

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Abderrahmane Mira-Bejaia



جامعة بجاية
Tasdawit n' Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

*Etude du phénomène de transfert de matière au cours du processus
d'adsorption du bleu de méthylène sur une argile acidifié : Modélisation
par un plan fractionnaire.*

Présenté par

M^{elle} GHEBRIOUA Khedidja

M^{elle} MOUHOUB Hassiba

Devant le jury :

M^{me} BOUROUINA.S

Professeur, U.A.M. Bejaia

Président

M^{me} HAMAI .N

Maître de conférences B, U.A.M. Bejaia

Rapporteur

M^{me} KECHROUD.N

Maître de conférences B, U.A.M. Bejaia

Examineur

M^r BOUROUINA .M

Maître de conférences A, U.A.M. Bejaia

Examineur

2013/2014

Remerciements

Comme chacun sait, il est difficile de remercier à sa juste valeur toutes les personnes qui contribuent de près ou de loin, fréquemment ou ponctuellement, de manière consciente ou non à l'aboutissement de ce travail.

En premier lieu, on remercie Dieu tout puissant qui nous a donné la force de mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) du département de Génie des Procédés.

Nous tenons à remercier ma promotrice M^{me} Hamaidi de m'avoir proposé ce sujet de mémoire et pour son aide très précieuse tout au long de ce mémoire. Je remercie également M^r Bourouina pour ses précieuses directives.

J'adresse aussi mes respectueux remerciements à tous les membres du jury, M^r Bourouina, M^{me} Bourouina, M^{me} Kechroud, qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail. Nous sommes certains de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif pour nous aider, par leurs commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche.

Nos remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à toutes nos familles et tous nos amis(es).

Dédicaces

A l'âme de mes grand-mères

A l'âme de mes grands-pères

A ma mère et à mon père que Dieu les préserve

En témoignage d'affection et de reconnaissance

A mes sœurs et frères

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui m'ont sorti des ténèbres de l'analphabétisme et de l'ignorance

A tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon dans ma vie

A tous mes enseignants

En témoignage de véritable reconnaissance et de sincère gratitude

Hassiba

Dédicaces

A mes grand-mères

A l'âme de mes grands-pères

A ma mère et à mon père que Dieu les préserve

En témoignage d'affection et de reconnaissance

A mes sœurs et frères

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui m'ont sorti des ténèbres de l'analphabétisme et de l'ignorance

A tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon dans ma vie

A tous mes enseignants

En témoignage de véritable reconnaissance et de sincère gratitude

Khedidja

Table des matières

Chapitre I

Généralités sur les argiles et le bleu de méthylène

Introduction générale	1
I.L'argile.....	3
I.1. Généralité sur l'argile.....	3
I.1.1 Origine.....	3
I.1.2 Structure des argiles.....	4
I.1.3 Classification des argiles.....	5
I.1.4 Principaux types d'argile.....	6
I.1.5 Propriétés des argiles.....	7
I.2 Bleu de méthylène.....	8
I.2.1 Définition.....	8
I.2.2 La molécule de bleu de méthylène.....	8
I.2.3 Utilisation.....	9
I.2.4 Toxicité du bleu de méthylène.....	9
I.2.5 Techniques d'élimination du bleu de méthylène dans les eaux usagées.....	10

Chapitre II

Généralité sur l'adsorption et le transfert de matière

II.1	Généralités sur l'adsorption.....	11
II.1.1	Définition.....	11
II.1.1.1	Types d'adsorption.....	11
II.1.1.2	Mécanisme d'adsorption.....	12
II.1.1.3	Cinétique d'adsorption.....	12
II.1.1.3	Modèle du premier ordre.....	13
II.1.1.4	Modèle du deuxième ordre.....	13
II.1.5	Modèle de diffusion intra particulaire.....	14

II.1.2	Les isothermes d'adsorption.....	15
II.1.2.1	Classification des isothermes d'adsorption.....	15
II.1.2.2	Modélisation des isothermes d'adsorption.	16
II.2	Bilan matière dans un adsorbent batch.....	17
II.2.1	Equations générales.....	17
II.2.1.1	Bilan local au niveau des particules.....	18
II.2.1.2	Bilan global.....	18
II.3	Transfert de matière dans les milieux poreux.....	19
II.3.1	Le transfert de matière par convection (externe).....	19
II.3.2	Transfert de matière par diffusion (interne).....	20
II.3.3	Définition de la diffusion.....	20
II.3.4	La diffusion dans les macropores.....	21
II.3.5	La diffusion dans les micropores.....	23

Chapite III

Plan d'experience

III.1	Présentation du plan d'expérience.....	24
III.1.1	Aperçu historique.....	24
III.1.2	Principes de base.....	24
III.1.3	Terminologie.....	26
III.1.3.1	Facteur	26
III.1.3.1.1	Les différents types de facteurs.....	26
III.1.4	Les différents types de plans.....	31
III.2	Construction des plans d'expériences.....	31
III.2.1	Plans factoriels complets à deux niveaux 2^K	31

III.2.2 Plan fractionnaire à deux niveaux ^{2k-p}	32
III.2.2.1 Générateur d'aliases.....	33
III.2.2.1 Les contraste.....	34
III.2.3 Plan central composite.....	35
III.2.3.1 Propriétés des plans composites.....	35
III.3 Analyse statistique des résultats.....	38
III.3.1 Analyse de la variance.....	39
III.3.2 Test de signification des coefficients.....	39
III.3.3 Validité du modèle.....	41
III.3.4 Test de signification globale de la régression.....	41
III.3.5 Coefficient de détermination.....	42
III.4 Optimisation.....	43
III.4.1 Définition.....	43
III.4.2 Tracé des iso réponse.....	43

Chapitre IV

Mise en évidence expérimentale

IV.1 Origine de l'argile utilisée.....	44
IV.1.1 Caractérisation physique des argiles	44
IV.1.1.1 Masse volumique réelle.....	44
IV.1.1.2 Masse volumique apparente.....	45
IV.1.1.2 Volume poreux total.....	45

IV.1.1.3 Porosité.....	45
IV.1.1.4 Détermination de la surface spécifique BET.....	46
IV.2 Colorant utilisé.....	47
IV.3 Adsorbant utilisé.....	47
IV.3 Protocole expérimental.....	48
IV.3.1 Matériel et réactifs.....	48
IV.3.2 Méthodes de dosage.....	48
IV.3.3 Procédure expérimentale.....	49

Chapitre V

Modélisation et optimisation

V.1 Modélisation.....	51
V.1.1 Choix des facteurs.....	51
V.1.1.1 Plan d'expérimentation.....	51
V.1.1.2 Choix du plan expérimental.....	53
V.1.1.2.2 Analyse statistique.....	56
V.1.1.2.2.1 Signification des coefficients.....	56
V.1.1.2.2.1.1 Équations de régression des modèles.....	60
V.1.1.2.2.4 Validation des équations des modèles.....	60
V.2 Optimisation.....	65
V.2.1 Etude des effets principaux et d'interaction.....	65
V.2.1.1 Les effets principaux.....	65

V.2.1.2 Les effets interactions.....	66
V.2.2 Evolution des différentes réponses et interprétations	67
V2.2.1 Sur le coefficient k_f	67
V2.2.2 Sur le coefficient D_e	68
V2.2.3 Sur la quantité q_e	68
V.2.3 Tracés des isoréponses.....	68
V.2.4 Recherche des valeurs optimales.....	71
Conclusion.....	73
Annexes	
Les références bibliographiques	

Table des matières

Listes des figures

Figure. I. 1 Couche tétraédrique.....	2
Figure. I. 2 Couche octaédrique.....	2
Figure. I. 3 Schéma du feuillet.....	2
Figure. I. 4 Schéma du feuillet	2
Figure. I. 5 Molécule de bleu de méthylène.....	6
Figure. II. 1 Mécanisme de diffusion l'adsorbat vers l'adsorbant.....	9
Figure. II. 2 Représentation des différentes isothermes d'adsorption.....	13
Figure. II. 3 Modèle de transfert de matière dans les macropores :	20
Figure. III. 1 Mise en œuvre d'un plan d'expérience	24
Figure .III. 2 Domaine de variation du « facteur », constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut	25
Figure .III. 3 Effet d'un facteur.....	27
Figure .III. 4 L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.....	28
Figure .III. 5 Emplacement des points expérimentaux dans le domaine.....	28
Figure .III. 6 Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour k=3.	32
Figure .III. 1 Plan composite pour l'étude de deux facteurs (k =2).....	35
Figure. IV. 2 : Dispositif expérimental.....	51
Figure. V. 1 Courbe de la diffusion externe.....	52
Figure. V. 2 Courbe de Webers et Morris.....	53
Figure. V. 3 Diagramme de pareto des effets normalisés (pour k_f).....	57
Figure. V. 4 Diagramme de pareto des effets normalisés (pour D_e).....	58
Figure. V. 5 Diagramme de pareto des effets normalisés.....	59
Figure. V. 6. Graphique des effets principaux sur les trois réponses.....	65
Figure. V.7 Graphique des interactions sur les trois réponses.....	67
Figure V.8 : Contour de réponse BM-T pour k_f	69

Figure V.9 : Contour de réponse M-T pour k_f	69
Figure V.10 : Contour de réponse M-T pour D_e	70

Liste des tableaux

Tableau. I. 1	Caractéristiques des trois argiles	7
Tableau. I. 2	Techniques d'élimination du bleu de méthylène.....	10
Tableau.III. 1	Matrice d'expérience.....	31
Tableau.III. 2	Matrice d'un plan fractionnaire 2^{4-1}	34
Tableau.III. 3	Valeurs de α et de n_0 selon les propriétés recherchées.....	38
Tableau. IV. 1	Principales caractéristiques du Bleu de méthylène.....	47
Tableau. IV. 2	Propriétés de l'argile étudiée	47
Tableau. IV. 3	Composition minéralogique de l'argile.....	47
Tableau. V. 1	Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.....	51
Tableau. V. 2	Matrice des expériences obtenues (répétitions incluses).....	54
Tableau. V. 3	Matrice des essais du plan 2^{4-1} en coordonnées centrées réduite et résultats obtenus (sans répétition).....	55
Tableau. V. 4	Valeurs des coefficients pour les trois modèles.....	56
Tableau. V. 5	Effets et coefficients estimés pour k_f (unités codées).....	57
Tableau. V. 6	Effets et coefficients estimés pour D_e (unités codées).....	58
Tableau. V. 7	Effets et coefficients estimés pour q_e (unités codées).....	59
Tableau. V. 8	Analyse de la variance pour k_f (unités codées).....	60
Tableau. V. 9	Analyse de la variance pour D_e (unités codées).....	61
Tableau. V. 10	Analyse de la variance pour q_e (unités codées).....	62
Tableau. V. 11	:Recherche du biais pour les trois modèles.....	63
Tableau. V. 12	Calculs des résidus.....	63
Tableau V.13	: Valeurs optimales pour les meilleures réponses.....	71
Tableau V.14	: Valeurs optimales pour les trois meilleures réponses à la fois.....	71

Introduction

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants etc.) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'agence de protection de l'environnement (aux U.S.A) ou certaines organisations non gouvernementales, sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes [1].

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

La décoloration des rejets de l'industrie textile est souvent difficile car les colorants organiques ne sont pas dégradés par les traitements conventionnels. En effet, ces produits sont stables aux agents oxydants, aux rayonnements et résistent fortement à la digestion aérobie. En conséquence, les industries relarguant des eaux colorées doivent les épurer avant de les rejeter [2]. Pour cela plusieurs types de traitements ont été proposés notamment : l'osmose inverse, la précipitation/coagulation des matières colorantes, l'adsorption,... Plusieurs auteurs ont étudié l'adsorption de colorants sur divers matériaux. Cependant pour ces derniers se posent des problèmes de régénération et en particulier celui du coût des matériaux utilisés [3].

Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux

s'avère donc intéressante. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance.

La méthode de la planification des expériences offre une alternative attrayante car elle permet de construire des modèles de simulation sur la base des observations expérimentales sans la connaissance préalable de la structure du système à étudier. Cette technique demeure un outil économique incontournable de toute étude visant à la prévision ou à l'optimisation des performances des procédés industriels car elle permet de réduire le nombre d'expériences nécessaires pour mener à bien une étude donnée [4].

L'objectif scientifique du mémoire

Les objectifs visés par ce travail portent sur trois axes :

- La vulgarisation de la technique statistique des plans d'expériences et de son application pour l'étude systématique du procédé d'adsorption.
- La modélisation du procédé d'adsorption du point de vue du transfert de matière ; par la détermination de l'influence de la température, du pH, de la masse d'adsorbant et de la concentration du colorant sur l'équilibre d'adsorption et sur les coefficients de transfert de matière.
- L'optimisation des paramètres opératoires assurant simultanément une meilleure adsorption et des résistances au transfert de matière interne et externe les plus faibles.

