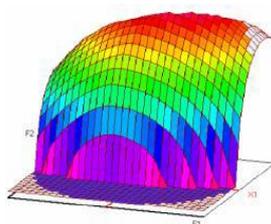




Année Universitaire : 2015-2016



Master Sciences et Techniques CAC Agiq
Chimiométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion
industrielle de la qualité

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et
Techniques

Optimisation d'une méthode de détermination d'azote et
du phosphore par les plans d'expériences .

Présenté par :

- ◆ LAKEHAL-SENHAJI Mohammed.

Encadré par :

- ◆ Mr.BENNANI Ali (LESAFFRE)
- ◆ Pr. KANDRI RODI Youssef (FST FES)

Soutenu Le 14 Juin 2016 devant le jury composé de:

- ◆ Pr .M.EL ASRI
- ◆ Pr .B.IHSSANE
- ◆ Pr .Y.KANDRI RODI
- ◆ Mr.A.BENNANI

Stage effectué à : LESAFFRE FES



Remerciements

*Je commence la rédaction de ce rapport par mes vifs remerciements à tout le personnel de LESAFFRE. Notamment mon encadrant **Mr. BENNANI** et **Mr. EL BOUKADIDA**.*

*Je remercie également mon encadrant **Mr. kandri RODI Youssef** pour ses directives et ses conseils durant ma période de stage.*

*Je tiens à remercier les membres de jury **Mr. EL ASRI Mohammed** et **MR. IHSSANE Bouchaib** d'avoir accepté de juger mon travail.*

Je remercie aussi tous les enseignants de Fst pour leur aide, leur compréhension et leur sympathie.

*J'adresse aussi mes remerciements à notre responsable de master Chimie et analyse chimique **Mr. EL HADRAMI Mestafa** et à toutes les autres personnes qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à l'élaboration de ce modeste travail.*



Liste des Abréviation

Abréviation	Signification
PE	Prise d'essai
MS	Matière sèche
Ab	Absorbance
K	La pente de la courbe d'étalonnage
T	Température
UV	Ultra-violet
PCC	le plans composite centré
ε	Les résidus
ANOVA	Analyse de la variance
SV	Source de variation
SCE	Somme des carrés des écarts
ddl	Degré de liberté
CM	Carré moyenne



Liste des figures

Figure 1 : Digesteur pour la minéralisation.....	11
Figure 2 :Appareil de distillation BUCHI.....	12
Figure 3 :Titreur automatique.....	12
Figure 4 :Complexe bleu phosphomolyb-2-molybdique.....	16
Figure 5 :Spectroscopie uv-visible.....	16
Figure 6 :Nombre d'essais en fonction de nombre des facteurs.....	21
Figure 7 : Causes pouvant diminuer pourcentage en Azote.....	22
Figure 8 : Causes pouvant diminuer pourcentage en Phosphore.....	23
Figure 9:Graphe des effets pour le taux d'azote.....	27
Figure 10:Diagramme de Pareto individuel et cumulatif pour le taux d'azote.....	28
Figure 11:Graphe des effets pour le taux du Phosphore.....	28
Figure 12:Diagramme de Pareto individuel et cumulatif pour le taux du Phosphore.....	29
Figure 13: la construction d'un plan composite centré.....	31
Figure 14:Graphe de distribution des résidus de taux d'azote.....	39
Figure 15:Graphe de la loi normale Pour le taux d'azote.....	39
Figure 16:Graphe de distribution des résidus de taux du phosphore	39
Figure 17:Graphe de la loi normale Pour le taux du phosphore.....	39
Figure 18: Courbe d'iso-reponse de taux d'azote.....	40
Figure 19: Courbe d'iso-reponse de taux du phosphore.....	41
Figure 20: Surface de réponse de taux d'azote et du phosphore.....	42
Figure 21: Organisation des essais de test.....	43
Figure 22: Comparaison des moyennes d'azote.....	46
Figure 23: Comparaison des moyennes du phosphore.....	46



Liste des tableaux

Tableau 1 : Les facteurs et leur domaine expérimental.....	23
Tableau 2 : Matrice d'expérience d'Hadamard.....	24
Tableau 3 : Le plan d'expérimentation.....	24
Tableau 4 : Les résultats des essais.....	25
Tableau 5 : Calcule d'effet de chaque facteur du modèle pour taux d'azote.....	26
Tableau 6 : Calcule d'effet de chaque facteur du modèle pour le taux du phosphore.....	26
Tableau 7 : Les facteurs et leur domaine expérimental.....	31
Tableau 8 : Matrice d'expérience de PCC.....	32
Tableau 9 : Le plan d'expérimentation.....	33
Tableau 10 : Les résultats des essais.....	33
Tableau 11 : Calcule d'effet des facteurs du modèle Pour le taux d'azote.....	34
Tableau 12 : Calcule d'effet des facteurs du modèle Pour le taux du phosphore.....	34
Tableau 13: L'analyse de la variance pour le taux d'azote.....	36
Tableau 14: L'analyse de la variance pour le taux du phosphore.....	36
Tableau 15: Signification des coefficients pour le taux d'azote.....	38
Tableau 16: Signification des coefficients pour le taux du phosphore.....	38
Tableau 17: La réponse désiré pour le taux d'azote et du phosphore.....	43
Tableau 18: Les valeurs fixe des facteurs pour la vérification du modèle.....	43
Tableau 19: Résultats de vérification du modèle pour le taux d'azote.....	44
Tableau 20: Résultats de vérification du modèle pour le taux du phosphore.....	44
Tableau 21: Tableau d'ANOVA pour le taux d'azote.....	45
Tableau 22: Tableau d'ANOVA pour le taux du phosphore.....	46



SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
Présentation de la société	
✓ Historique de la société LESAFFRE Maroc.....	2
✓ Description générale du laboratoire.....	3
Chapitre 1 : le procédé de fabrication de la levure	
<u>I.Le procédé de fabrication de la levure.</u>	
I.1.Généralités sur la levure.....	5
I.2.Les étapes de fabrication de la levure	
I.2.1. L'échelle laboratoire.....	6
I.2.2. L'échelle semi-industrielle.....	6
I.2.3. L'échelle industrielle.....	7
Chapitre 2 : Optimisation d'une méthode de détermination d'azote et du phosphore par les plans d'expériences.	
I . Présentation du problème.....	10
II . Dosage d'azote.....	10
III. Dosage du phosphore.....	14
IV. Généralités sur les catalyseurs.....	19
V . Méthode des plans d'expériences.....	20
VI . Plan de criblage.....	21
VI.1. Evaluations des facteurs	22
VI.2. Le Plan d' expérimentation.....	24
VI.3.Résultats des essais.....	25
VI.4.Traitement des données.....	25
VI.5.Détermination des facteurs influençant la réponse.....	27
VI.6.Conclusion	29



VII. Optimisation de taux d'azote et du phosphore par le plan du surface de réponse	
VII.1. Le plan composite centré.....	30
VII.2. Domaine expérimental des facteurs.....	31
VII.3. Le Plan d' expérimentation	31
VII.4. Résultats des essais.....	33
VII.5. Validation du modèle mathématique.....	35
VII.5.1. Table d'analyse de variance.....	35
VII.5.2. Le coefficient de détermination R^2 et $R^2_{ajuster}$	36
VII.5.3. Signification des coefficients du modèle.....	37
VII.5.4. Etude des résidus.....	39
VIII. Optimisation du taux d'azote et du phosphore.....	40
VIII.1. vérification de réglage des facteurs.....	43
VIII.1.1. Analyse de la variance à deux facteurs.....	45
Conclusion générale.....	47
Bibliographie.....	48



INTRODUCTION GENERAL

La levure de boulangerie est considérée comme l'un des anciens produits utilisés pour la fermentation. A nos jours elle est un des plus importants produits de la biotechnologie, à la fois par la quantité en suivant le développement du marché et par la qualité en répondant aux besoins des consommateurs.

Afin d'obtenir un produit avec des caractéristiques bien définies en respectant les normes données par les organismes de normalisation plusieurs analyses physico-chimiques sont effectuées au sein du laboratoire.

Parmi ces analyses on trouve la méthode de détermination de la teneur en azote et en phosphore dans le produit fini (levure).

Les responsables de l'industrie ont remarqué que le catalyseur utilisé dans cette méthode nous donne une mauvaise estimation de cette teneur.

L'objectif de ce travail est la maîtrise des facteurs influençant le dosage de la teneur en azote et en phosphore, ainsi que faire fonctionner le catalyseur utilisé, afin de trouver les conditions optimales de cette méthode par l'utilisation des plans d'expériences.

Ce rapport sera composé de deux parties:

- Une première partie pour le procédé de fabrication de la levure.
- Une deuxième partie pour l'optimisation d'une méthode de détermination d'azote et de phosphore par les plans d'expériences.

Présentation de la société

➤ Historique de la société LESAFFRE Maroc

En 1993, la société SODERS a été majoritairement détenue par le groupe Français LESAFFRE et portant aujourd'hui comme nouvelle appellation «LESAFFRE Maroc », elle présente la première entreprise privatisée du Maroc bénéficiant de l'expérience et de l'expertise du leader mondial dans la fabrication de la levure de panification.

LESAFFRE Maroc fabrique et commercialise de la levure : les marques, **Jaouda** comme levure fraîche, **Rafiaa** et **Nevada** comme levure sèche, ajoutant à cela un type spécial destiné et fabriqué pour saturer les besoins des forces armées royales (FAR) en levure, ainsi que des améliorants de panification : les marques **Ibis bleu** et **Magimix**.

Types	Marque
Levure fraîche	
Levure sèche	
	
Améliorants	
	



➤ Description générale du laboratoire.

Le laboratoire d'analyses de Lesaffre Maroc, dans sa nouvelle conception, joue un rôle très important dans la démarche qualité qui constitue l'une des priorités de la société.

Il est composé de deux laboratoires :

1-Laboratoire physico-chimique

Il est équipé de matériel sophistiqué, alimenté de différents types d'eaux (eau adoucie, eau distillée, eau de ville) utilisées selon les besoins, et emploie un personnel qualifié qui effectue quotidiennement des analyses physico-chimiques (PH, conductivité, dosage de l'azote, dosage du phosphore,...) et veille toujours à bien respecter les consignes du chef du laboratoire qui, lui-même participe à l'application du plan de contrôle.

Ce laboratoire est divisé en trois parties :

- Salle de panification où s'évalue la force panaire.
- Salle de stockage de matériel et des produits initiaux.
- Salle d'analyses physico-chimiques répartie elle-même en trois sections :
 - ✓ Section des analyses d'azote et du phosphore.
 - ✓ Section des analyses de la mélasse.
 - ✓ Section des analyses de l'eau.

2- Laboratoire de microbiologie

La validité des contrôles microbiologiques nécessite notamment des résultats d'analyses fiables. La fiabilité des résultats implique l'utilisation de méthodes validées et mise en œuvre par un laboratoire compétent.

C'est pour cela que la société Lesaffre exige un matériel suffisant et moderne, des techniques d'identification des micro-organismes assez rigoureuses imposées par le groupe, un système d'épuration d'air, un personnel qualifié et expérimenté et un climat professionnel.

Ce laboratoire est divisé en quatre parties :

- Salle des pathogènes où s'effectue les analyses des germes pathogènes.
- Salle des préparations des milieux de culture.
- Salle de stockage des matières premières.
- Salle d'analyses.



CHAPITRE 1

Le procédé de fabrication de la levure

I.Le procédé de fabrication de la levure

➤ I.1.Généralités sur la levure

Les levures sont utilisées dans la fabrication du vin, du pain, de la bière, elles sont souvent utilisées comme aliments pour le bétail en raison de leur richesse en protéines et en vitamines B.

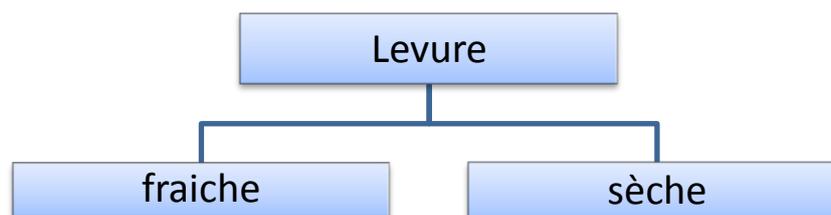
Elles sont capables de :

- Dégrader les aliments qui se trouvent dans leur milieu de culture grâce à une gamme très étendue d'enzymes d'hydrolyse.
- Effectuer toutes ou presque les synthèses dont elles ont besoin pour leur croissance.

Il existe plus de 500 espèces de levures, mais seulement une petite partie de celles-ci est considérée comme ayant une importance commerciale, parmi elles, celle utilisée dans la fabrication de la levure boulangère *Saccharomyces cerevisiae* qui est naturellement présente dans l'air et peut se déposer sur la paroi des végétaux ou sur les aliments.

