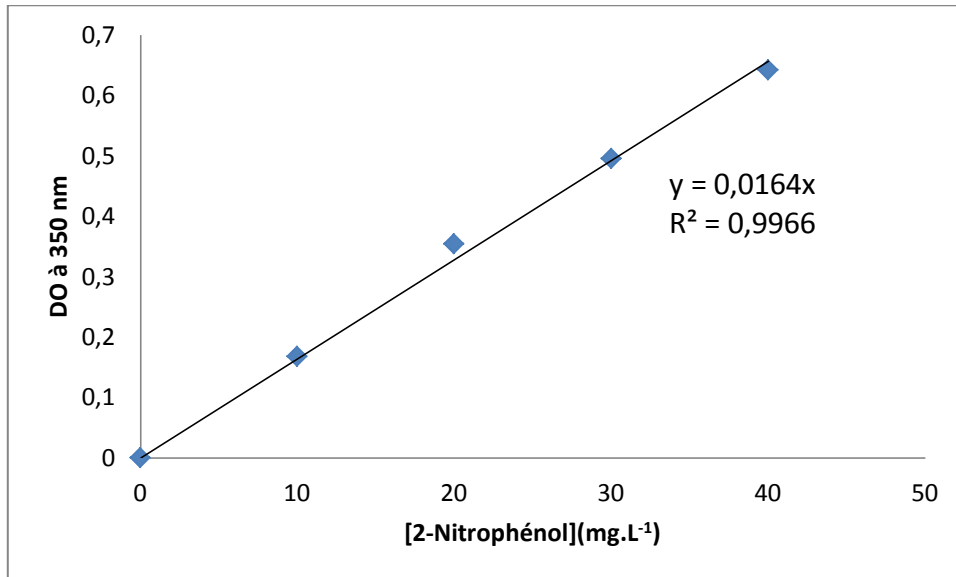
3. Solution de Ferricyanure de potassium

20 g Ferricyanure de potassium dans 1L.

Pour le dosage du phénol en mono-système à 270 nm ou à 510 nm (avec l'ajout des réactifs), on trouve pratiquement des concentrations identiques (il y a un très petit écart dû aux erreurs expérimentales).

Annexe 4 :

Courbe d'étalonnage du 2-Nitrophénol : (pour le dosage en mono-système et en binaire)



Annexe 5 :

Table de Student :

		P									
		0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	0.990	0.995	0.999	0.9995
1		0.325	0.727	1.376	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.3	636.6
2		0.289	0.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33	31.60
3		0.277	0.584	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.22	12.94
4		0.271	0.569	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5		0.267	0.559	0.920	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.859
6		0.265	0.553	0.906	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7		0.263	0.549	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.405
8		0.262	0.546	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9		0.261	0.543	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781
10		0.260	0.542	0.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144	4.587
11		0.260	0.540	0.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025	4.437
12		0.259	0.539	0.873	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930	4.318
13		0.259	0.538	0.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852	4.221
14		0.258	0.537	0.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787	4.140
15		0.258	0.536	0.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733	4.073
16		0.258	0.535	0.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686	4.015
17		0.257	0.534	0.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646	3.965
18		0.257	0.534	0.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.611	3.922
19		0.257	0.533	0.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579	3.883
20		0.257	0.533	0.860	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552	3.850
21		0.257	0.532	0.859	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527	3.819
22	v	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

Annexe 6 :

Table de Fisher, $\alpha = 0,05$:

	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

	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