Structure du mémoire

Le mémoire s'articule autour de trois parties :

- La première partie est consacrée aux notions de base sur les plans d'expériences, le bleu de méthylène, l'argile et les techniques d'adsorption.
- Dans la deuxième partie, est décrite la méthodologie expérimentale basée sur l'application d'un plan fractionnaire pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur une argile locale ainsi que les résultats des essais.

- Enfin, dans la dernière partie, sont rassemblés les résultats de la modélisation et de l'optimisation de ce procédé

I. L'argile

I.1. Généralité sur l'argile

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité. Les argiles sont formées par l'organisation en couches de tétraèdres de SiO_2 et d'octaèdres d' $\text{Al}(\text{OH})_3$. On classe les argiles en trois grandes familles selon l'épaisseur des feuillets (0,7 ,1 ou 1,4 nm), qui correspondent à un nombre de couches d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédriques (Al). Al peut être substitué par des cations Ni^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} et Mn^{2+} qui induisent un déficit structural de charge compensé par la présence de cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ... hydratés dans l'espace interfoliaire. Il en résulte des variations de la distance entre feuillets, et donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation ou gonflement) où s'assèche (contraction pouvant provoquer des fissures) [5].

I.1.1 Origine

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de l'adsorption des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, la montmorillonite l'illite la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit rester sur place (argiles résiduelles, ex : argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportées sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques). En fonction des roches mères (granite, gneiss ou schistes) et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des inters stratifiés, des illites et des chlorites dégradés, de la vermiculite [5].

I.1.2 Structure des argiles

Les argiles sont des phyllo silicates d'aluminium hydratés. Les argiles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne:

- **Les couches d'éléments**

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres (Figure. I. 1) ou d'octaèdres (Figure.I. 2). La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{-2} aux sommets (Figure.I. 1) [6].

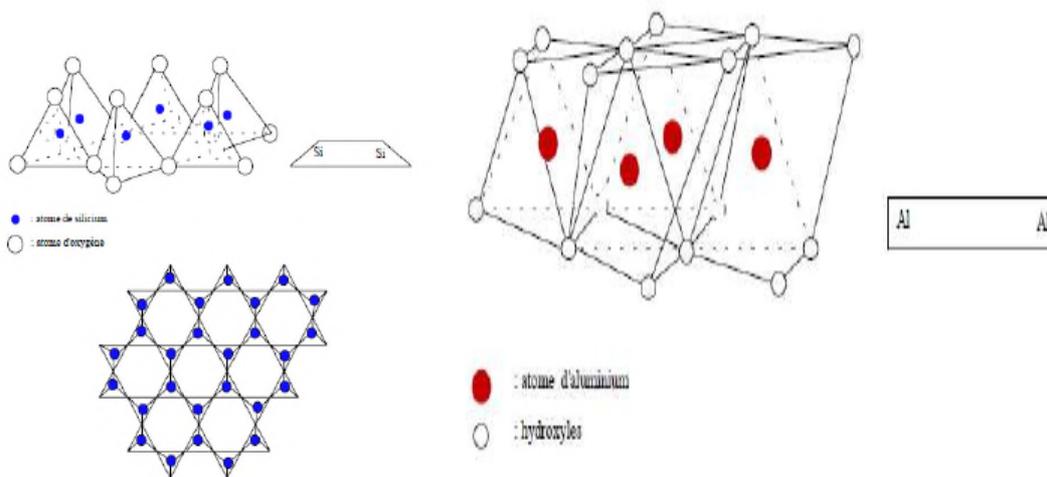


Figure. I. 1 Couche tétraédrique

Figure. I. 2 Couche octaédrique

La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourée de six hydroxyles OH (Figure.I. 2) [6].

- **Les feuillets élémentaires**

On distingue 2 types de feuillets élémentaires : Les minéraux argileux classés en deux familles [6]: Les feuillets 1/1 formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure.I .3) (kaolinite).

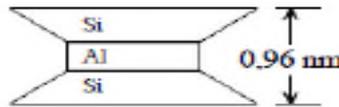
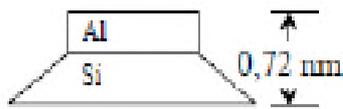


Figure. I. 3 Schéma du feuillet 1/1 **Figure. I. 4** Schéma du feuillet 2/1

Les feuillets 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (Figure. I.4). Illites, smectites, interstratifiés, chlorite.

Les liaisons entre les couches composant les feuillets sont très rigides.

- **Particules élémentaires**

Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires.

- **Cristallite ou tactoïdes**

Les cristallites ou agrégats ou tactoïdes sont composés de plusieurs particules.

- **Texture**

Les cristallites s'organisent en unités morphologiques. On peut distinguer par exemple des structures floculées, bord –face et des structures dispersées face-face [6].

I.1 .3 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

- **Minéraux à 7 Å**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7Å.

- **Minéraux à 10 Å**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

- **Minéraux à 14 Å**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

- **Minéraux interstratifiés**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus [6].

I.1.4 Principaux types d'argile

Parmi les deux cents types d'argile on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la montmorillonite [6].

- **Kaolinite**

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la fixation de cations hydratables ne se trouvant qu'en bordure des feuillets élémentaires. Le diamètre de la particule est de l'ordre de 1µm. Le feuillet élémentaire est 1/1, la particule élémentaire comporte quelques dizaines de feuillets. N'ayant pas de substitution isomorphique les liaisons entre feuillets sont très stables.

- **Illite**

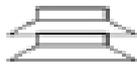
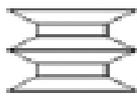
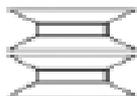
Le feuillet élémentaire est 2/1. Dans les couches tétraédriques un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums K^+ anhydres situés entre les feuillets. Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire. La particule primaire d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de 0,3µm et une épaisseur de 10 nm.

- **Montmorillonite**

Le feuillet élémentaire est 2/1. Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{3+} en couche octaédrique par des cations Mg^{+2} . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés

entre les feuillets. L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation. Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires qui constituent des rubans plus ou moins chiffonnés. Le mécanisme de l'hydratation est dominé dans les montmorillonites par la porosité inter agrégats et la porosité interparticulaire [6].

Tableau. I. 1Caractéristiques des trois argiles [6].

Type d'argile	Feuillets Elémentaires	Nombre de feuillets par particule	Dimensions d'une particule	
			largueur en μm	épaisseur en μm
<i>Kaolinite</i>		100-150	1	0,1
<i>Illite</i>		10	0,3	0,01
<i>Montmorillonite (Na)</i>		1	0,1	0,001

I.1. 5 Propriétés des argiles

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à leur petite taille qui génère une importante surface spécifique, à leur structure en feuillets et à la charge négative des particules à l'origine de leurs bonnes propriétés d'adsorption.

- Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions.
- Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau.
- Les argiles confèrent au sol sa structure et ses propriétés mécaniques [5].

I.2 Bleu de méthylène

I.2 .1 Définition

Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, dont la base est une base ammonium, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent ; cette base a été appelée bleu Borrel par LAVERAN. C'est un colorant basique progressif. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Dans ce groupe, on va trouver : la thionone (ou violet de Lauth), le bleu de toluidine, le bleu de méthylène nouveau (qui est dérivé de l'éthyltoluidine, et non de la diméthylaniline comme son homonyme ; ils sont très voisins dans leur action), le violet de méthylène, l'azur de méthylène et le vert de méthylène[7].

I.2.2 La molécule de bleu de méthylène

Le colorant de bleu de méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies. La formule chimique est $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$, avec un poids moléculaire correspondant à 319.87 g/mol. A l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique, $C_{16}H_{18}N_3S^+$, lequel est adsorbé par les surfaces des argiles qui sont chargées négativement. La molécule de bleu de méthylène peut être considérée comme étant un volume rectangulaire de dimensions $17.0\text{Å} \times 7.6\text{Å} \times 3.25\text{Å}$. La surface projetée de la molécule, c'est-à-dire lorsque la molécule de bleu de méthylène se trouve à plat sur la surface minérale sur sa plus grande face. En général, on admet que la surface couverte par une molécule de bleu de méthylène (ABM) est 130Å^2 [8].

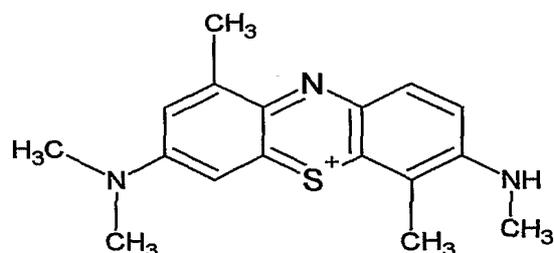


Figure. I. 5 Molécule de bleu de méthylène[4].

I.2.3 Utilisation

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...);
- Dans l'industrie de matière plastique (pigments);
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires);
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles;
- Dans l'imprimerie (encre, papier) [7].

I.2.4 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [9].

I.2.5 Techniques d'élimination du bleu de méthylène dans les eaux usagées

Les techniques d'élimination du bleu de méthylène et les colorants textiles en général sont récapitulées dans le tableau ci- dessous.

Tableau. I. 2 Techniques d'élimination du bleu de méthylène

Traitement biologique	Traitement chimique	Traitement physique
Aérobique Anaérobiques	Floculation Oxydation chimique	Filtration sur membrane L'osmose inverse L'adsorption

II.1 Généralités sur l'adsorption

II.1.1 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [10].

II.1.1.1 Types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

➤ Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [10].

➤ Adsorption chimique

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée [10].

II.1.1.2 Mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert de matière d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant. L'adsorption d'un soluté à la surface d'un solide poreux se produit principalement en trois étapes (Figure. II.1) :

1. Diffusion externe : les molécules de soluté traversent la couche limite entourant le solide poreux.
2. Diffusion interne dans la structure poreuse du solide : cette deuxième étape implique la diffusion de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
3. L'adsorption : C'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide et n'est donc pas un processus limitant la vitesse d'adsorption [11].

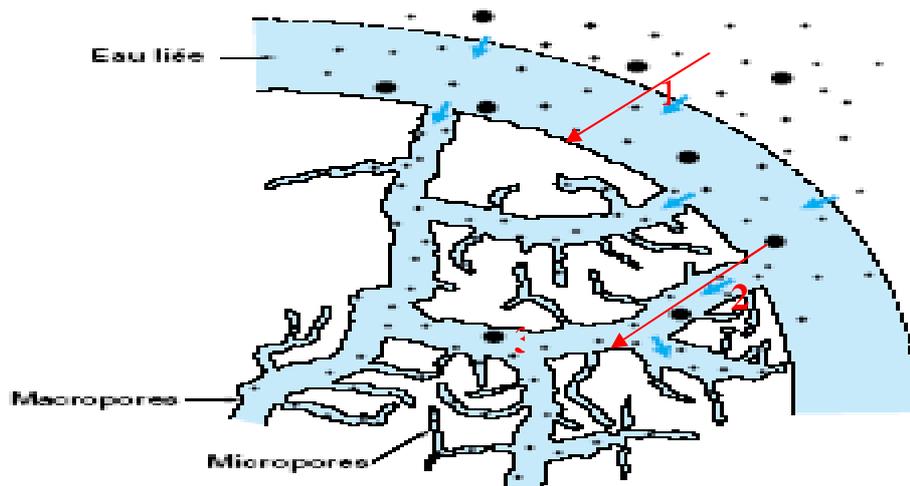


Figure. II. 1 Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant

II.1.2 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q_t à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e . Il existe plusieurs modèles

cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants [10]:

II.1.2.1 Modèle du premier ordre

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.1})$$

Où :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant et entre 0 et q_t pour les quantités adsorbées, conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.2})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue permettent de calculer q_e théorique et la constante de vitesse du premier ordre [10].

II.1.2.2 Modèle du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbant et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.3})$$

Où :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t .

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégrale de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbat-adsorbant, 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{II.4})$$

Ou encore :
$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_t} t \quad (\text{II.5})$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de $\frac{1}{(q_e - q_t)}$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 [10].

II.1.2.3. Modèle de diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra particulaire est utilisé quand la diffusion dans les pores est l'étape limite.

Il est basé sur la théorie proposée par Weber et Morris (1963) qui est formulée comme suit :

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (\text{II.6})$$

C (mg.g^{-1}) est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite et K_d la constante de vitesse de diffusion intra particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$), dont la valeur est obtenue en portant q_t en fonction de $t^{0.5}$.

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{0.5}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intraparticulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droites, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. Dans la théorie, on admet quatre régions à savoir le transfert de masse externe suivi de la diffusion intraparticulaire dans les macro-, méso-, et micropores [4].

II.1.3 Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Elle permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non... [4]

II.1.3.1 Classification des isothermes d'adsorption

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

- Les courbes de type S : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type L (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- Les isothermes de type H (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [12].