En milieu anaérobie, elle tire l'énergie nécessaire à sa vie du processus de fermentation paninaire. En milieu aérobie, elle réalise des réactions de respiration et se multiplie abondamment. Ce processus est exploité lors de sa production industrielle.

➤ Types de la levure



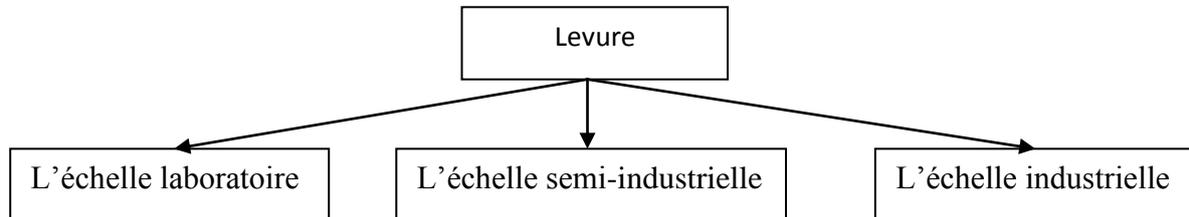
Comparaison entre levure sèche et levure fraîche:

La levure sèche contient très peu d'eau (elle est séchée sous vide à basse température). Cette caractéristique la rend très stable, résistante pendant les transports et fait qu'elle se conserve très bien dans un endroit frais et sec (jusqu'à 6 mois).

La levure fraîche de boulanger est fraîche. Elle est plus hydratée et elle a besoin d'un endroit frais (autour de 4 °C) pour se conserver (autour de 2 semaines). Elle doit avoir un bel aspect clair, humide et sans odeur acide. Elle est plus fragile.

➤ I.2. Les étapes de fabrication de la levure

Le procédé de fabrication de la levure passe par trois échelles à savoir:



I.2.1. L'échelle laboratoire:

Chaque mois, la société LESSFRE MAROC reçoit de la France deux souches de *Saccharomyces cerevisiae*. Une destinée à la levure fraîche et l'autre à la levure sèche. Ces souches sont ensemencées dans des tubes dans un milieu nutritif spécifique à la croissance des levures ce qui permet de préparer 60 tubes par mois.

Cette étape exige un travail dans des conditions strictement aseptiques pour éviter tout risque de contamination.

Le contenu des tubes est transvasé dans un petit icône de 250mL appelé « Van Lear » qui contient un milieu nutritif très riche en sucre, d'extrait de levure, de minéraux et de vitamines, favorisant une première multiplication des cellules. Après on passe à l'inoculation dans un grand icône de 7 litres appelé « Carlsberg » qui permettra une deuxième multiplication de la levure .

I.2.2. L'échelle semi-industrielle

a. La pré-fermentation :

Après incubation dans la cuve de 800 L le contenu versé dans une autre cuve dite « pré-fermenteur » alimentée en éléments nutritifs de façon continu avec un débit réglé selon les besoins (même nutriments de la cuve de 800 litres).

b. La fermentation de la levure mère :

Le contenu du pré-fermenteur est pompé dans un fermenteur alimenté par l'urée, ainsi que les éléments nutritifs ajoutés précédemment. Cette opération dure environ 16h et se déroule dans un milieu suffisamment oxygéné pour favoriser le développement de la biomasse.

c. Séparation :

Les cellules de la levure sont séparés du mout dans des séparateurs qui fonctionnent par centrifugation, on obtient un liquide léger c'est le mout déliveré qui se dirige vers la nouvelle station des effluents, et un liquide dense « la crème » qui repart vers les fermenteurs.



d. Stockage :

Après la séparation, la crème obtenue est acidifiée par l'acide sulfurique pour éviter la contamination et réguler la matière sèche.

La crème est refroidie à 4 °C et stockée dans de grands bacs.

I.2.3.L'échelle industrielle

a. Fermentation de la levure commerciale :

La crème préparée constitue le pied d'ensemencement pour la fabrication commerciale. Cette étape de fermentation se déroule dans des fermenteurs de capacité plus grande pour obtenir le produit fini, son principe est le même que celui de la fermentation de la levure mère. Après la fermentation, le contenu est refoulé vers la séparation.

b. Séparation de la levure commerciale :

Cette station comporte deux lignes de séparation en parallèle, au niveau de chaque ligne se trouvent deux séparateurs montés en série, le premier sépare le mout délevuré de la crème et le deuxième fait le travail en mélangeant la crème avec l'eau pour éliminer le maximum de mout délevuré.

c. La filtration

Elle consiste à éliminer l'eau présente dans la levure pour la préserver d'une éventuelle contamination puisque l'eau facilite l'altération par des micro-organismes. La crème arrive au niveau d'un filtre rotatif qui contient une couche filtrante d'amidon qui ne laisse passer que l'eau. La crème étant étalée sur la surface du filtre et récupérée.

d. Emballage de la levure fraîche

L'emballage s'effectue grâce à une machine spéciale, constituée d'une boudineuse, découpeuse et d'une enveloppeuse. Quand le gâteau de la levure fraîche passe par cette machine, on aura à la fin un produit fini sous forme de paquets à 500g de poids, placé ensuite dans des cartons disposés sur des palettes de manière à avoir un vide entre eux pour faciliter la circulation de l'air froid.

e. Emballage de la levure sèche

Pour la levure sèche, le gâteau provenant de la filtration sous vide est mélangé avec une quantité d'émulsifiant qui sert à conserver le produit plus longtemps et donne aussi la couleur blanche caractéristique de la levure.



f .Conservation

Après la mise en carton, la levure fraîche est conservée dans une chambre froide à une température de 4°C, avant son expédition. alors que la levure sèche est conservée à température ambiante dans des cartons.

La levure fraîche est conservée à une température de 4°C, alors que la levure sèche est conservée à température ambiante.

Stockage de la levure sèche à l'air ambiant.

Stockage de la levure fraîche dans la chambre froide (T=4°C).



CHAPITRE 2

**Optimisation d'une méthode de
détermination d'azote et du
phosphore par les plans
d'expériences.**

I. Présentation du problème

Pour le développement de la levure de boulanger nous avons besoin des sels nutritifs sous forme des engrais azotés et phosphatés, qui sont nécessaires pour la croissance et la multiplication de la levure.

La détermination de pourcentage d'azote et du phosphore dans la levure (produit fini) est une analyse qui s'effectue de façon journalière et qui présente une étape clé dans la qualité de la levure.

Pour cela nous avons besoin de faire une minéralisation de la matière organique qui est la levure, en présence d'un catalyseur de kjeldahl.

Le catalyseur utilisé nous donne une mauvaise estimation d'azote et du phosphore, notre objectifs c'est de trouver un réglage des facteurs qui influencent la réponse par l'utilisation des plans d'expériences, de telle façon à faire fonctionner le catalyseur et en même temps respecter les recommandations fixées par l'entreprise dont:

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none">➤ Taux en Azote = 7.358 % < N₂ < 7.558%➤ Taux en phosphore = 2.38 % < P < 2.45 % |
|--|

II. Dosage d'azote

Principe:

Dans un produit biologique l'azote peut se trouver sous forme minérale et organique (protéines, phospho-amino-lipides...). Pour le doser dans sa totalité, il faut détruire les composés organiques de manière à obtenir tout l'azote sous une même forme minérale.

La méthode de Kjeldahl est la plus répandue pour le dosage de l'azote dans différents composés organiques. L'azote organique est transformé en azote minéral, sous forme ammoniacale (NH₄)₂SO₄, par action oxydante de l'acide sulfurique H₂SO₄ concentrer en présence d'un catalyseur à haute température.

L'ammoniaque formé est déplacée par une base forte NaOH en excès et entraîné par une distillation dans l'acide borique H₃BO₃ en excès en vis de piéger l'ammoniaque .

Le borate d'ammonium formé est dosé par H₂SO₄ [1].

Ce principe comporte trois phases: **Minéralisation, Distillation, Titrage.**

Matériel:

- Balance analytique, précision 1.10⁻⁴g avec une coupelles de pesées.
- Tubes à minéraliser Büchi et leurs supports.
- Unités de digestion Büchi installées sous hotte aspirante .
- Flacon avec dispenser pour l'acide sulfurique.
- Fioles jaugés de 100 ml et de 50 ml, Pipette de 50 ml.
- Unité de distillation Büchi.
- Titreur automatique avec un pH-mètre.

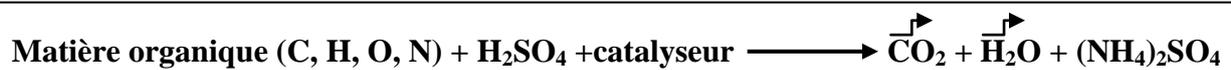
✓ **Minéralisation:**

Ceci se fait en utilisant un digesteur comme source de température avec l'acide sulfurique en présence d'un catalyseur.

Les conditions de minéralisation conduisent à :

- l'azote organique sous forme d'ion ammonium NH_4^+ .
- le carbone organique est retrouvé sous forme $\text{CO}_2(\text{gaz})$.
- l'hydrogène et l'oxygène sont combinés en H_2O .

Au cours de la minéralisation, l'acide sulfurique se décompose partiellement en dioxyde et trioxyde de soufre (SO_2 et SO_3) sous la forme d'une vapeur blanche très irritante[1].



Mode opératoire

- Peser les prises d'essai de la levure et noter la masse en gramme;
- Introduire directement les prises d'essai dans les tubes de minéralisation numérotés.
- Ajouter dans les tubes 5ml de H_2SO_4 concentré à l'aide d'une dispensette;
- Ajouter dans les tubes le catalyseur de Kjeldahl;
- Placer les tubes dans le digesteur et s'assurer que le système d'aspiration des fumées est en marche;
- Minéraliser à une température de 370°C pendant 1 heure après que le digestat soit devenu limpide;
- Retirer les tubes et les laisser refroidir ≈ 20 minutes.

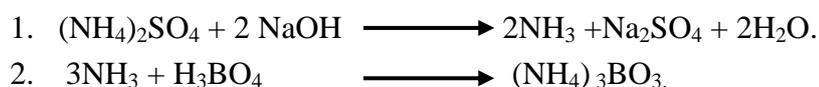


Figure 1 : Digesteur pour la minéralisation.

Remarque: il faut effectuer la minéralisation sous une hotte ou bien sur une rampe de minéralisation munie d'un système permettant de capter ces vapeurs.

✓ **Distillation:**

Le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ formé par la minéralisation est ensuite volatilisé par la soude (en excès), puis entraîné par de la vapeur d'eau dans une solution d'acide borique qui le retient selon les deux équations suivantes [1] :



Mode opératoire

- Après minéralisation et refroidissement, on fait une dilution dans des fioles de 100ml;
- Prélever 50 ml de cette solution et remettre dans le tube de minéralisation ;
- Placer le tube dans le distillateur ;
- Ajouter 20 ml de la soude dans le tube et 20 ml de l'acide borique dans le bécher de BUCHI;
- Régler le temps de distillation à 3 min ;
- Démarrer la distillation.



Figure 2:Appareil de distillation BUCHI.

✓ **Titration:**

le distillat récupéré est titré avec H₂SO₄ 0,05 N à l'aide d'un titreur automatique tout en introduisant l'électrode d'un pH-mètre pour lire le pH dans le bécher avec une agitation par un agitateur magnétique [1].



Figure 3 :Titreur automatique.

Calcul de pourcentage totale d'azote:

On a 1 ml de H₂SO₄ (0.05 N) neutralise 0.7 mg d'azote [1].

$$1 \text{ ml} \text{ -----} > 0.7 \text{ mg (N)}$$

$$X \text{ volume -----} > y \text{ masse (N)}$$

Donc la masse on Azote:

$$m \text{ (N)} = \frac{V(H_2SO_4) \times 0.7}{1}$$

$$m \text{ (N)} = V \times 0.7$$

Le pourcentage en masse:

$$\% \text{ (N)} = \frac{V \times 0.7}{PE(mg)} \times 100$$

$$\% \text{ (N)} = \frac{V \times 70}{PE}$$

Le pourcentage d'azote dans la matière sèche:

$$\% (N)/M_s = \frac{V \times 70}{PE (mg) \times M_s (\%)} \times 100$$

$$\% (N)/M_s = \frac{V \times 7.10^3}{PE (mg) \times MS}$$

Donc le pourcentage d'azote :

$$\% (N)/M_s = \frac{7 \times V (H_2SO_4)}{PE (g) \times M_s (\%)}$$

MS = Taux de la matière sèche.

PE = Prise d'essai de levure.

III. Dosage du phosphore

Principe:

L'étude quantitative du phosphore présent dans un composé organique se fait habituellement par une minéralisation de la matière organique en présence d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré qui joue le rôle d'un oxydant en présence d'un catalyseur.

Le phosphore organique est transformé en phosphore minéral, sous forme d'acide phosphorique H_3PO_4 . Le phosphore minéral réagit avec le molybdate d'ammonium ($12(NH_4)_2MoO_4$) en solution acide (présence d'acide sulfurique) pour former un complexe, d'acide phosphomolybdique de coloration jaune instable.

Ce complexe est réduit par un agent réducteur, bisulfite de sodium ($NaHSO_3$) sous la forme d'un complexe phosphomolyb-2-molybdique ($H_3PO_4 - [(MoO_3)_{12}MoO_2]_2$) en présence de metol comme catalyseur pour accélérer la réaction, le complexe formé est de coloration bleue, stable et soluble dans l'eau qui adsorbe dans l'UV visible à une longueur d'onde de 660 nm.

L'intensité de la coloration du complexe est proportionnelle à la concentration en phosphore [2].

Ce principe comporte deux phases: **Minéralisation, Dosage.**

Matériel:

- Spectrophotométrie
- Balance analytique, précision 0.0001 g .
- coupelles de pesée.
- Tubes à minéraliser Büchi et leurs supports.
- Fioles jaugés de 100 ml et de 50 ml.
- Entonnoirs plastiques.
- Pipette de 10 ml.

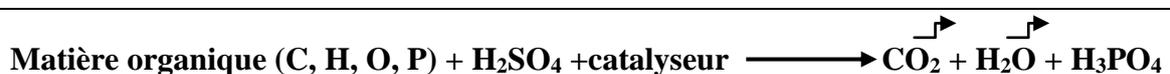
✓ Minéralisation:

Ceci se fait en utilisant l'acide sulfurique en présence d'un catalyseurs à haute température.

Les conditions de minéralisation conduisent à :

- phosphore organique sous forme d'ions phosphates PO_4^{3-}
- le carbone organique est retrouve sous forme de carbone (noir) puis CO_2 .
- l'hydrogène et l'oxygène sont combinés en H_2O .

Au cours de la minéralisation, l'acide sulfurique se décompose partiellement en dioxyde et trioxyde de soufre (SO_2 et SO_3) sous la forme d'une vapeurs blanche très irritantes[1].



Mode opératoire

- Pesé les prises d'essai de la levure est noter la masse en gramme;
- Introduire directement les prises d'essai dans les tubes de minéralisation numérotés.
- Ajouter dans les tubes 5ml de H_2SO_4 concentré à l'aide d'une dispensette;
- Ajouter dans les tubes le catalyseur de Kjeldahl;
- Placé les tubes dans le digesteur est s'assurer que le système d'aspiration des fumées est en marche;
- Minéraliser à une température de 370°C pendant 1 heure après que le digestat soit devienr limpide;
- Retirer les tubes est les laisser refroidir ≈ 20 minutes.

✓ Dosage:

Après une minéralisation pendant 1 heure dans le digesteur à 370°C on prend 10ml de la solution obtenue après une dilution à 100ml dans une fiole de 50ml et on ajoute:

- 4ml de METOL .
- 4ml d'héptamolibdate d'ammonium.
- 2ml de bisulfite de sodium .
- Et on complète au trait de jauge par l'eau distillée.

A la fin on a la formation d'un complexe bleu phosphomolyb-2-molybdique.



Figure 4: Complexe bleu phosphomolyb-2-molybdique

Après une demi heure, on effectue la lecture de l'absorbance à une longueur d'onde de 660nm en utilisant l'appareil de spectroscopie UV-visible.



Figure 5 : spectroscopie uv-visible

Calcul de pourcentage du phosphore:

Préparation d'une solution mère de P_2O_5 de 2g/l:

Dissoudre $3.8349g \pm 0.1$ mg de KH_2PO_4 (99%) dans 1L d'eau distillée .
La solution peut être conservée pendant trois mois au maximum.



Préparation de la solution témoin de P_2O_5 10mg/100ml :

Dans une fiole de 100 ml, pipeter 5 ml de la solution mère de P_2O_5 et compléter avec l'eau distillée.

La solution peut être conservée pendant une semaine en maximum.

Préparation de la solution témoin de P_2O_5 0.5mg/50ml :

Il faut faire un témoin au début de chaque série d'analyse.

-Dans une fiole de 50 ml mettre :

- 5 ml de la solution à 10mg/100ml de P_2O_5
- 4 ml de Metol
- 4ml d'héptamolibdate d'ammonium
- 2ml de bisulfite de sodium .

Ajuster à 50 ml avec l'eau distillé et attendre au moins 30 min la formation du complexe coloré pour lire la réponse par la spectrophotométrie.

on a:

* la réponse de témoin:

$$A_1 = a[C_1]$$

$$a = \frac{A_1}{[C_1]}$$

avec :

A_1 = c'est l'absorbance de la solution témoin.

$[C_1]$ = la concentration de la solution témoin (0.5mg/50ml).

a = la pente de la droite.

* la réponse de la solution à analyser:

$$A_2 = a[C_2]$$

$$[C_2] = \frac{A_2}{a}$$

$$[C_2] = \frac{A_2}{A_1} \times [C_1]$$

avec:

A_2 = c'est l'absorbance de la solution à analyser.

$[C_2]$ = la concentration recherchée du phosphore.



Donc:

$$[C_2] = A_2 \times \frac{1}{A_1} \times 0.5 \times 10$$

$$[C_2] = A_2 \times K \times 5$$

$$K = \frac{1}{A_1}$$

Le pourcentage en masse:

$$\% [C_2] = \frac{A_2 \times K \times 5}{PE (mg)} \times 100$$

$$\% [C_2] = \frac{A_2 \times K \times 500}{PE (mg)}$$

Le pourcentage d'azote dans la matière sèche :

$$\% [C_2]/Ms = \frac{A_2 \times K \times 500}{PE (mg) \times Ms (\%)} \times 100$$

$$\% [C_2]/Ms = \frac{A_2 \times K \times 5 \cdot 10^4}{PE (mg) \times MS}$$

Donc le pourcentage d'azote :

$$\% (P)/Ms = \frac{A_1 \times K \times 50}{PE (g) \times Ms (\%)}$$

[C₂] = correspond au phosphore.

[A₂] = correspond à l'absorbance d'échantillon.

IV. Généralités sur les catalyseurs

Une réaction chimique résulte de chocs efficaces entre les réactifs en jeu. Plus le nombre de chocs efficaces par unité de temps est grand, plus la transformation est rapide. Pour augmenter la vitesse d'une transformation chimique, soit il faut modifier les facteurs cinétiques (température, pression...), ou bien l'utilisation des catalyseurs ou les deux à la fois [3].

Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique et que l'on retrouve non transformée chimiquement en fin de réaction.

Caractéristiques

- ✓ Non consommé .
- ✓ Peut être recyclé.
- ✓ Sélective.
- ✓ Economie de temps.
- ✓ Economie d'énergie.

Les différents types de catalyse

- ❖ homogène : lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs.
- ❖ hétérogène: lorsque le catalyseur appartient à une phase différente de celles des réactifs
- ❖ enzymatique: lorsque le catalyseur est une enzyme [4]

Catalyseur utilisé par la société

Afin d'assurer une digestion complète et plus rapide des constituants organiques de l'échantillon à analyser, un catalyseur de Kjeldahl sous forme de comprimé est ajouté à l'acide sulfurique.

la composition chimique de catalyseur

Chaque comprimé de 5 g est composé: 2,8% (TiO_2) ; 1,8% (CuSO_4) ; 47,7% (Na_2SO_4) ;
47,7% (K_2SO_4)

Na_2SO_4 et K_2SO_4 servent à élever le point d'ébullition du mélange de digestion, est surtout l'acide sulfurique jusqu'à température de 400 °C pour éviter ça perte sous forme de vapeurs.

CuSO_4 est le catalyseur de minéralisation il favorise l'attaque d'acide sulfurique [5].

V. Méthode des plans d'expériences

Définition

La méthodologie des plans d'expériences correspond à une série d'essais définis à partir d'une stratégie optimale permettant la prédiction d'une réponse avec le minimum d'erreurs et un minimum d'essais sur la base d'un modèle postulé.

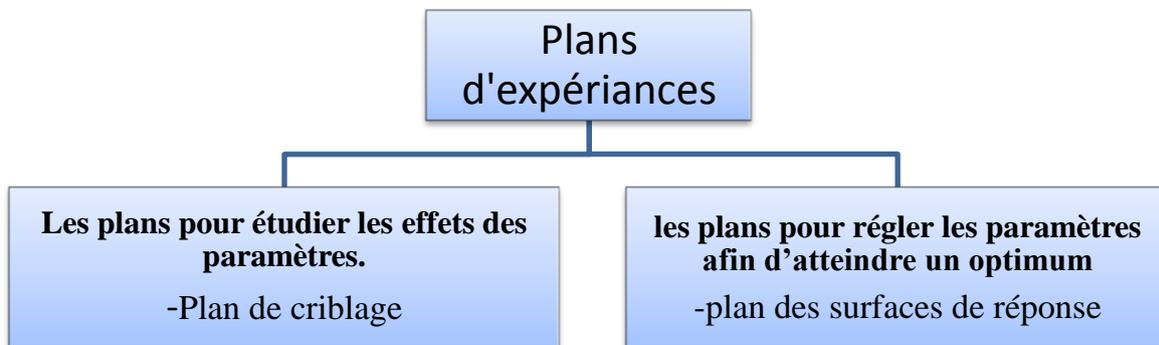
Principe

Son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et en déterminant les optimaux par rapport à une réponse [6].

Objectifs

La mise en œuvre d'un plan d'expériences est pour le but d'étudier les effets des facteurs afin de répondre à une problématique bien précise.

On peut trouver plusieurs types des plans, Chacun par ses propriétés, à résoudre certains problèmes particuliers. mais on peut les regrouper en deux grandes catégories.



Principaux avantages des plans d'expériences

- ✓ Diminution du nombre d'essais.
- ✓ Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs.
- ✓ Détection des facteurs les plus influents.
- ✓ Détection des interactions entre facteurs.
- ✓ Modélisation des réponses étudiées.
- ✓ Une précision optimum des résultats.

VI.1. Evaluations des facteurs

pour évaluer les facteurs qui peuvent influencer sur la détermination du pourcentage d'azote et du phosphore on va procéder à l'établissement d'un diagramme d'ishikawa.

➤ Diagramme d'ishikawa

Le diagramme d'Ishikawa, Diagramme de causes et effets, diagramme arête de poisson ou encore 5M, permet de représenter de façon graphique les causes aboutissant à un effet. Ce diagramme se structure habituellement autour du concept des 5 M c-à-d:

- Matière : les matières et matériaux utilisés et entrant en jeu, et plus généralement les entrées du processus.
- Matériel : l'équipement, les machines, le matériel informatique, les logiciels et les technologies.
- Méthode : le mode opératoire, la logique du processus et la recherche et développement.
- Main-d'œuvre : les interventions humaines.
- Milieu : l'environnement, le positionnement, le contexte [7].

Pour construire un diagramme d'ishikawa, il faut suivre six étapes:

Etape 1: détermination de toutes les causes possibles

Etape 2: classer par ordre de priorité les différentes causes

Etape 3: construction du diagramme

Etape 4: détermination des causes essentielles

Etape 5: vérifications par des séries expérimentaux.

Etape 6: Evaluation des résultats des tests en les comparant avec les situation antérieures.