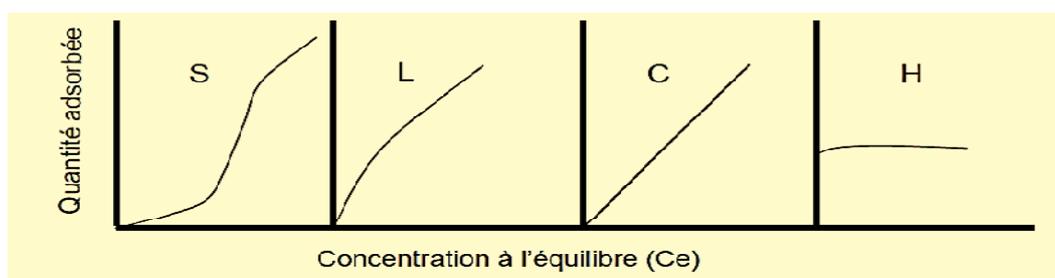


Figure. II. 2 Représentation des différentes isothermes d'adsorption (d'après Giles et al, (1960) [12].

II.1.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Différents modèles ont été proposés pour décrire les isothermes d'adsorption expérimentales. Ces modèles diffèrent entre eux par les hypothèses faites sur la nature des sites, ou encore sur l'influence de la quantité adsorbée (taux de recouvrement) sur la chaleur d'adsorption. Suivant le type de matériaux étudiés et la molécule utilisée, on aura recours à l'un ou l'autre des modèles suivants pour décrire l'isotherme d'adsorption [13].

➤ **Modèle de Freundlich**

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich (1926) qui ne repose sur aucune théorie particulière.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II. 7})$$

Où K_F et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque molécule et pour chaque température [14].

➤ **Modèle de Langmuir**

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se mettent en place (Do, 1998). Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [14].

L'équation mathématique de ce modèle largement utilisé est donnée par :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II. 8})$$

Où

q_{\max} : quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche (mg.g^{-1});

K_L la constante d'équilibre d'adsorption (K_L dépendant de la température) dite constante de Langmuir (L.mg^{-1}). Si l'équation de l'isotherme Langmuir permet de représenter assez fréquemment l'équilibre d'adsorption, notons qu'elle a une signification limitée pour l'interprétation des données d'adsorption en phase aqueuse [14].

II.2 Bilan matière dans un adsorbeur batch

La densité de flux de masse J , sur la surface externe de la particule, sous l'hypothèse d'une contribution en parallèle de deux mécanismes diffusionnels (de surface et dans les pores), est donnée par la somme suivante :

$$J = \varepsilon D_p \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_R + (1 - \varepsilon) \rho D_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_R \quad (\text{II. 9})$$

J : densité de flux de matière (mg/s.cm^2)

C : concentration en phase fluide à l'intérieur des pores (mg/L de volume de fluide) ;

q : concentration en phase adsorbée (mg/g de masse de solide) ;

D_p et D_s : diffusivités dans les pores et de surface respectivement (cm^2/s);

ε : porosité de la particule (m^3 fluide/ m^3 particule) ;

ρ : densité réelle de la particule (g de solide / L de volume de solide).

R : rayon moyen des particules (cm) [15].

II.2.1 Equations générales

Considérons une zone réactionnelle (volume ou élément de volume) siège d'une transformation chimique et susceptible d'échanger de la matière avec le l'extérieur (flux d'entrée /sortie). Faisons le choix d'un constituant chimique A_j . La conservation de la matière exige qu'à chaque instant, existe la relation [16] :

$$\left| \begin{array}{c} \text{débit molaire} \\ \text{d'entrée} \\ \text{de } A_j \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{débit molaire} \\ \text{de formation} \\ \text{de } A_j \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} \text{débit molaire} \\ \text{desorté} \\ \text{de } A_j \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{débit} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{de } A_j \end{array} \right| \quad (\text{II. 10})$$

II.2.1.1 Bilan local au niveau des particules

Appliquée à un élément volumique à l'intérieur de la particule sphérique, la conservation de matière permet d'aboutir à l'équation de bilan suivante :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1-\varepsilon)\rho \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \varepsilon D_p r^2 \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (1-\varepsilon)\rho D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{II. 11})$$

Avec :

C : concentration en phase fluide à l'intérieur des pores (mg/L de volume de fluide) ;

q : concentration en phase adsorbée (mg/g de masse de solide) ;

D_p et D_s : diffusivités dans les pores et de surface respectivement (cm²/s);

ε : porosité de la particule (m³ fluide/ m³ particule) ;

ρ : densité réelle de la particule (g de solide /L de volume de solide) [15].

II.2.1.2 Bilan global

Les concentrations C_b de l'adsorbant au sein de la solution aqueuse et celle des particules d'adsorbant en suspension peuvent être supposées uniformes dans tout le réacteur. La loi de conservation de matière globale dans la cuve contenant la suspension de particules adsorbantes de masse totale m dans une solution de volume V , est donnée alors par le bilan différentiel suivant :

$$V \cdot \frac{dC_b}{dt} = -A_s J \quad (\text{II.12})$$

Où A_s est la surface totale de toutes les particules, qui est égale dans le cas de particules sphériques identiques à :

$$A_s = \frac{S_p}{V_p} \cdot \frac{m}{\rho} = \frac{3}{R} \cdot \frac{m}{\rho a} \quad (\text{II. 13})$$

Et

S_p : surface de la particule de rayon R (cm²)

V_p : volume de la particule de rayon R (cm³)

C_b : la concentration au sein de la phase fluide (mg/L de volume de fluide) ;

V : le volume de la phase fluide (L) ;

m : la masse totale de l'adsorbant (g) ;

ρ_a : Masse volumique apparente de la particule (g de solide /L de volume de particule).

La masse volumique apparente ρ_a est reliée à la masse volumique réelle $\rho_{réelle}$ de la particule par l'intermédiaire de la porosité [15]:

$$\rho_a = (1-\varepsilon)\rho \quad (\text{II. 14})$$

II.3 Transfert de matière dans les milieux poreux

Les données concernant les équilibres d'adsorption ne suffisent pas à choisir un solide adsorbant pour une séparation donnée. En effet, les molécules d'adsorbat ne se contentent pas des'adsorber dans le solide : elles s'y déplacent aussi, ne serait-ce que pour atteindre un site d'adsorption libre. Le transfert de matière peut se faire selon différents mécanismes suivant certaines propriétés physiques et géométriques du système, telles que la dimension des pores ou la concentration d'adsorbat [17].

II.3.1 Le transfert de matière par convection (externe)

Cette étape concerne le transfert par diffusion des molécules du sein du liquide jusqu'au voisinage immédiat de la surface de l'adsorbant. La vitesse de transfert peut s'exprimer par réaction de surface. Cette étape correspond à la fixation des molécules sur la surface du solide, c'est-à-dire l'adsorption proprement dite; on la considère en général comme très rapide [15].

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = (K_f)S_A(C - C_0) \quad (\text{II. 15})$$

C : concentration en soluté dans la solution (ML^{-3}) ;

C_0 : concentration en soluté dans la solution en équilibre avec la particule (ML^{-3}) ;

S_A : surface spécifique volumique de la couche (L^2L^{-3}) ;

K_f : coefficient de transfert de matière par diffusion externe (LT^{-1}) et (T^{-1}) ;

t : temps (T) ;

q : concentration en soluté dans l'adsorbant ramenée à l'unité de masse de l'adsorbant sec, (MM^{-1})[18].

II.3.2 Transfert de matière par diffusion (interne)

La diffusion interne peut être considérée comme concernant tout transfert à l'intérieur de la surface géométrique externe d'une particule. Toutefois on peut distinguer deux contributions couplées mais en deux phases différentes:

- Diffusion dans la phase liquide à l'intérieur des pores, caractérisée par un coefficient de diffusion D_p .
- Diffusion dans la couche adsorbée sur les parois des pores. Nous utiliserons le modèle dit homogène qui considère la particule comme une phase quasi homogène, caractérisée par un coefficient de diffusion effectif, D_e ne dépendant pas du taux de saturation de la particule [18].

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{R_a} \sqrt{\frac{tD_e}{\pi}} \quad (\text{II.16})$$

II.3.3 Définition de la diffusion

La diffusion désigne le processus de transport d'un constituant dans un milieu donné sous l'effet de son agitation aléatoire à l'échelle moléculaire. S'il existe des différences de concentration entre deux points du milieu, ce phénomène engendre un transport global du constituant considéré, orienté de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. Les transports par diffusion peuvent intervenir sous deux formes : en phase liquide ou en phase gazeuse [19].

➤ **La force motrice de diffusion**

La relation entre la diffusivité de Fick, définie par l'équation suivante :

$$J = -D(C) \frac{\partial C}{\partial X} \quad (\text{II.17})$$

La mobilité B, définie par :

$$J = BC \frac{\partial U}{\partial X} \quad (\text{II.18})$$

Est facilement obtenue. En effet considérons l'équilibre avec une phase vapeur idéale :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a = \mu_0 + RTP \quad (\text{II.19})$$

Le gradient du potentiel chimique est alors donné par :

$$\frac{\partial u}{\partial x} = RT \frac{\partial \ln a}{\partial x} = RT \frac{d \ln p}{dC} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II.20})$$

La densité de flux devient :

$$J = -BCRT \cdot \frac{d \ln p}{dC} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = -BRT \frac{d \ln p}{d \ln C} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II.21})$$

En comparant les équations. (II.16) et (II.20), nous voyons que le coefficient de diffusion de Fick est donné par :

$$D = BRT \frac{d \ln a}{d \ln c} = D_0 \frac{d \ln p}{d \ln c} \quad (\text{II.22})$$

$D_0 = BRT$ est le coefficient de diffusion corrigé. En phase vapeur ou en phase liquide ou adsorbée à basse concentration, la loi d'Henry est applicable et l'activité est directement proportionnelle à la concentration. Dans ces conditions : $\frac{d \ln a}{d \ln c} \approx 1.0$ et le coefficient de diffusion s'approche d'une valeur limite constante [20].

II.3.4 La diffusion dans les macropores

On recense quatre principaux mécanismes de transfert de matière dans les macropores. Trois mécanismes sont des phénomènes de diffusion : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen et la diffusion de surface (figure 1.5). Le quatrième est un mécanisme convectif : l'écoulement de Poiseuille. [17]

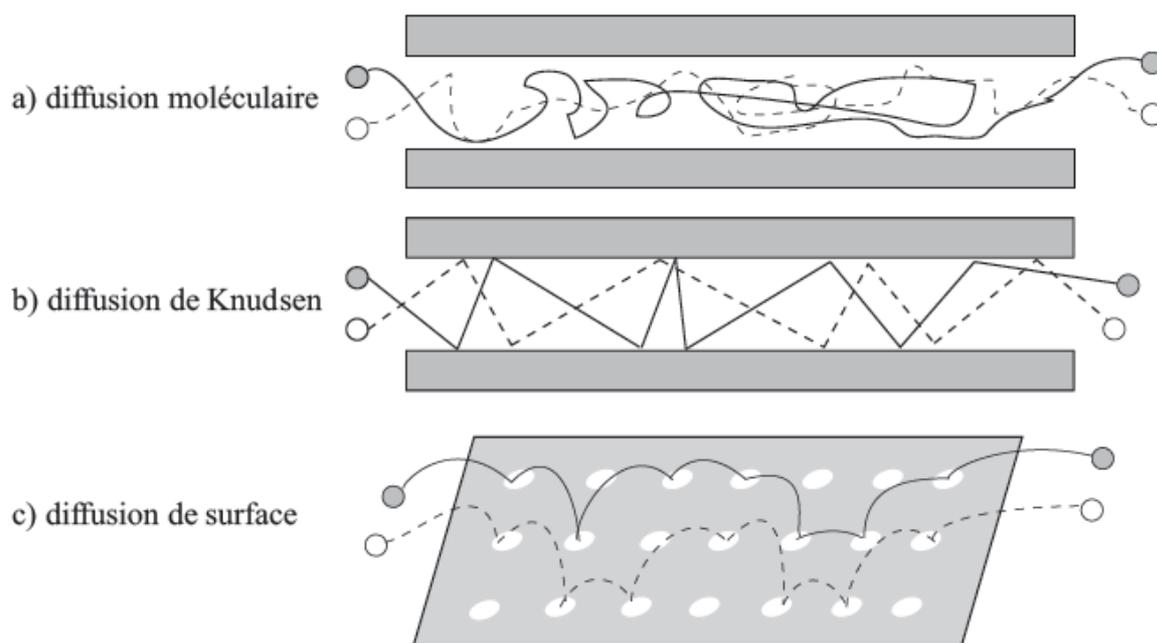


Figure. II. 3 Modèle de transfert de matière dans les macropores :

(a) diffusion moléculaire, (b) diffusion de Knudsen (c) diffusion de surface [17].

a. la diffusion moléculaire

Lorsque le diamètre des pores est très supérieur à la taille des molécules, ou lorsque la pression est élevée, le libre parcours moyen, i.e. la distance moyenne parcourue entre deux collisions moléculaires, est faible par rapport au diamètre des pores. Ainsi, la résistance au transfert de matière due aux collisions intermoléculaires est prépondérante. Le transfert de matière ne se fait alors que par diffusion moléculaire (figure 1.5.a). Pour un mélange liquide, la relation de Wilke et Chang est la plus utilisée [17]

b. La diffusion de Knudsen

Lorsque le diamètre moyen des pores est du même ordre de grandeur que la taille des molécules, ou lorsque la pression est faible, le libre parcours moyen est supérieur au diamètre moyen des pores. Les collisions entre les molécules et les parois des pores sont alors plus fréquentes que les collisions intermoléculaires. On parle alors de diffusion de Knudsen (figure 1.5.b). [17].

c. la diffusion de surface

La diffusion moléculaire ainsi que celle de Knudsen sont toutes deux des phénomènes de transport de matière en phase gazeuse. Aux effets de ces deux phénomènes, il convient parfois d'ajouter l'influence du phénomène de diffusion dans la phase adsorbée à la surface du solide : on parle de diffusion de surface. C'est un phénomène activé de sauts d'un «site d'adsorption» – région de faible énergie – à un site voisin (figure 1.5.c). Bien que la mobilité de la phase adsorbée soit faible par rapport à celle de la phase fluide, la concentration y est beaucoup plus élevée. Pour cette raison, la contribution de la diffusion de surface au flux de matière devient importante lorsque l'épaisseur de la phase adsorbée est grande par rapport au rayon du pore, i.e. lorsque le diamètre moyen des pores est faible et que la température est proche de la température d'ébullition de l'espèce étudiée. La diffusion de surface est souvent considérée comme un mécanisme activé [17].