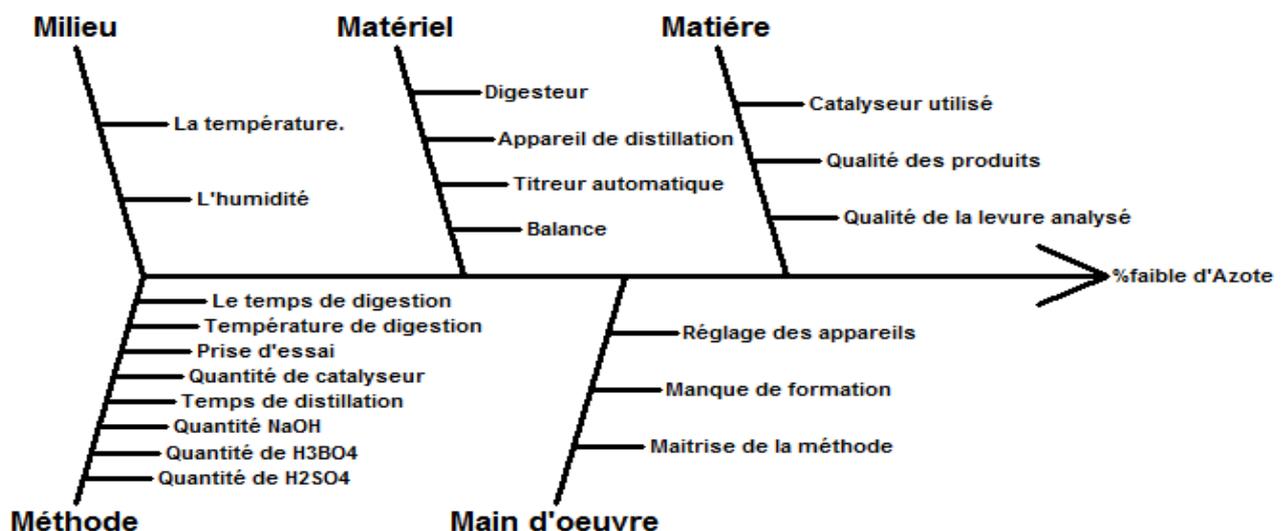


Figure 7 : Causes pouvant diminuer le pourcentage en azote

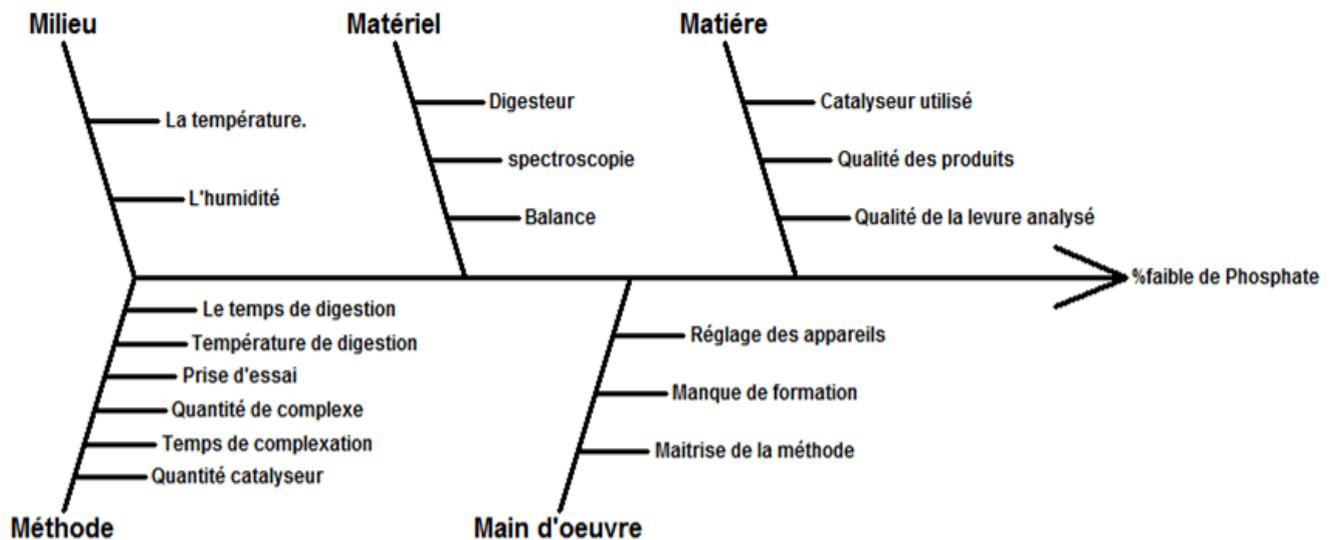


Figure 8 : Causes pouvant diminuer le pourcentage en phosphore

À partir des deux diagrammes d'ishikawa ainsi que l'expérience du groupe de travail, et l'impact des variations du domaine des facteurs sur les appareils et les personnels. nous nous sommes mis d'accord à faire varier 7 facteurs.

Les facteurs que nous avons choisi sont:

- ✓ Prise d'essai
- ✓ Volume H_2SO_4
- ✓ Quantité de catalyseur
- ✓ Température de digestion
- ✓ Volume de complexe
- ✓ Volume de NaOH
- ✓ Volume de H_3BO_3

Ces facteurs sont présenter sous forme de tableau avec leurs domaine expérimental

Facteurs	Unité	Niveau (-)	Niveau (+)
prise d'essai	g	0.175	0.225
Volume de H_2SO_4	ml	4	7
Quantité de catalyseur	g	2.1047	2.9047
Température de digestion	°C	350	370
Volume de NaOH	ml	20	25
Volume de H_3BO_3	ml	20	25
Volume de complexe	ml	4	6

Tableau 1 : Les facteurs et leur domaine expérimental

VI.2. Le Plan d'expérimentation

Après la détermination des facteurs qu'on va varier est qui sont fixé en 7 facteurs, nous avons choisi un plan de criblage avec une matrice d'expériences d'Hadamard à 8 essais, puisque on a besoin d'une constante (b0) et 7 effets principaux .

N°EXP	Prise d'essai	Volume de H ₂ SO ₄	Quantité de catalyseur	Température de digestion	Volume de NaOH	Volume de H ₃ BO ₃	Volume de complexe
1	1	1	1	-1	1	-1	-1
2	-1	1	1	1	-1	1	-1
3	-1	-1	1	1	1	-1	1
4	1	-1	-1	1	1	1	-1
5	-1	1	-1	-1	1	1	1
6	1	-1	1	-1	-1	1	1
7	1	1	-1	1	-1	-1	1
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

Tableau 2 : Matrice d'expérience d'Hadamard

La variation des Facteurs est présenté dans le plan d'expérience suivant:

N°EXP	Prise d'essai	Volume de H ₂ SO ₄	Quantité de catalyseur	Température de digestion	Volume de NaOH	Volume de H ₃ BO ₃	Volume de complexe
1	0,225	7	2,9047	350	25	20	4
2	0,175	7	2,9047	370	20	25	4
3	0,175	4	2,9047	370	25	20	6
4	0,225	4	2,1047	370	25	25	4
5	0,175	7	2,1047	350	25	25	6
6	0,225	4	2,9047	350	20	25	6
7	0,225	7	2,1047	370	20	20	6
8	0,175	4	2,1047	350	20	20	4

Tableau 3 : Le plan d'expérimentation

VI.3. Résultats des essais

L'application du plan d'expérimentation sur un échantillon inter-laboratoire de la levure sèche nous donne les résultats suivants:

N°EXP	Taux d'azote (%)	Taux du phosphore(%)
1	7,477	2,207
2	6,975	2,524
3	7,723	2,138
4	7,6	1,885
5	6,824	2,879
6	7,588	1,789
7	7,438	2,46
8	7,437	2,43

Tableau 4 : Les résultats des essais

Après la réalisation des essais et l'obtention des réponses, on peut commencer le traitement mathématique des données :

VI.4.Traitement des données

Puisque nous avons utilisé un plan de criblage de placket-berman sur un modèle mathématique du premier degré sans interaction, donc le modèle est le suivant :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + b_6X_6 + b_7X_7$$

b_0 : la moyenne des réponses ; $b_1..b_7$: l'effet des facteurs ; $X_1...X_7$:le niveau de chaque facteur.

Le calcul des coefficients du modèle se fait à la méthode des moindres carrés:

$$Y = Xb + \varepsilon$$

Y :la réponse ; X : matrice du modèle. ; b : les coefficients du modèle ; ε : matrice des résidus.

Le calcul des coefficients par cette méthode fait appel à l'équation matricielle suivante :

$$b = (X^T * X)^{-1} * X^T * Y$$

Pour calculer le coefficient de chaque facteur nous avons utiliser Nemrodw comme logiciel.

❖ Taux d'azote

l'introduction des résultats d'essais au logiciel Nemrodw nous donne les résultats suivants:

Facteurs	coefficients	Valeurs
Moyenne des réponses	b0	7.3827
prise d'essai	b1	0.1430
Volume de H ₂ SO ₄	b2	-0.2043
Quantité de catalyseur	b3	0.0580
Température de digestion	b4	0.0512
Volume de NaOH	b5	0.0232
Volume de H ₃ BO ₃	b6	-0.1360
Volume de complexe	b7	0.0105

Tableau 5 : calcul de l'effet de chaque facteur du modèle pour le taux d'azote

Donc le modèle mathématique est le suivant:

$$Y = 7.3827 + 0.1430X_1 - 0.2043X_2 + 0.0580X_3 + 0.0512X_4 + 0.0232X_5 - 0.1360X_6 + 0.0105X_7$$

❖ Taux du phosphore

De la même façon les résultats d'essais du taux du phosphore sont traités en utilisant le logiciel Nemrodw.

Facteurs	coefficients	Valeurs
Moyenne des réponses	b0	2.2890
prise d'essai	b1	-0.2038
Volume de H ₂ SO ₄	b2	0.2285
Quantité de catalyseur	b3	-0.1245
Température de digestion	b4	-0.0373
Volume de NaOH	b5	-0.0118
Volume de H ₃ BO ₃	b6	-0.0197
Volume de complexe	b7	0.0275

Tableau 6 : calcul de l'effet de chaque facteur du modèle pour le taux du phosphore

Donc le modèle mathématique est le suivant:

$$Y = 2.2890 - 0.2038X_1 + 0.2285X_2 - 0.1245X_3 - 0.0373X_4 - 0.0118X_5 - 0.0197X_6 + 0.0275X_7$$

VI.5. Détermination des facteurs influençant la réponse

Après l'évaluation d'effet de chaque facteur on va sélectionner ceux qui ont un effet significatif sur la réponse, en se basant sur le graphe des effets et le diagramme de Pareto.

Le graphe des effets

c'est un graphe qui nous permet de visualiser l'effet des facteurs sous la forme de diagramme en bâtons. La surface de chaque bâtons est proportionnelle à la valeur de l'effet de ce facteur sur la réponse, cela veut dire plus que plus la surface de bâtons est grande plus que le facteur à un effet important sur la réponse. Le graphe nous présente soit des bâtons à droite, soit à gauche ou bien les deux à la fois, si les bâtons sont à droite cela signifie que les facteurs ont un effet positif, si ils sont à gauche cela signifie que les facteurs ont un effet négatif.

Le diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto est un graphique représentant l'importance de différentes causes sur un phénomène. Ce diagramme permet de mettre en évidence les causes les plus importantes sur le nombre total d'effet et ainsi de prendre des mesures ciblées pour améliorer une situation.

ce diagramme est encore connue sous le nom de loi des 80/20 qui est basé sur le principe de 20 % des causes produisent 80 % des effets [8].

❖ Taux d'azote

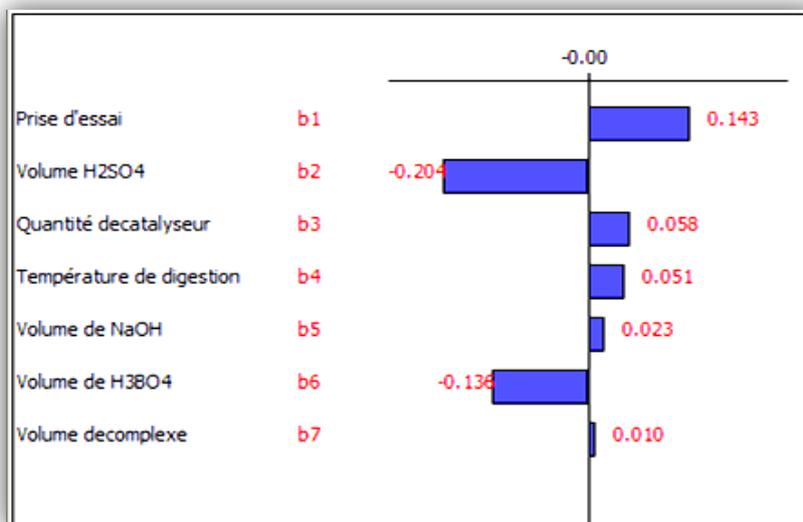


Figure 9: Graphe des effets pour le taux d'azote.

L'interprétation de graphe

D'après le graphe des effets (Figure 9) on remarque que le volume de H₂SO₄ et H₃BO₃ présente un effet négatif maximal, avec un effet positif maximal de la prise d'essai par contre les autres facteurs ont une influence très faible sur la réponse.

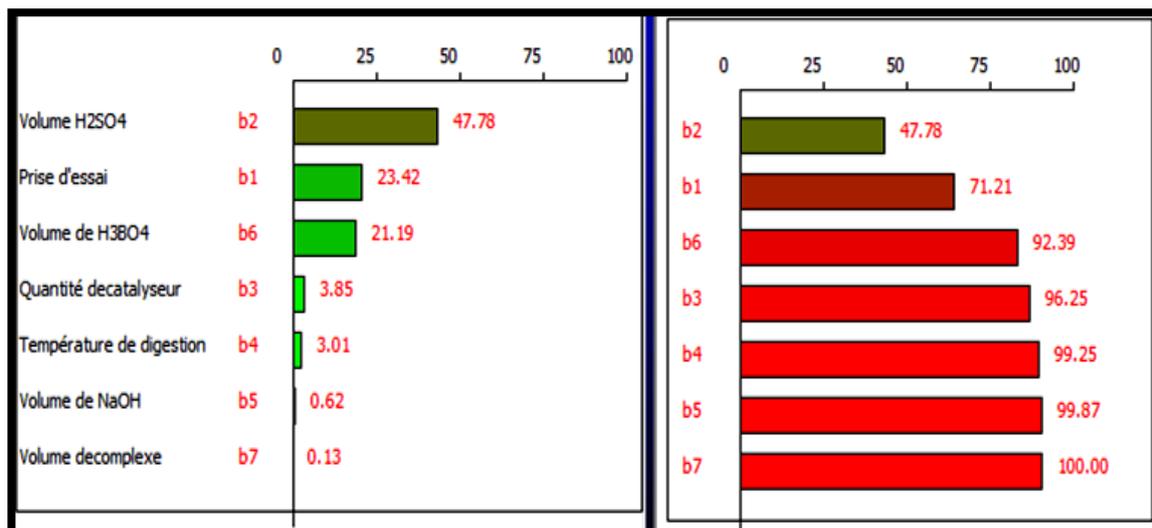


Figure 10: Diagramme de Pareto individuel et cumulatif pour le taux d'azote.

L'interprétation de graphe

L'analyse de diagramme de Pareto (Figure 10) montre que le volume de H₂SO₄ et H₃BO₄ avec la prise d'essai présente un effet de pourcentage supérieur à 80% ce qui renforce les résultats obtenus par le graphe des effets.

A partir des deux graphes on conclut que la variation de taux d'azote est dû au trois facteurs: volume d'acide sulfurique (H₂SO₄), volume d'acide borique (H₃BO₃) et la prise d'essai.

❖ Taux du phosphore

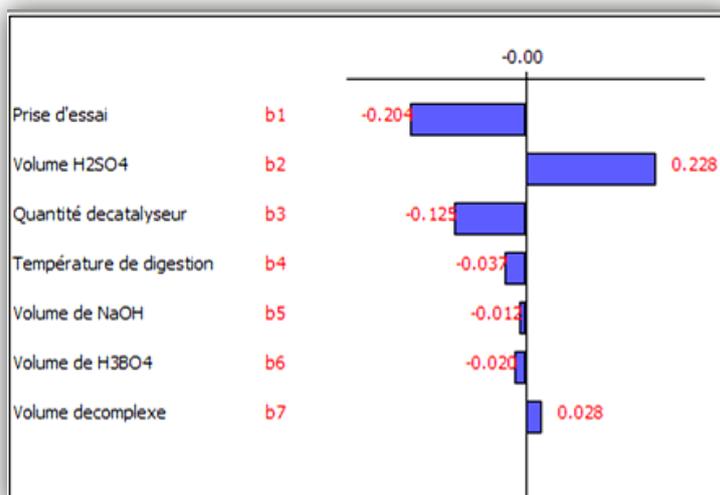


Figure 11: Graphe des effets pour le taux du phosphore.

L'interprétation de graphe

D'après le graphe des effets (Figure 11) on remarque que la quantité du catalyseur et la prise d'essai présente un effet négatif maximal, avec un effet positif maximal de volume de H_2SO_4 par contre les autres facteurs ont une influence très faible sur la réponse.



Figure 12: Diagramme de Pareto individuel et cumulé pour le taux du phosphore.

L'interprétation de graphe

L'analyse de diagramme de Pareto (Figure 12) montre que le volume de H_2SO_4 et la prise d'essai avec la quantité de catalyseur présentes un effet de pourcentage supérieur à 80% ce qui renforce les résultats obtenus par le graphe des effets.

A partir des deux graphes on conclut que la variation de taux du phosphore est dû au trois facteurs volume d'acide sulfurique (H_2SO_4), la quantité de catalyseur et la prise d'essai.

VI.6. Conclusion :

Dans cette partie nous avons évalué l'effet des facteurs influençant la variation du taux d'azote et du phosphore grâce à l'utilisation de plan de criblage.

L'étude nous montre que quatre facteurs sont responsables de cette variation :

- ✓ **Volume de H_2SO_4 .**
- ✓ **Volume de H_3BO_3 .**
- ✓ **Prise d'essai.**
- ✓ **Quantité de catalyseur.**

Notre objectif est de trouver un réglage de telle façon à respecter les recommandations fixées par l'entreprise dont:

- Taux en Azote = 7.358 % < N_2 < 7.558%
- Taux en phosphore = 2.38 % < P < 2.45 %

Donc on va passer à la deuxième partie de notre étude par l'utilisation d'un plan de surface de réponse qui nous permet de trouver des points optimaux qui répondent au besoin de l'entreprise.

VII. Optimisation de taux d'azote et du phosphore par le plan du surface de réponse .

Le plan utilisé dans la première partie n'avait que deux niveaux d'étude par facteur et le modèle mathématique utilisé est du premier degré sans interaction, il nous permet de sélectionner les facteurs qui influencent notre réponse.

Dans la deuxième partie nous avons fait appel aux plans du surface de réponse. Ces plans utilisent des modèles polynomiaux du second degré avec plus que deux niveaux d'étude par facteur . Il existe plusieurs types du plans de second degré dont les principaux sont: les plans composites centrés(PCC), les plans de Box-Behnken et les plans de Doehlert et nous avons choisi le PCC comme plan de notre étude.

VII.1. le plan composite centré

Un plan composite est constitué de trois parties :

1. Nombre d'essai d'un plan factoriel complet
2. Au moins un point expérimental situé au centre du domaine d'étude.
3. Un nombre d'essai en étoile sur les axes à une distance α du centre du domaine

le nombre des essais pour un nombre des facteurs inférieur à 5 est calculé par la relation suivante:

$$N=2^k +2K+N_0$$

avec:

N: le nombre totale des essais.

K: le nombre de facteur.

N_0 : le nombre de répétition au centre du domaine.

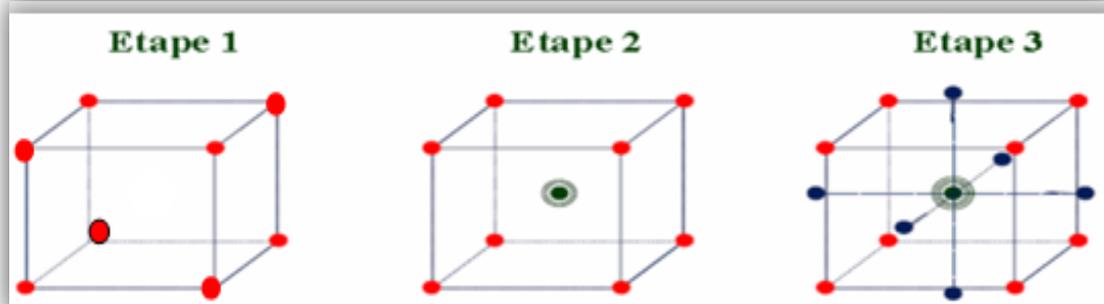


Figure 13: la construction d'un plan composite centré

VII.2. Domaine expérimental des facteurs

À partir du plan de criblage nous avons sélectionnés quatre facteurs qui présentent une influence sur le taux d'azote et du phosphore:

- ✓ **Volume de H_2SO_4 .**
- ✓ **Volume de H_3BO_3 .**
- ✓ **Prise d'essai.**
- ✓ **Quantité de catalyseur.**

Dans cette partie on va varier que trois facteurs qui sont le volume de H_2SO_4 , prise d'essai, et la quantité du catalyseur et on va fixer le volume H_3BO_3 dans son niveau bas à cause d'un problème dans le réglage de l'appareil.

Ces facteurs sont présentés sous forme de tableau avec leurs domaine expérimental.

Facteurs	Unité	Niveau (-)	Niveau (+)
prise d'essai	g	0.175	0.225
Volume de H_2SO_3	ml	4	7
Quantité de catalyseur	g	1.1	2.1

Tableau 7 : Les facteurs et leur domaine expérimental

VII.3. Le Plan d'expérimentation

Après la détermination des facteurs qu'on va varier est qui sont fixé en trois facteurs, nous avons choisi un plan composite centré avec une matrice de 20 expériences ,dont 6 répétitions au centre pour vérifier le modèle et minimiser l'erreur .

N°EXP	Prise d'essai	Volume de H2SO4	Quantité de catalyseur
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1	0	0
10	1	0	0
11	0	-1	0
12	0	1	0
13	0	0	-1
14	0	0	1
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

Tableau 8 : Matrice d'expérience de PCC

La variation des Facteurs est présenter dans le plan d'expérience suivant:

N°EXP	Prise d'essai	Volume de H2SO4	Quantité de catalyseur
1	0,175	4	1,1
2	0,225	4	1,1
3	0,175	7	1,1
4	0,225	7	1,1
5	0,175	4	2,1
6	0,225	4	2,1
7	0,175	7	2,1
8	0,225	7	2,1
9	0,175	5,5	1,6
10	0,225	5,5	1,6
11	0,200	4	1,6
12	0,200	7	1,6
13	0,200	5,5	1,1
14	0,200	5,5	2,1
15	0,200	5,5	1,6
16	0,200	5,5	1,6

N°EXP	Prise d'essai	Volume de H ₂ SO ₄	Quantité de catalyseur
17	0,200	5,5	1,6
18	0,200	5,5	1,6
19	0,200	5,5	1,6
20	0,200	5,5	1,6

Tableau 9 : Le plan d'expérimentation

VII.4. Résultats des essais

L'application du plan d'expérimentation sur l'échantillon inter-laboratoire de la levure sèche nous donne les résultats suivants:

N°EXP	Taux d'azote	Taux du phosphore
1	7,420	1,635
2	7,503	1,474
3	6,930	2,799
4	7,131	2,660
5	7,714	2,120
6	7,770	1,601
7	7,076	2,550
8	7,203	2,530
9	7,412	2,626
10	7,464	2,568
11	7,757	2,314
12	7,330	2,723
13	7,471	2,613
14	7,650	2,577
15	7,559	2,619
16	7,448	2,632
17	7,419	2,616
18	7,426	2,598
19	7,434	2,603
20	7,448	2,581

Tableau 10 : Les résultats des essais

VI.4. Traitement des données

Nous avons utilisé un PCC et un modèle polynomial du second degré avec interaction, donc le modèle est le suivant :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

Pour calculer le coefficient de chaque facteur nous avons utilisé Nemrodw comme logiciel.

❖ **Taux d'azote**

Coefficients	valeurs
b0	7,4975
b1	0,0519
b2	-0,2494
b3	0,0958
b1-1	-0,1221
b2-2	-0,0166
b3-3	0,0004
b1-2	0,0236
b1-3	-0,0126
b2-3	-0,0429

Tableau 11 : calcul de l'effet des facteurs du modèle pour le taux d'azote

Donc le modèle mathématique est le suivant:

$$Y = 7.4975 + 0.0519X_1 - 0.2494X_2 + 0.0958X_3 + 0.0236X_1X_2 - 0.0126X_1X_3 - 0.0429X_2X_3 - 0.1221X_1^2 - 0.0166X_2^2 + 0.0004X_3^2$$

❖ **Taux du phosphore**

Coefficients	valeurs
b0	2,6552
b1	-0,0897
b2	0,4118
b3	0,0197
b1-1	-0,1286
b2-2	-0,2071
b3-3	-0,1306
b1-2	0,0651
b1-3	-0,0299
b2-3	-0,1239

Tableau 12 : calcul de l'effet des facteurs du modèle Pour le taux du phosphore

Donc le modèle mathématique est le suivant:

$$Y = 2.6552 - 0.0897X_1 + 0.4118X_2 + 0.0197X_3 + 0.0651 X_1X_2 - 0.0299 X_1X_3 - 0.1239X_2X_3 - 0.1286X_1^2 - 0.2071X_2^2 + 0.1306X_3^2$$

VII.5. Validation du modèle mathématique

Pour la validation d'un modèle mathématique il faut suivre les étapes suivantes:

- 1-Vérifier la table d'analyse de variance (ANOVA)
- 2-Vérifier le coefficient de détermination R^2 et R^2 ajuster
- 3-Vérifier la signification de chaque coefficient du modèle.
- 4-Etude des résidus

VII.5.1. Table d'analyse de variance

L'analyse de variance peut être utilisée pour tester la validité du modèle linéaire. Deux tests de fisher sont réalisés afin d'assurer que :

- 1- L'existe d'un effet significatif de l'ensemble des facteurs sur la réponse.
- 2-L'erreur du modèle est considéré comme négligeable.

1-vérification de L'existe d'un effet significatif de l'ensemble des facteurs sur la réponse.

L'analyse par régression linéaire est utilisée pour étudier la relation entre la réponse et les variables. Cette relation est exprimée par un modèle mathématique qui peut également être utilisé pour la prédiction des réponses.

Pour montrer que notre modèle est descriptif, on utilise la procédure des tests d'hypothèses:

H_0 :il existe un effet significatif de l'ensemble des facteurs sur la réponse ($\alpha=5\%$)

H_1 :il n'existe pas un effet significatif de l'ensemble des facteurs sur la réponse.

$$F_1 = \frac{\text{Variance du modèle}}{\text{variance résiduel}} = \frac{S1^2}{Sr^2} > à F_{critique}$$

2-Vérifier que l'erreur du modèle est considéré comme négligeable.