II.3.5 La diffusion dans les micropores

Considérons une molécule d'adsorbat située dans un milieu microporeux tel que des cristaux de zéolithe. Quelle que soit sa position dans le cristal, la molécule ne peut échapper au champ de force exercé par la surface du solide adsorbant. Or, dans les macropores ou les mésopores, seule la phase adsorbée est soumise à ce type de forces. C'est pourquoi certains auteurs [Kärger et Ruthven (1992) ; Krishna et Wesselingh (1997)] assimilent la totalité de la matière contenue dans les micropores à une unique phase « adsorbée ». Afin de se déplacer dans cette phase unique, la molécule d'adsorbat procède à des sauts d'une région de basse énergie – site d'adsorption – à une autre. La molécule doit franchir une barrière énergétique à chaque saut: c'est donc un phénomène activé. Ce mécanisme tridimensionnel est analogue au mécanisme bidimensionnel de diffusion de surface. Si l'on parle parfois de diffusion dans les micropores ou intra-cristalline, ce phénomène n'est généralement pas différencié de celui de diffusion de surface. Ainsi l'appellation « diffusion de surface » est employée dans la littérature pour décrire tout phénomène diffusif en phase adsorbée, et entre autre pour la diffusion intra-cristalline [17].

Depuis quelques années, on s'est aperçu que la qualité d'un produit (notion essentielle dans le monde de l'industrie et dans le monde en général) dépendait principalement de la conception de ce produit ou plus précisément de la connaissance parfaite de cette conception, plutôt que du produit fini lui-même. En effet connaître sur le bout du pouce l'élaboration d'un produit permet de prévoir son évolution au cours du temps en fonction des paramètres influents qu'ils soient internes ou externes[20].

III.1 Présentation du plan d'expérience

III.1.1 Aperçu historique

La méthode des plans d'expériences est à la fois nouvelle et anciennes [21], nouvelle pour l'ingénierie mécanique et électronique qui traditionnellement est portée par des science exactes. On prend conscience aujourd'hui que loin de nier la connaissance technique, la méthode des plans d'expériences la valorise. Initialement développées et mis en pratique par le mathématicien britannique Sir Ronald Fisher [3], au début des années 30, les plans d'expériences ont servi à quantifier l'effet des facteurs contrôlés par l'expérimentateur dans un contexte soumis à de nombreuses sources d'hétérogénéité.

Après 1945, les plans d'expérience suscitent de nombreuses publications et recherches dans le monde anglo-saxon. Des statisticiens comme Yates, Cochran, Plackett et Burmann, enrichissent et divulguent la méthode, box et Fishers'appuyant sur les travaux de Yates. Développent des méthodes particulières de construction de plan d'expérience fractionnaires à deux niveaux (criblage).

A partir des années 50, en s'attaquant à l'amélioration de la qualité, le japon imprime un nouveau souffle Taguchi et Masuyama élaborent des tables permettant de construire des plan d'expérience adaptés à la majorité des problèmes industrielle [21].

III.1.2 Principes de base

La compréhension de la méthode des plans d'expériences'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [22].

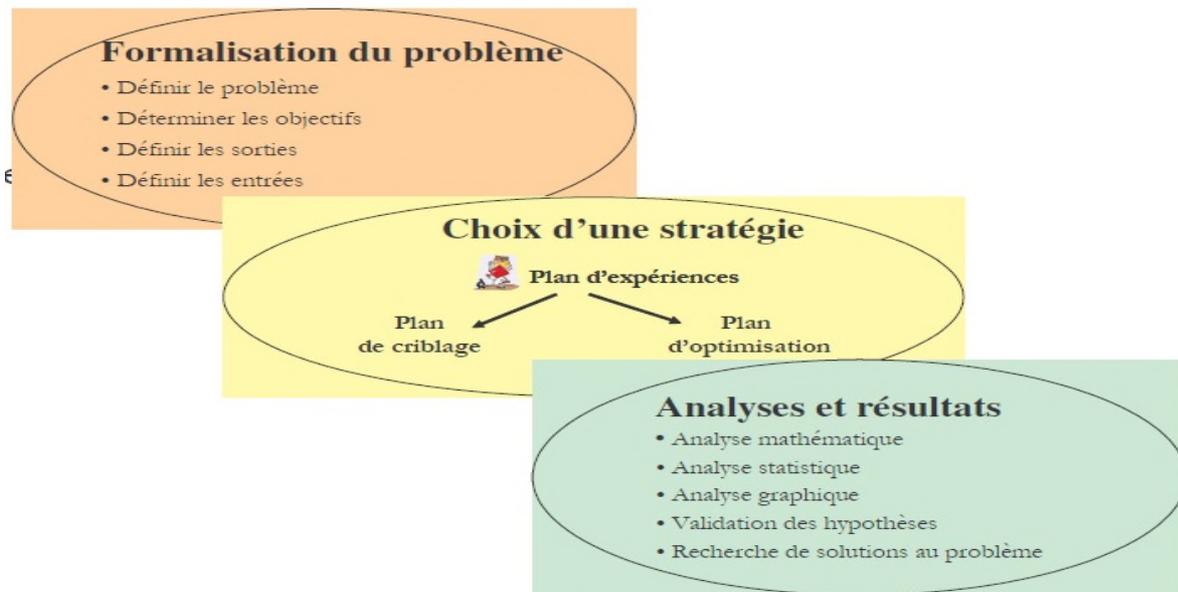


Figure. III 1-Mise en œuvre d'un plan d'expérience [23].

La différence capitale avec la méthode classique tient au fait que l'on fait varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience, mais de manière programmée et raisonnée. Le fait de faire varier tous les facteurs à la fois n'est pas un inconvénient mais au contraire offre de nombreux avantages parmi lesquels :

- Diminution du nombre des essais ;
- nombre assez élevé de facteurs étudiés;
- détection des interactions entre facteurs ;
- détection des optimaux ;
- meilleure précision sur les résultats ;
- optimisation des résultats ;
- modélisation des résultats

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre des essais à des hauteurs raisonnables, c'est pourquoi l'une de leurs applications principales est la recherche des facteurs influents [25].

Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats .

III.1.3 Terminologie

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée y , porte le nom de réponse. Les Variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences [24].

III.1.3.1 Facteur

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note plus souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que l'on note le plus souvent par $+1$). 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 (Figure .III 2). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation.

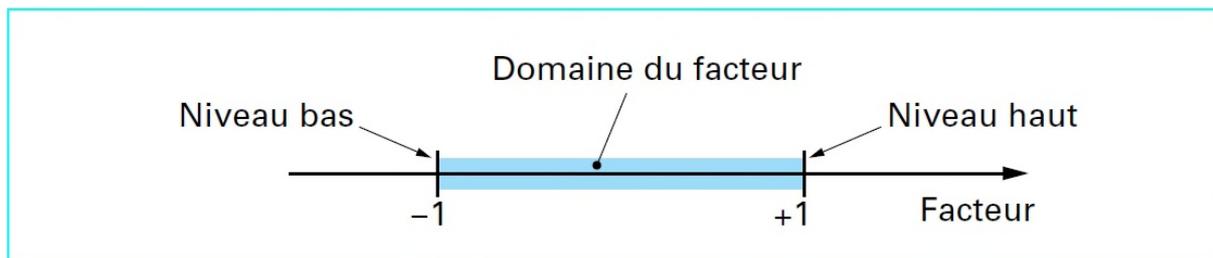


Figure .III 2 Domaine de variation du « facteur », constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut [25].

III.1.3.1.1 Les différents types de facteurs

La construction des plans et l'interprétation des résultats dépendent en grande partie des types de facteurs rencontrés dans l'étude. On distingue plusieurs types de facteurs. Nous retiendrons les types de facteurs suivants : les facteurs continus, les facteurs discrets, les facteurs ordonnables, les facteurs booléens.

➤ Facteurs continus

La pression est un exemple de facteur continu. Dans un intervalle de pression donné, on peut choisir toutes les valeurs possibles. Il en est de même d'une longueur, d'une concentration

ou d'une température. Les valeurs prises par les facteurs continus sont donc représentées par des nombres continus.

➤ **Facteurs discrets**

Au contraire, les facteurs discrets ne peuvent prendre que des valeurs particulières. Ces valeurs ne sont pas forcément numériques : on peut représenter un facteur discret par un nom, une lettre, une propriété ou même par un nombre qui n'a alors en soi aucune valeur numérique mais qu'une signification de repère. Par exemple, on peut s'intéresser aux couleurs d'un produit: bleu, rouge et jaune sont des facteurs discrets.

➤ **Facteurs ordonnables**

Il s'agit de facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique. Par exemple, grand, moyen, petit, ou encore premier, deuxième, troisième et quatrième.

➤ **Facteurs booléens**

Les facteurs booléens sont des facteurs discrets qui ne peuvent prendre que deux valeurs : haut ou bas, ouvert ou fermé, blanc ou noir, etc.

○ **Effet d'un facteur**

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient y_1 et y_2 ces valeurs (figure 3).

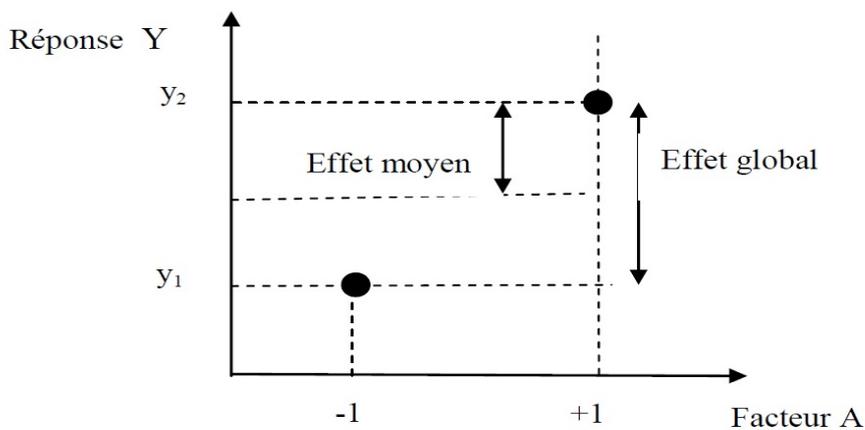


Figure.III.3 Effet d'un facteur [30].

Nous distinguons :

- l'effet global $y_2 - y_1$;
- l'effet moyen $(y_2 - y_1)/2$.

○ La réponse

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses. Le choix de la réponse ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir la ou les bonnes réponses.

○ Surface de réponse :

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui définissent une surface appelée la surface de réponse.

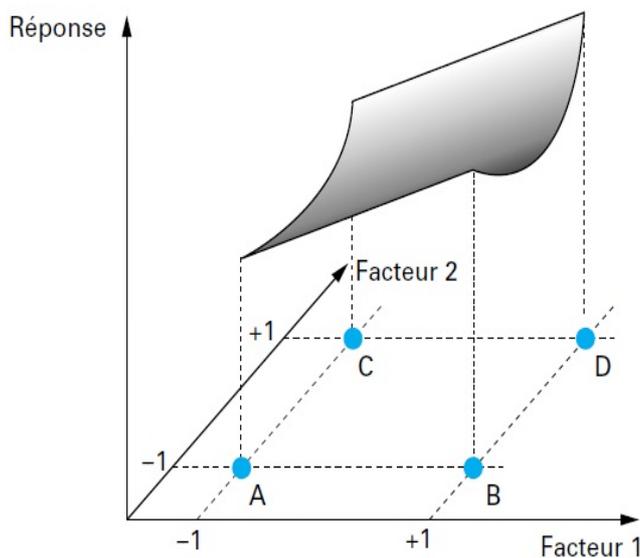


Figure .III 4 L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse [30].