Ce test consiste à vérifier la validité de la droite de régression c-à-d est ce que notre modèle est prédictif ou pas, il permet de mesurer la différence qui existe entre le modèle postulé qui a été choisi par l'expérimentateur et le modèle réel qui représente le phénomène étudiée.

Pour montrer que notre modèle est Prédictif, on utilise la procédure de tests d'hypothèses:

H_0 :Erreur du modèle est négligeable ($\alpha=5\%$)

H_1 : Erreur du modèle n'est pas négligeable.

$$F_2 = \frac{\text{Variance due à l'erreur du modèle}}{\text{variance expérimentale}} = \frac{S1^2}{Sr^2} < à F_{critique}$$

❖ Tableau d'ANOVA pour le taux d'azote

Les résultats d'analyse de variance pour le taux d'azote est représenté par le tableau suivant:

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signification (5%)
Régression	0.8490	9	0.0943	17.2210	< 0.01 ***
Résidus	0.0548	10	0.0055		
Validité	0.0413	5	0.0083	3.0610	12.2
Erreur	0.0135	5	0.0027		
Total	0.9038	19			

Tableau 13: L'analyse de la variance pour le taux d'azote

A partir du tableau d'ANOVA on peut dire que:

- le modèle est descriptif ($0.01 < 5\%$), il existe un effet significatif de l'ensemble des facteurs sur la réponse.

-le modèle est prédictif ($12.2 > 5\%$), l'erreur due au modèle est négligeable

❖ Tableau d'ANOVA pour le taux du phosphore

Les résultats d'analyse de variance pour le taux d'azote est représenter par le tableau suivant:

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signification
Régression	2.7496	9	0.3055	15.60	< 0.01 ***
Résidus	0.1958	10	0.0196		
Validité	0.1942	5	0.0388	120.25	< 0.01 ***
Erreur	0.0016	5	0.0003		
Total	2.9454	19			

Tableau 14: L'analyse de la variance pour le taux du phosphore

À partir du tableau d'ANOVA on peut dire que:

- le modèle est descriptif ($0.01 < 5\%$), il existe un effet significatif de l'ensemble des facteurs sur la réponse.

-le modèle n'est pas prédictif ($P < 5\%$), il ya un erreur expérimentale.

VII.5.2. le coefficient de détermination R^2 et R^2 ajusté

*Le coefficient de détermination R^2 est la proportion de variabilité expliquée par le modèle de la régression, il permet de juger la qualité d'une régression linéaire par une valeur comprise entre 0 et 1 on peut le calculer par la formule suivante:

$$R^2 = \frac{\text{Variabilité expliquée par le modèle}}{\text{variabilité totale}} = \frac{SCEm}{SCEt}$$

* Le coefficient de détermination R^2 ajusté, il est utilisé pour comparer des modèles comportants un nombre différent de variables, ce coefficient augmente de manière systématique avec le nombre de variables explicatives et aussi il tient compte du nombre p de paramètres d'un modèle, il est calculé par la formule suivante:

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{\text{Carré moyen résiduel}}{\text{Carré moyen totale}} = 1 - \frac{CMr}{CMt}$$

❖ **le coefficient de détermination R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ pour le taux d'azote**

R^2	0.939
$R^2_{\text{ajusté}}$	0.885

$R^2=0,94 > 0.8$ nous permet de conclure que le modèle postulé explique 94% du phénomène étudié. alors que Le 6% qui reste est dû aux résidus.

$R^2_{\text{ajusté}}=0.88 > 0.7$ nous donne une idée sur la qualité d'ajustement et le choix du modèle.

donc à partir de R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ la qualité de notre module est bonne.

❖ **le coefficient de détermination R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ pour le taux du phosphore**

R^2	0.934
$R^2_{\text{ajusté}}$	0.874

$R^2=0,93 > 0.8$ nous permet de conclure que le modèle postulé explique 93% du phénomène étudié. alors que le 7% qui reste est dû aux résidus.

$R^2_{\text{ajusté}}=0.87 > 0.7$ nous donne une idée sur la qualité d'ajustement et le choix du modèle.

donc à partir de R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ la qualité de notre module est bonne.

VII.5.3. signification des coefficients du modèle

Pour évaluer la signification de chaque coefficient du modèle il faut appliquer un test de student avec la procédure de tests d'hypothèses.

H_0 : $b_i=0$ l'effet du coefficient est nul ($\alpha=5\%$).

H_1 : $b_i \neq 0$ il existe un effet significatif de coefficient.

$$t_{\text{cal}} = \frac{|b_i|}{S_i}$$

b_i =la valeur du coefficient.

S_i = écart-type du coefficient.

❖ **Les coefficients de taux d'azote**

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	7.4975	0.025443978	294.67	< 0.01 ***
b1	0.0519	0.023405055	2.22	5.1
b2	-0.2494	0.023405055	-10.66	< 0.01 ***
b3	0.0958	0.023405055	4.09	0.217 **
b1-1	-0.1221	0.044631689	-2.74	2.10 *
b2-2	-0.0166	0.044631689	-0.37	71.7
b3-3	0.0004	0.044631689	0.01	99.4
b1-2	0.0236	0.026167647	0.90	38.8
b1-3	-0.0126	0.026167647	-0.48	64.0
b2-3	-0.0429	0.026167647	-1.64	13.2

Tableau 15: signification des coefficients pour le taux d'azote

D'après le tableau 15:

La prise d'essai (b1) est presque n'a pas d'effet significatif , par contre le volume de H₂SO₄ (b2) et la quantité de catalyseur (b3) influencent de façon significatif sur le pourcentage d'azote.

Pour les interactions entre les trois facteurs, on remarque qu'il n'y a pas d'effet et la même chose pour Les effets quadratiques sauf l'effet du premier facteur.

❖ **Les coefficients de taux du phosphore**

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	2.6552	0.0061780893	429.77	< 0.01 ***
b1	-0.0897	0.0056830156	-15.78	< 0.01 ***
b2	0.4118	0.0056830156	72.46	< 0.01 ***
b3	0.0197	0.0056830156	3.47	1.79 *
b1-1	-0.1286	0.010837086	-11.87	< 0.01 ***
b2-2	-0.2071	0.010837086	-19.11	< 0.01 ***
b3-3	-0.1306	0.010837086	-12.05	< 0.01 ***
b1-2	0.0651	0.0063538046	10.25	0.0152 ***
b1-3	-0.0299	0.0063538046	-4.70	0.533 **
b2-3	-0.1239	0.0063538046	-19.50	< 0.01 ***

Tableau 16: signification des coefficients pour le taux du phosphore

D'après le tableau 16:

Les facteurs: prise d'essai, volume de H₂SO₄ et la quantité de catalyseur influencent de façon significatif sur le pourcentage du phosphore.

On remarque aussi qu'il ya un effet pour toutes les interactions et les effets quadratiques.

VII.5.4. Etude des résidus

L'inférence statistique relative à la régression linéaire repose principalement sur l'étude des résidus ϵ qui résume les informations manquantes du modèle mathématique. Il est possible que le modèle ne soit pas correct et qu'il existe un facteur de variabilité inconnu qui ne soit pas intégré dans le modèle. Donc il faut analyser la normalité de la distribution des résidus, et aussi la distribution des résidus qu'ils doivent être aléatoire autour de la droite [9].

❖ Les résidus de taux d'azote

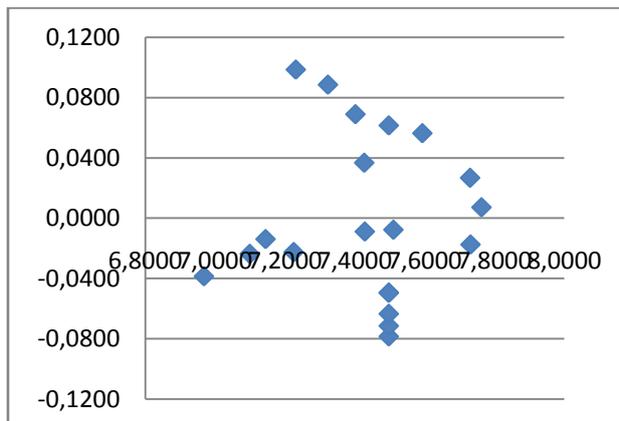


Figure 14: Graphe de distribution des résidus.

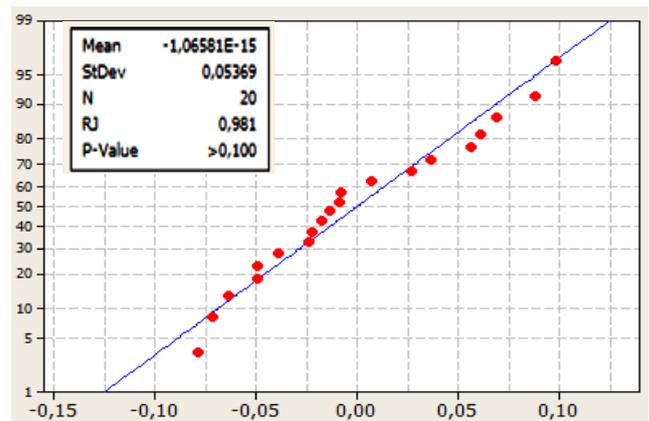


Figure 15: Graphe de la loi normale

A partir des deux graphes on remarque que les résidus suivent une loi normale avec une distribution aléatoire autour de la droite \hat{y} .

❖ Les résidus de taux du phosphore

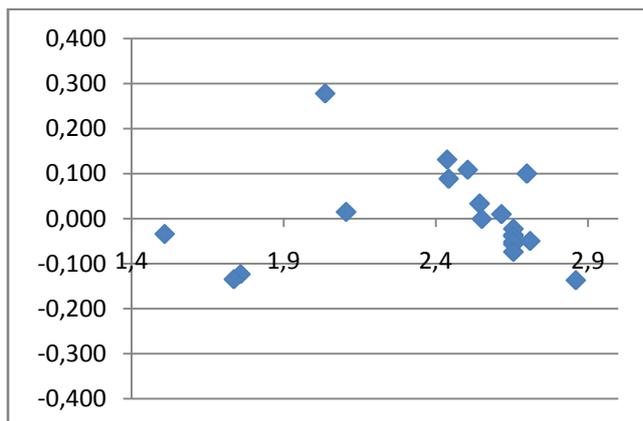


Figure 16: Graphe de distribution des résidus.

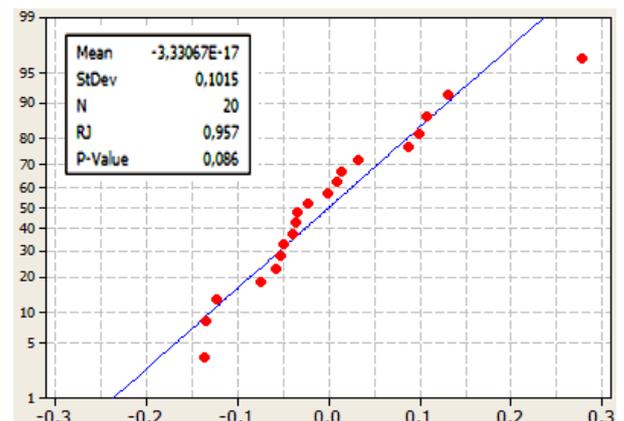


Figure 17: Graphe de la loi normale

La même chose pour ces deux graphes on remarque que les résidus suivent une loi normale avec une distribution aléatoire autour de la droite \hat{y} .

VIII. Optimisation du taux d'azote et du phosphore

La surface de réponse:

la surface de réponse est une représentation graphique des deux facteurs tout en fixant un à un niveau constant, elle permet de trouver toutes les combinaisons entre les deux facteurs pour livrer une infinité des réponses.