○ **Plans d'expériences**

Chaque point du domaine d'étude représente des conditions opératoires possibles, donc une expérience que l'opérateur peut réaliser, et l'ensemble des points expérimentaux constitue le plan d'expérience. Pour le modèle du premier degré, les meilleurs emplacements des points expérimentaux sont les sommets du domaine d'étude.

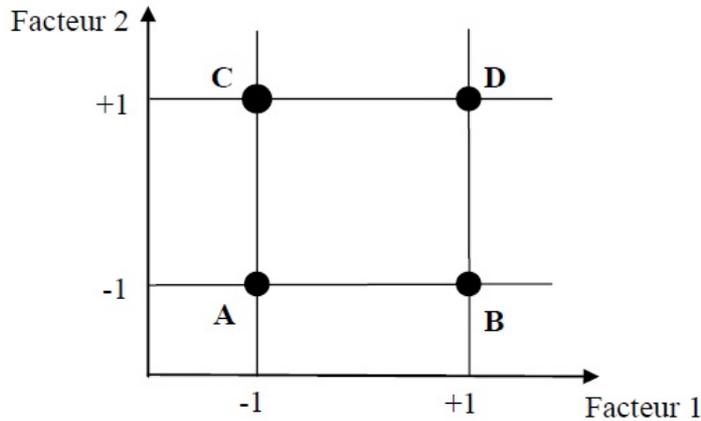


Figure .III 5 Emplacement des points expérimentaux dans le domaine expérimental [25].

• **Coordonnées centrées réduites :**

Lorsqu'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, on effectue deux modifications importantes qui entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (codées), soit.

✚ Z_j^{\max} la valeur en unité courante correspondant à la borne supérieure du facteur j.

✚ Z_j^{\min} la valeur en unité courante correspondant à la borne inférieure du facteur j.

$$Z_j^0 = \frac{Z_j^{\max} + Z_j^{\min}}{2} \quad j=1, 2, \dots, k, \text{(III.1)}$$

$$\Delta Z_j = \frac{Z_j^{\max} - Z_j^{\min}}{4} \text{(III.2)}$$

Le passage des variables d'origine aux variables centrées réduites x_j , est donné par la formule suivante :

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j=1, 2, \dots, k \text{(III.3)}$$

Avec :

x_1, x_2, \dots, x_k : Variables centrées réduites ou variables codées ;

Z_1, Z_2, \dots, Z_k : Facteurs contrôlés (variables réelles) ;

$Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$: Variables réelles correspondants au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

ΔZ_j : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j ;

Z_{\min} : Valeur minimale de la variable réelle ;

Z_{\max} : Valeur maximale de la variable réelle.

La formule (III.3) permet également de passer des variables centrées réduites aux variables d'origine.

L'intérêt des variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soit les domaines d'étude retenus et quels que soit les facteurs et leurs unités [25].

o Matrice d'expériences

La représentation géométrique d'un plan d'expériences est commode pour imaginer la position des points expérimentaux dans le domaine d'étude. Mais elle ne peut plus être employée dès que le nombre de facteurs est supérieur à trois. Pour les espaces multidimensionnels, nous adopterons une représentation en forme de tableau ou matrice d'expériences. Pour montrer la correspondance entre les deux représentations, géométrique et matricielle, nous allons expliquer la construction de la matrice d'expériences du plan associé à la figure 4.

La matrice d'expériences (Tableau. III.1) définit les essais à réaliser. Le terme essai est l'équivalent de point expérimental lorsque l'on emploie la représentation en tableau des plans d'expériences. La matrice d'expériences comprend une première colonne qui identifie les essais. Les colonnes suivantes indiquent les coordonnées des points représentatifs des expériences prévues. Ce tableau peut être écrit en utilisant les unités physiques habituelles au lieu des unités centrées réduites. On parle alors de matrice de travail ou de feuille de travail.

Tableau.III. 1 : Matrice d'expérience.

N° essai	Facteur 1	Facteur 2
1 (A)	-1	-1
2 (B)	+1	-1
3 (C)	-1	+1
4 (D)	+1	+1

III.1.4 Les différents types de plans

Les plans d'expériences peuvent être classés en trois catégories. Les deux premières catégories de plans couvrent les facteurs indépendants. La troisième catégorie est réservée aux facteurs qui ne sont pas indépendants. Par définition, les facteurs indépendants sont des facteurs dont on peut choisir les niveaux comme on le désire. Les facteurs dépendants sont des facteurs dont les niveaux sont liés entre eux par une relation [25].

❖ Plans de criblage

Ces plans permettent de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Parmi ces plans, on distingue les plans fractionnaires et les plans factoriels complets qui sont aussi utilisés dans la modélisation.

❖ Plans de modélisation

Ils servent à obtenir une relation précise entre les variations des facteurs retenus et celle de la réponse. Les plans composites s'avèrent très pratiques pour maîtriser le nombre d'essais et une modélisation du second degré.

❖ Plans de mélanges

Ce sont des plans particuliers adaptés aux facteurs dépendants. Ils sont surtout utilisés pour étudier l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée

III.2 Construction des plans d'expériences

III.2.1 Plans factoriels complets à deux niveaux 2^k

Le but de ces plans est d'étudier le plus grand nombre de facteurs en effectuant le moins d'expériences possibles [20].

Les plans factoriels sont basés sur des critères d'orthogonalités c'est-à-dire que les niveaux de chaque paramètres (-1 et +1) sont combinés les uns avec les autres. Ainsi, pour k facteurs, on se retrouve avec un ensemble de 2^k valeurs possibles. Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur. Par exemple pour trois facteurs (x_1 , x_2 et x_3), le plan factoriel peut être représenté sous la forme d'un cube (Figure III.3) dont les coordonnées spatiales correspondent aux valeurs normalisées des différents facteurs ($x = x_1$; $y = x_2$; $z = x_3$). Ainsi, dans le cas d'un plan factoriel, les essais à réaliser ($N = 2^3$) correspondent aux sommets du cube ($\pm 1, \pm 1, \pm 1$)

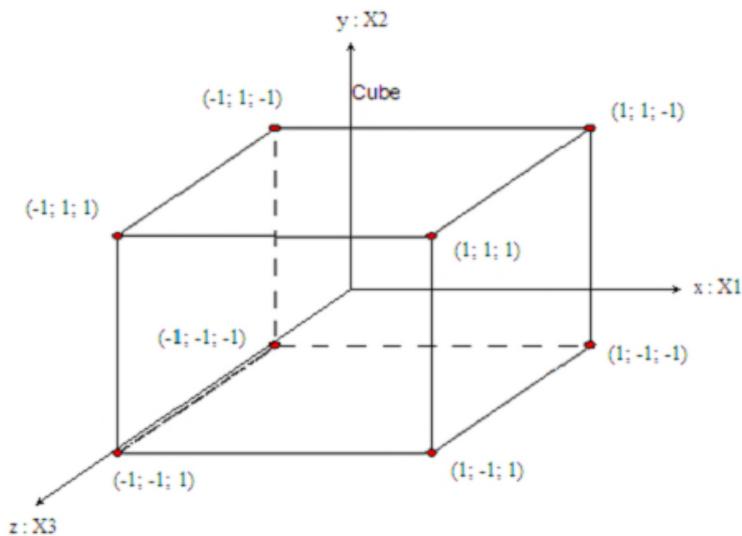


Figure .III 6 Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour $k=3$ [26].

III.2.2 Plan fractionnaire à deux niveaux 2^{k-p}

Les plans fractionnaires ont été conçus pour remédier à l'inflation rapide du nombre d'essais dans les plans complets. L'objectif des plans fractionnaires va consister à réduire le nombre d'expériences à réaliser par rapport au nombre maximum donné par le plan complet. Les plans fractionnaires utilisent les matrices des effets des plans complets. Leurs matrices des effets ont donc également toutes les qualités des matrices d'Hadamard.

Les plans fractionnaires nécessitent une phase de conception, plus longue car l'interprétation qui résultera des résultats dépend essentiellement du choix de p . Plus le nombre p augmente, plus la charge expérimentale va diminuer mais au détriment d'un risque de plus en plus grand sur la qualité des informations tirées du plan. Il faudra donc évaluer les risques avant

de démarrer l'expérimentation et les minimiser en construisant le plan fractionnaire adéquat. C'est le pari du plan fractionnaire.

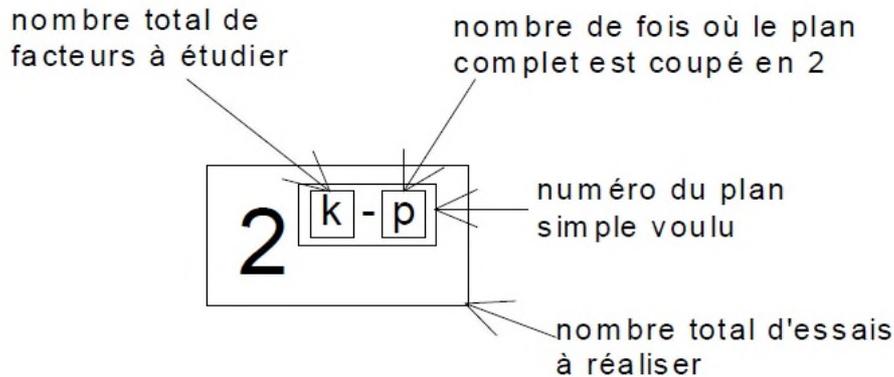


Figure III.7 Schématisation d'un plan fractionnaire

III.2.2.1 Générateur d'alias

Un plan fractionnaire à deux niveaux peut être défini à partir de son générateur d'alias. Celui-ci indique avec quelles interactions sont étudiés les facteurs supplémentaires, en quelque sorte le générateur d'alias permet de trouver les regroupements des effets dans toutes les colonnes de la matrice. Pour un plan fractionnaire 2^{k-p} , p générateurs d'alias indépendants peuvent être dénombrés. Soit par exemple un plan factoriel fractionnaire à deux niveaux 2^{4-1} , le plan complet de base permet d'étudier 4 facteurs. La notation suivante, équation (III.4) indique que le 4^{ième} facteur va être aliasé avec l'interaction quadruple 123. Comme hypothèse : effet d'interaction 123 est négligeable [23].

$$I = 1234 \Rightarrow 4 = 123 \quad (\text{III.4})$$

I : est générateur d'alias, il joue le rôle de l'élément neutre.

On définit également une « multiplication ». Le produit de la colonne 1 par la colonne 2 est une colonne dont les signes sont les produits ligne à ligne des signes de 1 par ceux de 2. Cette « multiplication » a les propriétés suivantes :

- Commutativité, $1.2=2.1$;
- associativité $1.(2.3)=(1.2).3$;
- élément neutre (colonne I), $1.I=I.1=1$;
- $1.1=I$, quel que soit 1.

Pour un facteur donné, pour savoir avec quels effets il est aliasé, il suffit de multiplier les deux membres du générateur d'alias par ce facteur et d'appliquer la propriété de la multiplication entre colonnes, ainsi on aura :

I=1234

Tableau III-2 Les effets alaisés.

1=234	2=134	3=124	4=123	12=34
13=24	14=23	23=14	24=13	34=12

Nous pouvons alors écrire la matrice des effets du plan 2^{4-1} (conformément au tableau III-3)

Tableau.III. 3 Matrice d'un plan fractionnaire 2^{4-1}

N°essai	1= 23	2= 134	3= 124	4= 123	12= 34	13= 24	14= 23	23= 14	24= 13	34= 12	I= 1234
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
4	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
5	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
6	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
7	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

III.2.2.1 Les contrastes

Appelons y_1, y_2, \dots, y_8 , les valeurs obtenues pour la réponse aux huit expériences du plan 2^{4-1} .

La quantité $h_1 = \frac{(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 + \dots + y_8)}{8}$ représentait dans un plan 2^3 l'effet du facteur 1. Ici, la colonne 1 rend compte à la fois des variations de 1 et de l'interaction 23

h_1 représente la somme algébrique des effets 1 et 23. On l'appelle contraste et l'on écrit :

$$h_1 = 1 + 23 = \frac{(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 + \dots + y_8)}{8} \tag{III - 5}$$

III.2.3 Plan central composite

Le plan central composite s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental car celui-ci est basé sur un plan factoriel (2^k) complété par un plan en « étoile » où chaque facteur varie un à un à une distance $\pm \alpha$ du centre (les autres facteurs sont au centre du domaine). Il permet ainsi à partir d'un plan factoriel d'évoluer progressivement vers un plan en surface de réponse [1]. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel $2^{k=2}$. Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile. Le nombre total d'essais N à réaliser est la somme de :

- n_f essais d'un plan factoriel complet ;
- $2k$ essais en étoile sur les axes à une distance α du centre du domaine ;
- n_0 essais au centre du domaine [27].

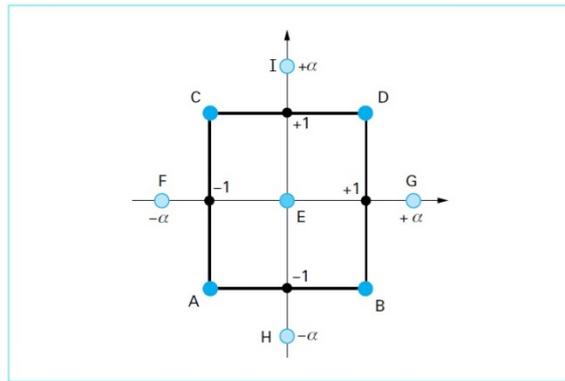


Figure .III 3 Plan composite pour l'étude de deux facteurs ($k = 2$) [28].

III.2.3.1 Propriétés des plans composites

a- Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique conduit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les d'interactions d'ordre deux [32,35]. Ainsi pour deux facteurs ($k = 2$), l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \varepsilon \quad (\text{III-6})$$

b- La matrice de calcul

Pour un plan composite à deux facteurs, 12 expériences sont nécessaires pour déterminer les valeurs des 6 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice des essais est la suivante [29,30] :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & - & - & + & + & + \\ 1 & + & - & - & + & + \\ 1 & - & + & - & + & + \\ 1 & + & + & + & + & + \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & - \alpha & 0 & 0 & + \alpha^2 & 0 \\ 1 & + \alpha & 0 & 0 & + \alpha^2 & 0 \\ 1 & 0 & - \alpha & 0 & 0 & + \alpha^2 \\ 1 & 0 & + \alpha & 0 & 0 & + \alpha^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$X^T X = \begin{bmatrix} 12 & 0 & 0 & 0 & 4 + 2\alpha^2 & 4 + 2\alpha^2 \\ 0 & 4 + 2\alpha^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 + 2\alpha^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 \\ 4 + 2\alpha^2 & 0 & 0 & 0 & 4 + 2\alpha^4 & 4 \\ 4 + 2\alpha^2 & 0 & 0 & 0 & 4 & 4 + 2\alpha^4 \end{bmatrix}$$

Comme la matrice [X] n'est pas orthogonale, la matrice $[X^T.X]^{-1}$ n'est plus diagonale. Les variances des coefficients du modèle sont obtenues en multipliant les éléments C_{jj} de la diagonale de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [29,30] :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2 \quad (III-7)$$

Le vecteur solution se calcule de la même manière que pour le plan factoriel à l'aide de l'équation suivante :

$$B = [X^T X]^{-1} [X]^T . Y \quad (III-8)$$

Les valeurs du paramètre α et du nombre n_0 de points au centre sont fonction du nombre k de facteurs, du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan.

c- Critères d'optimalité

Pour un type de modèle donné, on cherchera le placement « optimal » des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible [29- 31].

➤ **Critère d'isovariance par rotation**

Si l'on veut que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance α égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel. Dans la littérature anglo-saxonne [32], on parle de critère de rotatabilité : α est calculé en utilisant la relation suivante [33]:

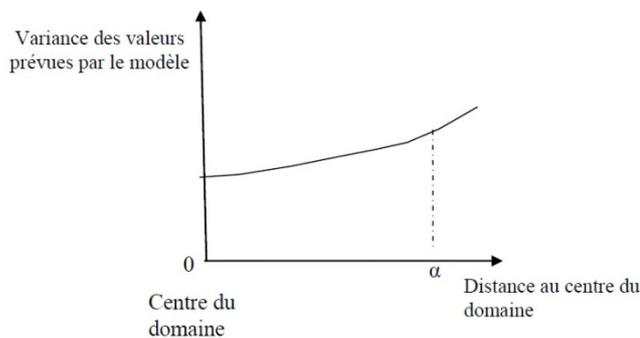


Figure .III 4 : Plan isovariant par rotation.

$$\alpha = n_f^{1/4} \text{ et } N \geq 1 \tag{III-9}$$

➤ **Critère de presque orthogonalité**

Rappelons que le critère d'orthogonalité est respecté si la matrice $[X^T . X]^{-1}$ est diagonale. Dans le cas des plans composites centrés, la sous matrice obtenue en éliminant la première ligne et la première colonne correspondante aux termes constants et aux termes carrés de la matrice $[X^T . X]^{-1}$ est diagonale si α choisi satisfait la condition suivante :

$$\alpha = \left(\frac{n_f (\sqrt{N} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \tag{III.10}$$

La matrice de dispersion correspondante $[X^T . X]^{-1}$ est presque orthogonale et donc le critère de presque orthogonalité est assuré.

➤ **Critère de précision uniforme**

Elle est obtenue quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse prédite sur tout le domaine. Le tableau (III.2) regroupe les valeurs de α et de n_0 en fonction des différents critères d'optimalité.

Tableau.III. 2 Valeurs de α et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite [29, 31]

k	2	3	4	5	5	6	6	
			(2)	(2 ⁵⁻¹)	(2 ⁶)	(2 ⁶⁻¹)		
n ₀	• Orthogonalité	8	12	12	17	10	24	15
	• Précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
	• Isovariance par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
α	1,410	1,680	2,000	2,380	2,000	2,830	2,380	
n _f	• Orthogonalité	16	26	36	59	36	100	59
	• Précision uniforme	13	20	31	52	32	91	53

III.3 Analyse statistique des résultats

Une série de tests statistiques sera menée pour juger de la qualité du modèle. Cette étude peut être décomposée en trois étapes :

- L'analyse globale du système ;
- l'étude des coefficients du modèle ;
- l'analyse des résidus.

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 (terme souvent abrégé par le terme anglais ANOVA : ANalysis Of VAriance) [4].

III.3.1 Analyse de la variance

L'analyse de la variance repose entièrement sur l'équation écrite sous forme matricielle [7] :

$$Y'Y = \hat{B}'X'Y + E'E = \hat{Y}'\hat{Y} + E'E \quad (\text{III} - 10)$$

telle que :

$Y'Y$: représente la somme des carrés totaux ($\sum y_i^2$) ; on la dénomme la SCRM : somme des carrés des réponses mesurées.

$\hat{B}'X'Y$ représente la somme des carrés due à la régression. Elle est dénommée la SCRC : somme des carrés des réponses calculées.

$E'E$ représente la somme des carrés des erreurs ($\sum e_i^2$), on la dénomme SCE.

\hat{Y} est le vecteur des réponses prédites par le modèle.

Plus la SCRC est proche de la SCRM, plus le modèle explique les réponses mesurées.

Les degrés de liberté correspondants sont :

N pour $Y'Y$ (N : nombre d'essais) ;

p pour $\hat{B}'X'Y$ (p nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression) ;

(N-p) pour $E'E$ [13].

III.3.2 Test de signification des coefficients

Le test de Student nous permet de vérifier la signification des coefficients de l'équation de régression, pour cela nous avons [8] :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad (\text{III} - 11)$$

Où t_j suit une loi normale.

b_j est le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression ; S_{b_j} est son écart quadratique moyen.

La variance de reproductibilité S_{rep}^2 est indispensable pour estimer la signification des coefficients.

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_0} (y_{0i} - \bar{y}_0)^2}{(N_0 - 1)} \quad (\text{III - 12})$$

y_{0i} Représente la réponse au centre du domaine et N_0 le nombre de points au centre du domaine.

\bar{y}_0 Est la moyenne des réponses mesurées au centre donnée par :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N_0} y_{0i}}{N_0} \quad (\text{III - 13})$$

Pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments C_{jj}

de la diagonale de la matrice de dispersion $(X^t X)^{-1}$ par la variance des mesures estimées par la variance de reproductibilité au centre du domaine :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} S_{rep}^2 \quad (\text{III - 14})$$

Si X est orthogonale :

$$C_{jj} = \frac{1}{N} \quad (\text{III - 15})$$

Si la valeur t_j de Student est plus grande que la valeur tabulée $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification α choisi et le nombre f de degrés de liberté, alors le coefficient b_j est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression [8].

Deux cas peuvent se présenter :

1. Si la matrice de corrélation $(X^t X)^{-1}$ est diagonale (X orthogonale), les coefficients de l'équation de régression ne sont pas corrélés entre eux ; leur signification peut être vérifiée séparément pour chacun d'eux par le test de Student. L'élimination d'un coefficient non significatif n'aura pas de conséquence sur les valeurs des autres coefficients.
2. Si $(X^t X)^{-1}$ n'est pas diagonale, les coefficients sont corrélés entre eux; il est impossible de tester séparément la signification de chaque coefficient. Le facteur correspondant à la plus petite valeur de t_j est exclu et le calcul continue.

L'incertitude absolue sur les coefficients b_j est donnée par la relation :

$$\Delta b_j = t \sqrt{S_{bj}^2} \quad (\text{III-16})$$

t est la valeur de Student au risque α et $f = (N_0 - 1)$ degrés de liberté (ddl).

III.3.3 Validité du modèle

Le test de Fisher nous permet de vérifier la validité du modèle, pour cela on calcule la valeur de F telle que :

$$F = \frac{S_{res}^2}{S_{rep}^2} \quad (\text{III-17})$$

S_{res}^2 est la variance résiduelle estimée par :

$$S_{res}^2 = \frac{E^t E}{N - p} \quad (\text{III-18})$$

Dans le cas où $F < F_{tabulé}$, le modèle n'est pas biaisé. La variance résiduelle peut être considérée comme une estimation de la variance expérimentale. L'erreur d'ajustement entre le modèle réel et le modèle postulé est négligeable devant l'erreur expérimentale.

Dans le cas contraire, le modèle testé a un biais, ainsi il faudrait chercher un autre modèle.

III.3.4 Test de signification globale de la régression

Pour un modèle sans biais, on calcule F de Fisher par la formule suivante :

$$F = \frac{\hat{Y}^t \hat{Y}}{E^t E} \times \frac{N - p}{p} \quad (\text{III-19})$$

Si $F > F_{tabulé}$ cela veut dire que la part des variances des réponses expliquées par la régression est significativement plus grande que celle due aux variations aléatoires. Dans ce cas, on dira que la régression est globalement significative

III.3.5 Coefficient de détermination

Cela consiste en la définition du pourcentage de variation totale expliquée par le modèle au moyen du coefficient de détermination R^2 , prenant des valeurs dans l'intervalle $[0, 1]$:

$$R^2 = \frac{\hat{Y}'\hat{Y} - \bar{Y}'\bar{Y}}{Y'Y - \bar{Y}'\bar{Y}} \quad (\text{III - 19})$$

\bar{Y} est la moyenne des réponses mesurées.

$(Y'Y - \bar{Y}'\bar{Y})$ est la somme des réponses mesurées corrigées de la moyenne notée :

SCRM_m

Quand $R^2=1$, les estimations \hat{y}_i du vecteur \hat{Y} coïncident avec les mesures alors que pour $R^2=0$ les données ne sont pas du tout alignées. Le coefficient de détermination indique donc le degré d'alignement des données sur le modèle de régression [1].

Cependant, en présence de plusieurs variables explicatives, ce qui est souvent le cas pour les régressions multiples, le coefficient de détermination augmente naturellement et ne permet pas de comparer significativement différents modèles. Il est donc usuel d'introduire et d'utiliser le critère du R^2 ajusté, $R^2_{\text{ajusté}}$ (appelé aussi coefficient de corrélation corrigé) qui est maximal quand l'estimateur des erreurs s^2 est minimal [7].

$$s^2 = \frac{SCE}{N - p} \quad (\text{III - 20})$$

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{s^2}{V(SCRM_m)} \quad (\text{III - 21})$$

$V(SCRM_m)$ est la variance des écarts à la moyenne telle que :

$$V(SCRM_m) = \frac{SCRM_m}{N - 1} \quad (\text{III - 22})$$

III.4 Optimisation

III.4.1 Définition

L'optimisation d'un processus quelconque consiste à trouver l'optimum d'une fonction donnée, qui correspond aux conditions optimales de conduite de ce processus. Pour évaluer l'optimum, il faut avant toute chose choisir le critère d'optimisation[8].

III.4.2 Tracé des iso réponses

Dans l'espace de variables x_1, x_2, \dots, x_k avec Y en cote, la relation $Y=f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ est représentée par une « surface » appelée surface de réponse. On définit les lignes isoréponses comme les courbes de niveau de la surface de réponse.

Une iso réponse est l'ensemble de points tels que $Y=f(x_1, x_2, \dots, x_k) = \text{cte}$.

Pour $k=2$, les isoréponses dans le plan X_1, X_2 sont :

- Des droites parallèles si le modèle est du premier degré ;
- des portions de parabole, d'ellipse ou d'hyperbole si le modèle est du deuxième degré.

Pour $k>2$, nous nous ramenons à la situation précédente, en donnant des valeurs fixées à toutes les variables (variables de coupe) sauf deux. Pratiquement, nous choisissons pour variables de coupe les variables les moins influentes [25].

Nous nous proposons d'aborder dans ce chapitre les différents aspects pratiques de notre étude à savoir, les méthodes employées pour la préparation et la caractérisation des matériaux utilisés. On décrira ensuite le mode de préparation des solutions et la procédure de mise en contact de l'adsorbant avec la solution de colorant ainsi que les techniques de mesure et d'analyse.