❖ La surface de réponse pour le taux d'azote

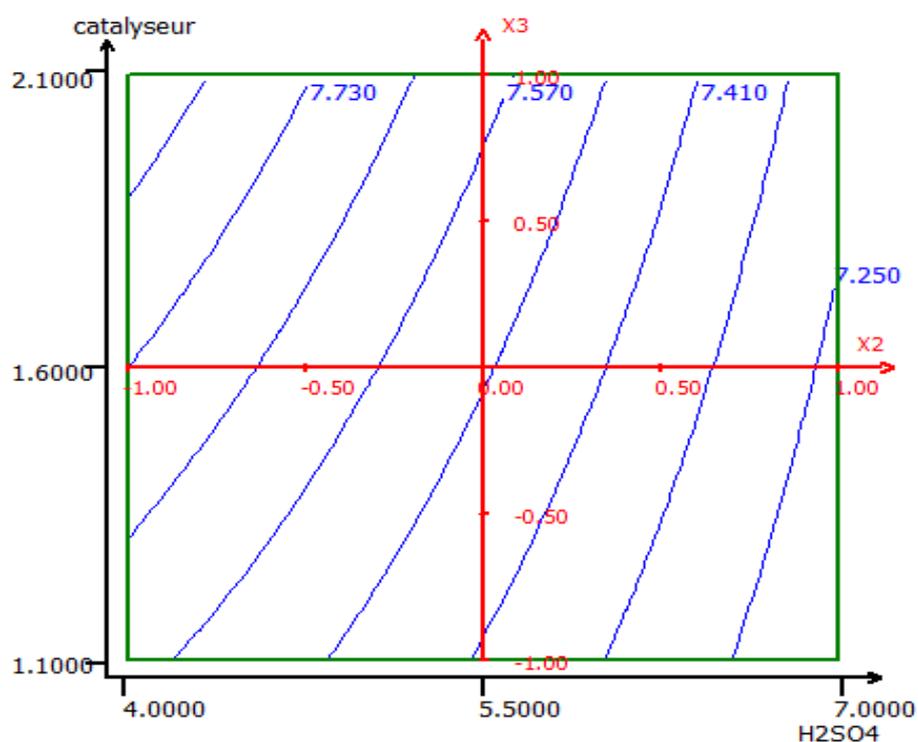


Figure 18: Courbes d'iso-réponses de taux d'azote en fonction de la H_2SO_4 et quantité de catalyseur.

Interprétation du courbe:

Pour le taux d'azote, on remarque clairement que:

-Plus on augmente la quantité de catalyseur plus le taux d'azote augmente, ce qui montre l'effet positif du catalyseur sur la réponse.

-Par contre plus on augmente le volume de H_2SO_4 le taux d'azote diminue ce qui confirme l'effet négatif d'acide sur la réponse.

-Quand on augmente ou bien on diminue les deux facteurs à la fois (catalyseur et acide) on se trouve dans des valeurs intermédiaires de taux d'azote.

❖ La surface de réponse pour le taux du phosphore

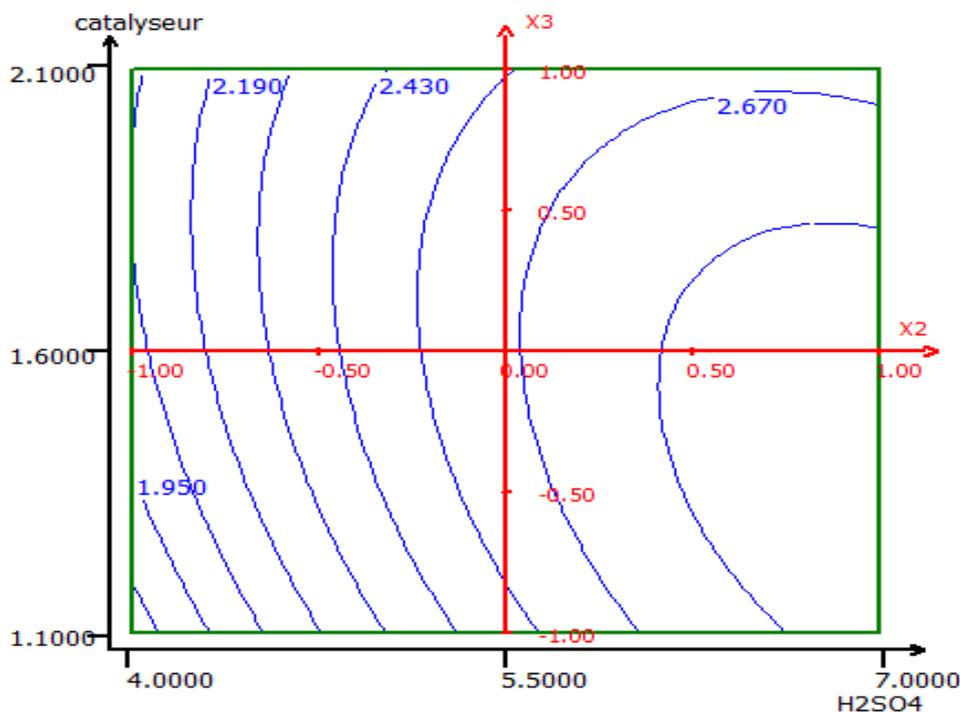


Figure 19: Courbes d'iso-reponses de taux du phosphore en fonction de la H_2SO_4 et quantité de catalyseur.

Interprétation du courbe:

Pour le taux du phosphore, on remarque clairement que:

-Plus on augmente la quantité de catalyseur plus le taux du phosphore augmente , ce qui montre l'effet positif du catalyseur sur la réponse.

-De même plus on augmente le volume de H_2SO_4 plus le taux du phosphore augmente ce qui confirme l'effet positif d'acide sur la réponse.

- Lorsqu'on augmente les deux facteurs à la fois (catalyseur et acide) on se trouve dans des grandes valeurs de taux du phosphore et le contraire lorsqu'on diminue les facteurs.

Récapitulation

À partir de la figure 18 et 19, on remarque que le catalyseur à un effet positif sur les deux réponses (taux d'azote et phosphore), par contre l'acide sulfurique (H_2SO_4) présente un effet négatif sur le taux d'azote et positif sur le taux du phosphore.

Pour répondre donc aux exigences de l'entreprise qui sont fixées dans $7.358 \% < N_2 < 7.558\%$ pour le taux d'azote et $2.38 \% < P < 2.45 \%$ pour le taux du phosphore nous avons utilisé la fonction de désirabilité.

✓ Fonction de désirabilité

La désirabilité représente le degré d'accord entre les objectifs fixés dans un problème et le niveau des réponses modélisées. Elle donne l'équivalent d'un pourcentage de satisfaction en fonction de la réponse calculée par le modèle, elle est très utile quand il faut trouver le meilleur compromis entre plusieurs réponses.

La fonction désirabilité est basée sur la transformation de toutes les réponses obtenues à partir de différentes échelles de mesure en une échelle identique de désirabilité et sans dimension. Les valeurs des fonctions de désirabilité (D) sont comprises entre 0 et 1. La valeur de 0 est attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable (non désirable) et celle de 1 lorsque la réponse correspond à une satisfaction maximale donné par les facteurs considérés [10].

Après l'entrainement des données dans la fonction de désirabilité nous avons obtenu les résultats suivants :

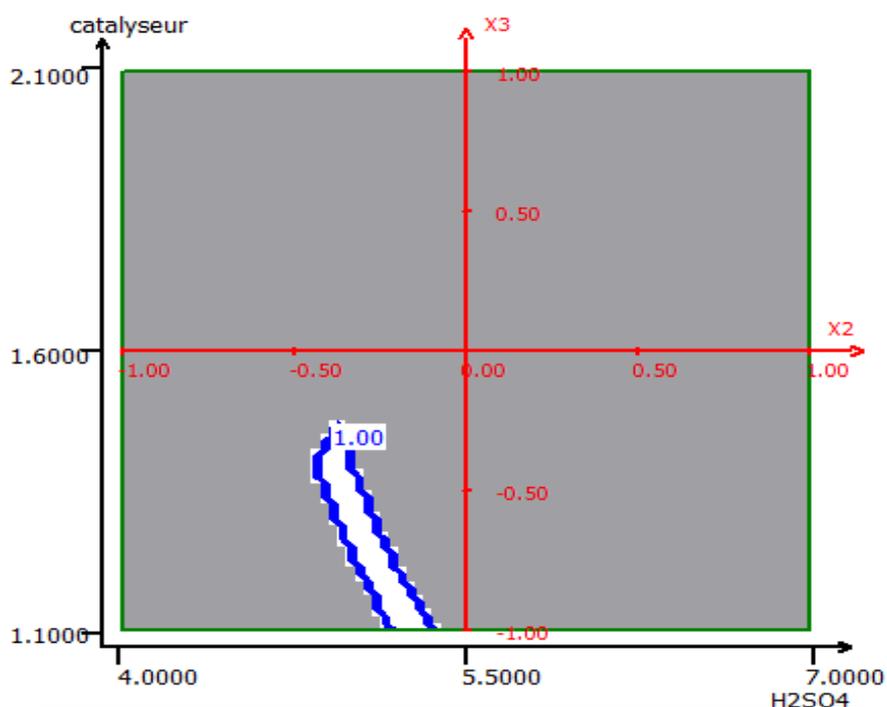


Figure 20: surface de réponse de taux d'azote et du phosphore en fonction de la H₂SO₄ et quantité du catalyseur.

Interprétation

-La partie grise de la surface de réponse correspond à une désirabilité égal à 0 qui conduit à une réponse inacceptable.

-Par contre si on se déplaçant dans la partie blanche on va livrer la réponse désirée par l'entreprise car elle correspond à une désirabilité égal à 1.

La Réponse désiré

Le réglage optimale des facteurs obtenus pour atteindre un taux d'azote entre 7.358 % < N₂ < 7.558% et un taux du phosphore entre 2.38 % < P < 2.45 % sont déterminés à partir de la zone de désirabilité et présentées dans les tableau suivant:

Variables	Facteurs	Réglages	Taux d'azote	Taux du phosphore
X1	Prise d'essai	0.200 g	7.55 ±0.07	2.41±0.02
X2	Volume de H ₂ SO ₄	4.9 ml		
X3	Quantité de catalyseur	1.4122 g		

Tableau 17: la réponse désiré pour le taux d'azote et phosphore

VIII.1.vérification de réglage des facteurs par des essais

Cette étape consiste à vérifier le modèle mathématique est ce qu'il est vraiment prédictif ou pas par une série des essais, en utilisant le réglage des facteurs obtenus (Tableau 17) à partir de la fonction de désirabilité.

Prise d'essai	Volume de H ₂ SO ₄	Quantité de catalyseur	Volume de H ₃ BO ₄	Volume de NaOH	Température de digestion	Volume de complexe
0.200 g	4.9 ml	1.4122	20 ml	20ml	1 heure	6 ml

Tableau 18: les valeurs fixe des facteurs pour la vérification du modèle

Nous avons effectué 5 essais pendant 5 jours et chaque essai est répété 6 fois dans les mêmes conditions et le même réglage des facteurs, l'ordre de la réalisation des essais est indiqué dans la figure 21



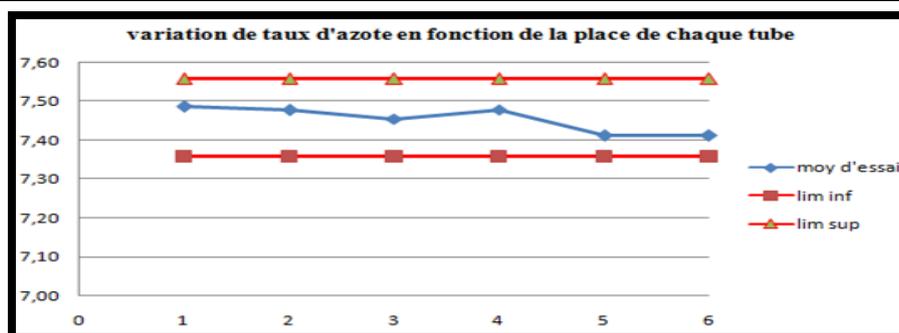
Figure 21: organisation des essais de test

Après la réalisation des essais nous avons obtenu les résultats suivants:

❖ Taux d'azote

Résultat d'azote(%)						
	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5	Tube 6
Essai 1 jour 1	7,49	7,48	7,46	7,48	7,41	7,41
Essai 2 jour 2	7,48	7,48	7,46	7,47	7,42	7,42
Essai 3 jour 3	7,49	7,47	7,45	7,49	7,41	7,41
Essai 4 jour 4	7,49	7,48	7,45	7,47	7,40	7,40
Essai 5 jour 5	7,49	7,48	7,46	7,48	7,42	7,42
Moyenne	7,49	7,48	7,46	7,48	7,41	7,41

Tableau 19: Résultats de vérification du modèle pour le taux d'azote.



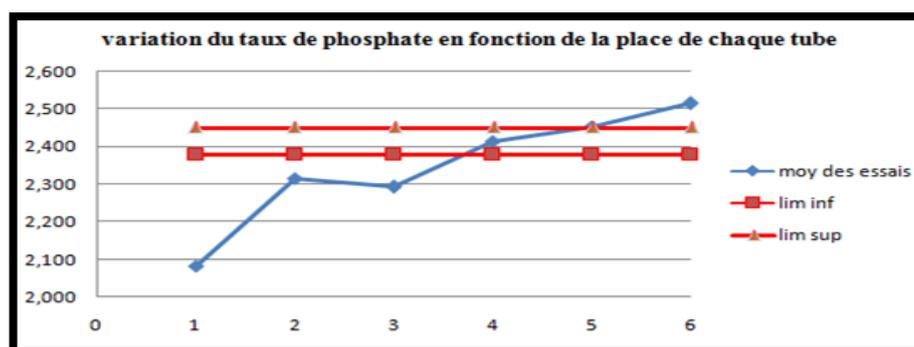
Interprétation

D'après le graphe, on remarque qu'il ya une variation de taux d'azote dès le changement de la place des tubes, puisque le pourcentage d'azote varie de 7.49% dans le tube 1 jusqu'a 7.41% dans le tube 6, alors que la valeur prédite par le modèle est de 7.55 ± 0.07 . Le modèle est alors prédictif juste dans la place 1,2 et 3. Mais malgré cette variation, on reste toujours dans l'intervalle donné par l'entreprise ($7.358 \% < N_2 < 7.558\%$).