IV.1 Origine de l'argile utilisée

L'adsorbant utilisé est un matériau argileux naturel acidifié avec H_2SO_4 de type bentonite (sans prétraitement physique ou chimique préalable).

IV.1.1 Caractérisation physique des argiles

Les caractéristiques physiques (la masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total, la porosité et le taux d'humidité) de l'argile, ont été déterminées en utilisant les protocoles expérimentaux suivants :

IV.1.1.1 Masse volumique réelle

Un échantillon est placé dans une étuve à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures afin de le débarrasser de toute son humidité. Une petite quantité de masse connue est mise dans un pycnomètre taré qu'on remplit de méthanol.

La connaissance du volume du pycnomètre, de la masse du matériau utilisé et de la masse volumique du méthanol (ρ_m), permet de calculer la masse volumique réelle du matériau ($\rho_{réelle}$)

Soit :

m_1 : masse du matériau (g).

m_2 : masse de méthanol (g).

m_t : masse totale (matériau + méthanol).

V_t : volume total du pycnomètre.

ρ_m : masse volumique du méthanol.

V_m : volume du méthanol utilisé.

V_R : volume réel du matériau

$$\rho_{réelle} = \frac{m_1}{V_R} \quad (IV.1)$$

$$V_R = V_t - V_m \quad (IV.2)$$

$$V_m = \frac{m_2}{\rho_m} \quad (IV.3)$$

IV.1.1.2 Masse volumique apparente

La méthode utilisée consiste à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée une quantité du matériau correspondant à un volume apparent quelconque. Pour éviter l'adhésion du matériau sur les parois de l'éprouvette, il est nécessaire de secouer l'ensemble afin d'obtenir un bon tassement de celle-ci. La connaissance de la masse de l'échantillon m_1 et du volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) du matériau.

$$\rho_{app} = \frac{m_1}{V_{app}} \quad (IV.4)$$

IV.1.1.2 Volume poreux total

Le volume poreux total (V.P.T) s'exprime par :

$$V.P.T = \left(\frac{1}{\rho_{app}} \right) - \left(\frac{1}{\rho_{réelle}} \right) \quad (IV.5)$$

$\rho_{réelle}$: masse volumique réelle

IV.1.1.3 Porosité

La porosité du matériau est calculée à partir des masses volumiques apparente et réelle comme suit :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \quad (IV.6)$$

IV.1.1.4 Détermination de la surface spécifique BET

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température.

Le calcul de la surface spécifique se fait par exploitation de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement. La quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète permet de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. En pratique, l'équation de BET est utilisée sous la forme suivante:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (IV.7)$$

Avec :

V_{ads} : Volume d'azote adsorbée par gramme de solide sous la pression P , pris dans les conditions normales ($P = 101325 \text{ Pa}$ et $T = 273.15 \text{ K}$) ;

P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant ;

C : constante caractéristique du système gaz-solide.

La représentation graphique de $[p / V_{ads}(p_0 - p)]$ en fonction de p / p_0 conduit à une droite pour des valeurs de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume de la monocouche (V_m) et la constante C caractéristique du système adsorbant-adsorbat étudié. La surface spécifique S_{BET} est obtenue en utilisant la formule suivante :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m N}{V_M} \quad (IV.8)$$

Avec :

σ : surface occupée par une molécule de vapeur (0.162 nm^2 dans le cas de l'azote) ;

N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

V_M : volume molaire (22.4 L/mole dans les conditions normales température et de pression : CNTP).

IV.2 Colorant utilisé

Le colorant d'étude est le bleu de méthylène dont les caractéristiques principales sont regroupées dans le Tableau. IV. 1.

Tableau. IV. 1 Principales caractéristiques du Bleu de méthylène

Colorant	Formule brute	Masse moléculaire (g/mol)	Longueur d'onde (nm)
Bleu de méthylène (BM)	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	355.5	613

IV.3 Adsorbant utilisé

L'argile utilisée est une argile de type bentonite local dont les caractéristiques sont regroupées dans les tableaux IV.2 et IV.3

Tableau. IV. 2 Propriétés de l'argile étudiée [35].

Propriété	Valeurs
taux d'humidité, %	5.9
pH	3.1
densité apparente, kg/m^3	520
Surface (BET), m^2/g	185
Perte au feu, %	7

Tableau. IV. 3 Composition minéralogique de l'argile

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
74,2%	13,2%	3,1%	1,1%	1,1%	0,5%	0,4%

IV.3 Protocole expérimental

IV.3.1 Matériel et réactifs

a- Matériel utilisés

- pH-mètre : Le pH de l'eau distillée a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque JENWA muni d'une électrode en verre.
- Balance : Les pesés ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC de précision $\pm 0,0001$ g.
- Centrifugeuse : La séparation du mélange (colorant, argile) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH.
- Conductimètre : La conductivité de l'eau distillée a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque INOLAB.
- Plaque chauffante : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été faits par des plaques chauffantes à agitation de marque Heidolph.

b- Produits chimiques

- Acide chlorhydrique (HCl), pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire égale à 36.5g/mol, de marque (SIGMA-ALDRICH).
- Soude (NaOH), pureté 97% %, et de masse molaire égale à 40g/mol, de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).
- Bleu de méthylène, $C_{16}H_{18}N_3S$, solubilité 1% dans l'eau, (BIOCHEM Chemopharma).

IV.3.2 Méthodes de dosage

• Spectrophotomètre UV-VIS :

Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre à mono faisceau de marque UV min-1240 SHIMADZU. Il permet de doser les molécules présentes en solution qui sont capable d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 400nm-800nm [66]. L'absorbance (A) de la solution a été calculée à partir de la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon cl = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (IV.9)$$

ε : Coefficient d'absorbance ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique et la température ;

I_0 : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

IV.3.3 Procédure expérimentale

Les expériences d'adsorption ont été effectuées à différentes valeurs initiales du pH, de la température, de la concentration en colorant, de la vitesse d'agitation et de la masse d'adsorbant.

Les expériences de l'adsorption ont été exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un erlenmeyer contenant un volume de 100 mL de solution du colorant bleu de méthylène à concentration voulue sous une agitation de 250rpm. Les prélèvements ont été effectués toutes les 5 mn dans les premiers temps puis 10mn, et vers la fin toutes les 15mn. La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 5000 rpm pendant 5 mn. L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée en utilisant un spectromètre (UV-Vis) à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ($\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$).

Le dispositif expérimental (Figure IV.1) comporte essentiellement :

1. Couvercle
2. Erlenmeyer
3. Solution du colorant
4. Barreau magnétique
5. Agitateur magnétique chauffant
6. Bouton de réglage de la température du chauffage
7. Bouton de réglage de la vitesse d'agitation
8. Alimentation électrique
9. Thermomètre
10. Electrode pH

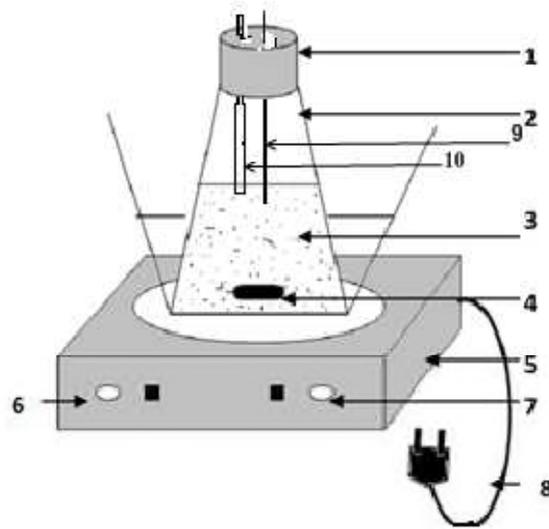


Figure. IV. 1 Dispositif expérimental

- **Calcul de la quantité adsorbée (q_t)**

La quantité du colorant adsorbée est calculée à partir de l'équation suivante :

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} \times v \cdot 10^{-3} \quad (\text{IV.10})$$

C_0 : Concentration initial du colorant (mg/l) ;

C_t : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (ml).

V.1 Modélisation

V.1.1 Choix des facteurs

Pour construire le modèle mathématique permettant de modéliser par la méthodologie des plans d'expériences pour le procédé d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile, nous avons choisi quatre paramètres ayant une influence sur le processus à savoir :

- La température : T
- La concentration en bleu de méthylène : BM
- La masse de l'argile : M
- Le pH de la solution : pH

D'autre part nous avons fixé :

- La durée de l'expérience à 100min.
- Le volume de la solution à traiter à 100ml.
- La vitesse d'agitation à 250tr/min

V.1.1.1 Plan d'expérimentation

Les niveaux des facteurs et leurs correspondances en variable centrée réduite ainsi que l'ensemble des expériences à réaliser sont données respectivement dans les tableaux V.1 et V.2

Tableau. V. 1 Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux

Variables réelles	Notation	Variables centrées réduites	Niveau bas	Point central	Niveau haut
T (°C)	Z ₁	x ₁	30	40	50
[BM] (mg/l)	Z ₂	x ₂	117.5	177.5	237.5
M (g)	Z ₃	x ₃	0.0325	0.055	0.0775
pH	Z ₄	x ₄	3.75	5.75	8.75

Les réponses choisies à modéliser sont :

- k_f qui est le coefficient de transfert de matière externe donné par :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_f S_A t \quad (V.1)$$

Avec :

C_t : Concentration en BM dans la solution l'instant t (mg/L)

C_0 : Concentration initiale en BM dans la solution (mg/L).

S_A : Le rapport entre la surface externe de l'adsorbant et le volume de la solution (cm^{-1}).

t : Le temps (s)

On a estimé la valeur de k_f (cm s^{-1}) pour chacun des essais à partir de la tangente à l'origine des courbes C_t/C_0 en fonction du temps

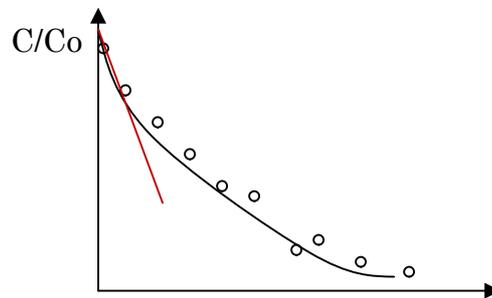


Figure. V. 1 Courbe de la diffusion externe

- La quantité q_e de BM adsorbée à l'équilibre par le procédé d'adsorption donné par la relation :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{V. 2})$$

Où

m : la masse de l'adsorbant (g).

V : le volume utilisé (ml).

C_0 : la concentration en BM à $t=0$ (mg/L).

C_e : la concentration en BM à $t=100$ min (mg/L).

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

- Le coefficient de diffusion interne D_e ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) défini par :

$$F = \frac{q}{q_e} = \frac{6}{R_a} \sqrt{\frac{D_e t}{\pi}} \quad (\text{V. 3})$$

q : la quantité de BM adsorbée à l'instant t (mg/g).

q_e : la quantité de BM adsorbée à l'équilibre (mg/g).

t : le temps (s)

R_a : rayon de la particule d'adsorbant (cm).

En se basant sur la relation (V.3), et à partir du tracé de la fraction adsorbée (F) en fonction $t^{0.5}$, on peut déduire la pente et par conséquent la valeur de D_e :

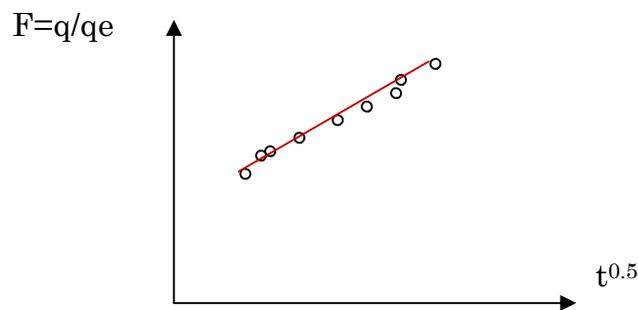


Figure. V. 2 Courbe de Webers et Morris

V.1.1.2 Choix du plan expérimental

Le plan choisi est un plan fractionnaire à deux niveaux 2^{4-1} dont les valeurs du 4^{ième} facteur sont confondues (aliasées) avec celle de l'interaction triple tel que :

$x_4 = x_1 x_2 x_3$ (Voir la structure des aliases en annexe 3).

Les variables centrées réduites x_1, x_2, x_3, x_4 sont déterminées en appliquant l'équation III.3 (voir chapitre III).