❖ Taux du Phosphore

Résultat du phosphore (%)						
	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5	Tube 6
Essai 1 jour 1	1,997	2,333	2,243	2,405	2,460	2,519
Essai 2 jour 2	2,089	2,320	2,317	2,434	2,446	2,521
Essai 3 jour 3	2,156	2,331	2,324	2,432	2,447	2,516
Essai 4 jour 4	2,042	2,234	2,308	2,372	2,440	2,506
Essai 5 jour 5	2,132	2,354	2,268	2,431	2,468	2,515
Moyenne	2,083	2,314	2,292	2,415	2,452	2,515

Tableau 20: Résultats de vérification du modèle pour le taux du phosphore.



Interprétation

D'après le graphe on remarque qu'il ya une grande variation de taux du phosphore dès le changement de la place des tubes, puisque le pourcentage du phosphore augmente de 2.083% dans le tube 1 jusqu'a 2.52% dans le tube 6, alors que la valeur prédite par le modèle est de 2.41 ± 0.02 ; donc le modèle n'est pas prédictif sauf dans la place 4 qui se trouve dans L'intervalle donné par l'entreprise ($2.38 \% < P < 2.45\%$).

Récapitulation

Pour vérifier est ce qu'il ya vraiment un effet de changement de place des tubes dans le digesteur sur la réponse, il faut faire une analyse de la variance et puisque les essais sont effectués pendant des jours différents, il est obligatoire d'intégrer l'effet de jour sur les résultats.

VIII.1.1. Analyse de la variance à deux facteurs

L'analyse de la variance est un test statistique, son objectif principal est de tester l'hypothèse selon laquelle les moyennes de plusieurs groupes indépendants de distributions normales sont égales, en se basant sur un test de Fisher.

On va effectuer ce test sur les résultats des essais du tableau 19 et 20.

Tests d'hypothèses:

- ✓ $H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$ les moyennes sont de même ordre de grandeur ($\alpha=0.05$)
- ✓ $H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_n$ il existe au moins une moyenne différente des autres

$$F = \frac{\text{Variance de facteur}}{\text{variance résiduelle}} = \frac{Sf^2}{Sr^2} > \text{à } F_{\text{critique}}$$

❖ Tableau d'ANOVA pour le taux d'azote

SV	SCE	ddl	CM	F	Probabilité	F critique
Jour	0,0003159	4	7,898E-05	1,5490458	0,226435	2,8660814
Tube	0,0294199	5	0,005884	115,404	4,82E-14	2,7108898
Erreur	0,0010197	20	5,099E-05			
Total	0,0307555	29				

Tableau 21: Tableau d'ANOVA pour le taux d'azote.

D'après le tableau d'ANOVA:

- ❖ $F_1 < F_{\text{critique } 1}$ ($1,55 < 2,87$): H_0 est acceptée les moyennes sont de même ordre de grandeur, donc il n'y a pas un effet de jour
- ❖ $F_2 > F_{\text{critique } 2}$ ($115,4 > 2,71$): H_0 est rejetée les moyennes ne sont pas de même ordre de grandeur, donc il ya un effet de changement de place des tubes dans le digesteur.

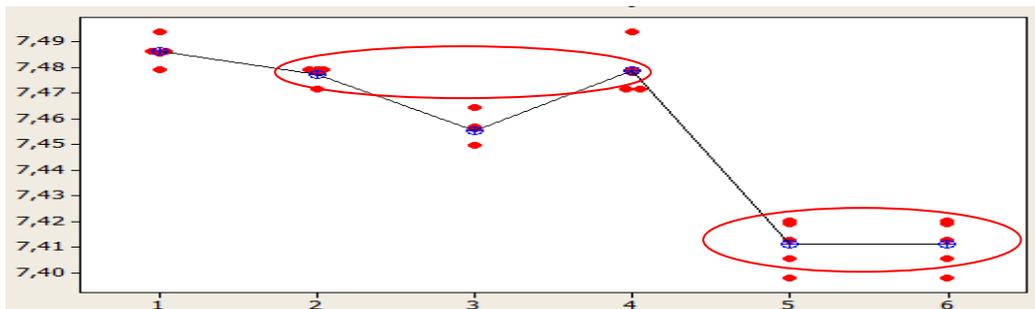


Figure 22: Comparaison des moyennes en fonction des places des tubes dans le digesteur

D'après la figure on remarque les moyennes du Tube 5 , 6 et 2, 4 sont de même ordre de grandeur par contre la moyenne de 1 et 3 sont différents.

❖ Tableau d'ANOVA pour le taux du phosphore

SV	SCE	ddl	CM	F	Probabilité	F critique
jour	0,0120357	4	0,0030089	2,7490763	0,0568833	2,8660814
Tube	0,5881017	5	0,1176203	107,46239	9,562E-14	2,7108898
Erreur	0,0218905	20	0,0010945			
Total	0,6220279	29				

Tableau 22: Tableau d'ANOVA pour le taux du phosphore.

- ❖ $F_1 < F_{\text{critique } 1}$ ($2,75 < 2,87$) : H_0 est accepter les moyenne sont de même ordre de grandeur ,donc il n'ya pas un effet de jour
- ❖ $F_2 > F_{\text{critique } 2}$ ($107,46 > 2,71$): H_0 est rejeter les moyenne ne sont pas de même ordre de grandeur ,donc il ya un effet de changement palace des tubes dans le digesteur.

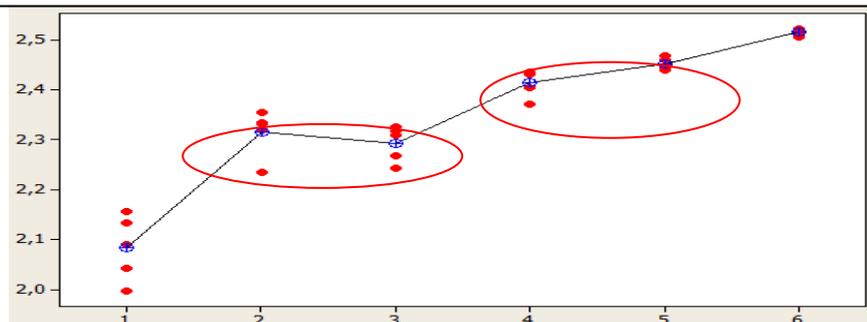


Figure 23: Comparaison des moyennes en fonction des places des tubes dans le digesteur

D'après la figure on remarque les moyennes du Tube 2 , 3 et aussi 4,5 sont de même ordre de grandeur par la moyenne du tube 1 et 6 sont différents .

Conclusion

À partir des deux tables d'ANOVA on peut conclure qu'il ya vraiment un effet de changement de place des tubes dans le digesteur sur la réponse, ce problème est dû à la non homogénéité de la température à l'intérieur de digesteur qui est le responsable de la minéralisation de la matière organique, donc pour résoudre ce problème il faut changer le digesteur et refaire un autre plan d'expérience.



Conclusion générale

Ce travail constitue certainement une étape importante dans le parcours de notre formation professionnelle, il nous permet d'élargir le champ de nos connaissances théorique est les mettre en application.

Au cours de ce stage nous nous sommes intéressés par l'optimisation d'une méthode de détermination de taux d'azote et du phosphore dans la levure, c'est une analyse qui s'effectue d'une façon journalière est qui présente une opportunité importante pour la société.

En premier lieu nous avons évalué toutes les facteurs qui peuvent influencer notre réponse, par l'utilisation de diagramme d'Ishikawa, à fin de classer les facteurs selon leurs influences sur la réponse par l'utilisation du plan de criblage.

En deuxième lieu nous avons effectué une optimisation par l'application du plan de surface de réponse sur trois facteurs, pour répondre aux exigences de l'entreprise qui sont fixées dans $7.358 < N_2 < 7.558\%$ pour le taux d'azote et $2.38 \% < P < 2.45 \%$ pour le taux du phosphore.

Grâce à l'application de la fonction de désirabilité sur les deux surfaces de réponses (d'azote et du phosphore), nous avons déterminé plusieurs réglages des trois facteurs qui répondent aux exigences de la société. La vérification de l'un de ces réglages par la réalisation des essais nous montre qu'il ya une variation de la réponse en fonction de changement de place des tubes dans le digesteur, ce qui nous a conduit à faire une analyse de la variance.

L'application de test d'ANOVA nous montre qu'il ya vraiment un effet de changement de place des tubes dans le digesteur sur la réponse, la chose qui nous pousse de proposer le changement de digesteur et refaire un autre plan d'expérience à fin de résoudre ce problème.



Bibliographies

[1] Documentation de la Société LESAFFRE

[2] Macheboeuf, M., and Delsal, J. Sur le dosage de très petites quantités du phosphore dans les matières organiques. Bull. Soc. Chim. Biol., 25: 116-120, 1943.

[3]<https://fr.wikipedia.org/wiki/Catalyse>

[4]Chapitre 2 Catalyseurs Cécile VANHAVERBEKE Université Joseph Fourier de Grenoble
Année universitaire 2011/2012

[5] Laboratoires d'analyses générales; Denrées alimentaires A D 1, 2, 3, 4, 7, 8, 11 Protection de l'environnement; EngraisNo. 53/3 f Application Bulletin

[6]<http://juan.rosas.free.fr/images/plan.pdf>

[7]https://fr.wikipedia.org/wiki/Diagramme_de_causes_et_effets

[8]https://fr.wikipedia.org/wiki/Diagramme_de_Pareto

[9] Ricco Rakotomalala. Pratique de la Régression Linéaire Multiple Diagnostic et sélection de variables Version 2.1

[10] These. université bordeaux 1. clarence semassou. aide a la decision pour le choix de sites et systemes energetiques adaptes aux besoins du benin

ANNEXES

TABLE 1 $\alpha = .05$

Degrés de liberté pour le numérateur

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
1	161.4	199.5	215.8	224.8	230.0	233.8	236.5	238.6	240.1	242.1	245.2	248.4	248.9	250.5
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.43	19.44	19.46	19.47
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.70	8.66	8.63	8.62
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.86	5.80	5.77	5.75
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.62	4.56	4.52	4.50
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.94	3.87	3.83	3.81
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.51	3.44	3.40	3.38
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.22	3.15	3.11	3.08
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.01	2.94	2.89	2.86
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.85	2.77	2.73	2.70
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.72	2.65	2.60	2.57
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.62	2.54	2.50	2.47
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.53	2.46	2.41	2.38
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.46	2.39	2.34	2.31
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.40	2.33	2.28	2.25
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.35	2.28	2.23	2.19
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.31	2.23	2.18	2.15
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.27	2.19	2.14	2.11
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.23	2.16	2.11	2.07
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.20	2.12	2.07	2.04
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.15	2.07	2.02	1.98
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.11	2.03	1.97	1.94
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.07	1.99	1.94	1.90
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.04	1.96	1.91	1.87
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.01	1.93	1.88	1.84
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	1.92	1.84	1.78	1.74
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.87	1.78	1.73	1.69
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.84	1.75	1.69	1.65
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.75	1.66	1.60	1.55
200	3.89	3.04	2.65	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.72	1.62	1.56	1.52
500	3.86	3.01	2.62	2.39	2.23	2.12	2.03	1.96	1.90	1.85	1.69	1.59	1.53	1.48
1000	3.85	3.01	2.61	2.38	2.22	2.11	2.02	1.95	1.89	1.84	1.68	1.58	1.52	1.47

Table de Fisher unilatérale à gauche pour un risque de 5 %

Exemple : avec ddl = 10, pour t = 2,228, la probabilité est $\alpha = 0,05$

α	0,90	0,50	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,158	1,000	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,656	636,578
2	0,142	0,816	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,600
3	0,137	0,765	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	0,134	0,741	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,132	0,727	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,131	0,718	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,130	0,711	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,130	0,706	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,129	0,703	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,129	0,700	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,129	0,697	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,128	0,695	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,128	0,694	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,128	0,692	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,128	0,691	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,128	0,690	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,128	0,689	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,127	0,688	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,127	0,688	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,127	0,687	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,127	0,686	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,127	0,686	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,127	0,685	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768
24	0,127	0,685	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,127	0,684	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,127	0,684	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,127	0,684	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,689
28	0,127	0,683	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,127	0,683	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,660
30	0,127	0,683	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,126	0,681	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
80	0,126	0,678	1,043	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,416
120	0,126	0,677	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	0,126	0,675	1,037	1,282	1,645	1,960	2,327	2,577	3,293

Tables de Statistique

Table de Student bilatérale