Les essais du plan sont répétés deux fois ($m=2$)

Tableau. V. 2 Matrice des expériences obtenues (répétitions incluses)

	Essai	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	kf	De	qe
Essais du plan	1	-1	-1	-1	-1	0,051827	0,286198	212,15
	2	1	-1	-1	1	0,150968	0,089948	253,13
	3	-1	1	-1	1	0,076013	0,139010	346,64
	4	1	1	-1	-1	0,063321	0,114479	333,60
	5	-1	-1	1	1	0,122685	0,098125	146,89
	6	1	-1	1	-1	0,100478	0,114479	145,78
	7	-1	1	1	-1	0,066089	0,220781	247,88
	8	1	1	1	1	0,067774	0,106302	227,87
	9	-1	-1	-1	-1	0,087295	0,297646	258,79
	10	1	-1	-1	1	0,153718	0,106302	252,13
	11	-1	1	-1	1	0,076013	0,163542	340,28
	12	1	1	-1	-1	0,065859	0,057240	324,70
	13	-1	-1	1	1	0,113341	0,122656	146,57
	14	1	-1	1	-1	0,103554	0,106302	145,73
	15	-1	1	1	-1	0,064226	0,245312	247,92
	16	1	1	1	1	0,0739247	0,114479	242,03
Essais au centre	17	0	0	0	0	0,090917	0,155365	256,46
	18	0	0	0	0	0,087375	0,188073	244,02
	19	0	0	0	0	0,094542	0,139010	255,98
	20	0	0	0	0	0,0090625	0,171719	227,75
	21	0	0	0	0	0,0092625	0,147187	244,50
	22	0	0	0	0	0,008675	0,147187	244,50
	23	0	0	0	0	0,092750	0,163542	243,54
	24	0	0	0	0	0,0094375	0,171719	244,50

Les résultats des essais ainsi que les effets aliasés sont présentés dans le tableau V-3.

Tableau. V. 3 Matrice des essais du plan 2^{4-1} en coordonnées centrées réduites et résultats obtenus (sans répétition).

N°essai	1= 23	2= 134	3= 124	4= 123	12= 34	13= 24	14= 23	23= 14	24= 13	34= 12	I= 1234	k_f	D_e	q_e
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,051827	0,286198	212,15
2	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	0,150968	0,089948	253,13
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	0,076013	0,139010	346,64
4	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	0,063321	0,114479	333,60
5	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	0,122685	0,098125	146,89
6	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	0,100478	0,114479	145,78
7	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	0,066089	0,220781	247,88
8	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,067774	0,106302	227,87
9	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,087295	0,297646	258,79
10	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	0,153718	0,106302	252,13
11	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	0,076013	0,163542	340,28
12	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	0,065859	0,057240	324,70
13	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	0,113341	0,122656	146,57
14	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	0,103554	0,106302	145,73
15	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	0,064226	0,245312	247,92
16	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,0739247	0,114479	242,03

Le modèle mathématique associé au plan 2^{4-1} s'écrit pour réponse i par :

$$\hat{Y}_i = b_{0i} + b_{1i}x_1 + b_{2i}x_2 + b_{3i}x_3 + b_{4i}x_4 + b_{12i}x_1x_2 + b_{13i}x_1x_3 + b_{14i}x_1x_4 + b_{23i}x_2x_3 + b_{24i}x_2x_4 + b_{34i}x_3x_4. \quad (V.4)$$

b_{0i} : la valeur moyenne de la réponse i;

b_1, b_2, b_3, b_4 : les effets linéaires pour la réponse i;

b_{12}, b_{13}, b_{23} : les effets d'interactions doubles ;

V.1.1.2.1 Calcul des coefficients du modèle

Les valeurs des différents coefficients sont estimées par la relation (III.10) donnée au chapitre III.

Nous avons effectué tous les calculs ainsi que le tracé des courbes par le logiciel Minitab16.

Tableau. V. 4 Valeurs des coefficients pour les trois modèles.

b_j	k_f	D_e	q_e
b_0	0.08982	0.14893	242.01
b_1	0.00763	-0.04773	-1.38
b_2	-0.02067	-0.00378	46.86
b_3	-0.00081	-0.00787	-48.17
b_4	0.01449	-0.03138	2.44
b_{12}	-0.00906	0.00072	-5.43
b_{13}	-0.01021	0.01707	-2.10
b_{14}	-0.00034	0.03447	0.73
b_{23}	-0.00034	0.03447	0.73
b_{24}	0.01021	0.01707	-2.10
b_{34}	-0.00906	0.00072	-5.43

V.1.1.2.2 Analyse statistique

V.1.1.2.2.1 Signification des coefficients

Pour le niveau de signification choisi $\alpha=0.05$ et le nombre de degré de liberté ($f=N_0+ N_f(m-1)=15$), la valeur $t_{\alpha}(15)$ donnée sur la table de Student relative à un test bilatéral (voir annexe 3) est $t_{0,05}(f=15)= 2.1315$.

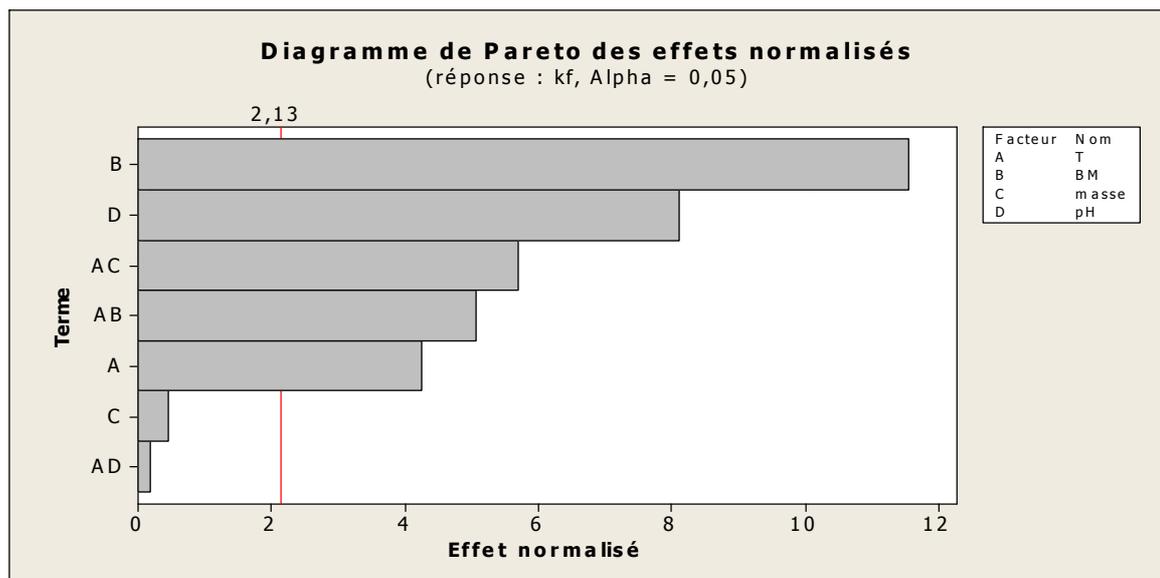
➤ **Pour le coefficient k_f**

D'après les résultats représentés dans le tableau. V.5 tous les coefficients ont une influence significative sur la réponse comme le prouvent les valeurs de la p-value ($p < 0.05$) à l'exception de la masse (M) et de l'interaction T-pH. Ils sont ainsi éliminés de l'équation du modèle.

Sur le graphique de pareto, seules les barres correspondant aux effets C et AD sont au dessous de la ligne verticale (voir figure V.3)

Tableau. V. 5 Effets et coefficients estimés pour k_f (unités codées)

Terme	effet	Coeff	CoefErt	T	P	T _{tabulé}
Constante		0.08982	0.001786	50.29	0.000	2.1315
T	0.01526	0.00763	0.001786	4.27	0.001	2.1315
BM	-0.04133	-0.02067	0.001786	-11.57	0.000	2.1315
M	-0.00162	-0.00081	0.001786	-0.45	0.657	2.1315
pH	0.2897	0.01449	0.001786	8.11	0.000	2.1315
T*BM	-0.01813	-0.00906	0.001786	-5.08	0.000	2.1315
T*M	-0.02042	-0.01021	0.001786	-5.72	0.000	2.1315
T*pH	-0.00068	-0.00034	0.001786	-0.19	0.851	2.1315
Pt ctr		0.00143	0.003093	0.46	0.651	2.1315

Figure. V. 3 Diagramme de pareto des effets normalisés (pour k_f)

➤ **Pour le coefficient D_e**

D'après les résultats représentés dans le tableau. V.6 tous les coefficients ont une influence significative sur la réponse comme le prouvent les valeurs de la p-value ($p < 0.05$) à l'exception de la masse (M), de l'interaction T-BM et la concentration BM. Ils sont considérés comme non significatifs et sont éliminés par la suite de l'équation du modèle.

Sur le graphique de pareto, seules les barres correspondant aux effets C et AB et B sont au dessous de la ligne verticale.

Tableau. V. 6 Effets et coefficients estimés pour De (unités codées)

Terme	effet	coeff	CoefErt	T	P	T _{tabulé}
Constante		0.14893	0.004412	33.76	0.000	2.1315
T	0.09547	-0.04773	0.004412	-10.82	0.000	2.1315
BM	-0.00756	-0.00378	0.004412	-0.86	0.405	2.1315
M	-0.01574	-0.00787	0.004412	-1.78	0.095	2.1315
pH	-0.06276	-0.03138	0.004412	-7.11	0.000	2.1315
T*BM	0.00143	0.00072	0.004412	0.16	0.873	2.1315
T*M	0.03414	0.01707	0.004412	3.87	0.002	2.1315
T*pH	0.06889	0.03445	0.004412	7.81	0.000	2.1315
Pt ctr		0.01155	0.007641	1.51	0.151	2.1315

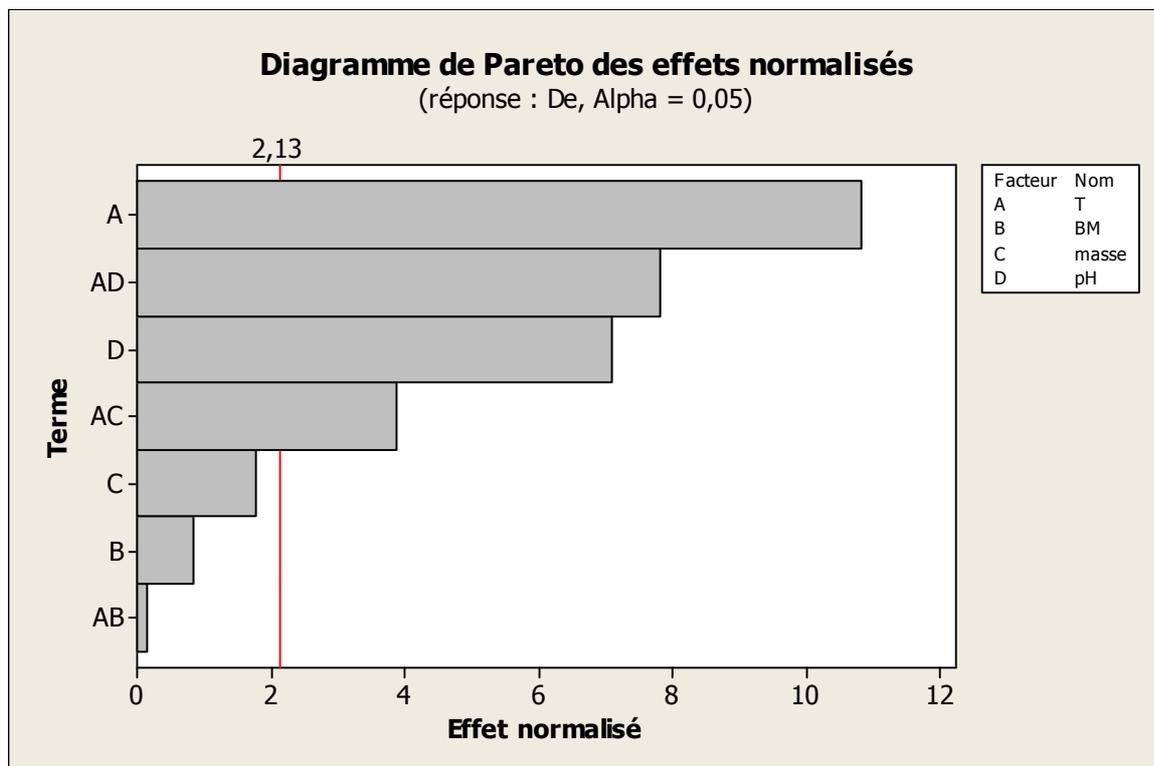


Figure.V. 4 Diagramme de pareto des effets normalisés (pour D_e)

➤ Pour la quantité q_e

Sur le tableau. V.7 correspondant à la réponse q_e , tous les coefficients sont non significatifs à l'exception de la masse (M) et de la concentration en BM. Sur le graphique de Pareto, seules les barres de ces deux effets dépassent la ligne verticale (figure V.5)

Tableau. V. 7 Effets et coefficients estimés pour q_e (unités codées)

Terme	effet	coeff	CoefErt	T	P
Constante	.	242.01	2.740	88.33	0.000
T	-2.77	-1.38	2.740	-0.51	0.621
BM	93.72	46.86	2.740	17.10	0.000
M	-96.34	-48.17	2.740	-17.58	0.000
pH	4.87	2.44	2.740	0.89	0.388
T*BM	-10.86	-5.43	2.740	-1.98	0.066
T*M	-4.19	-2.10	2.740	-0.77	0.456
T*pH	1.46	0.73	2.740	0.27	0.793
Pt ctr		3.15	4.745	0.66	0.517

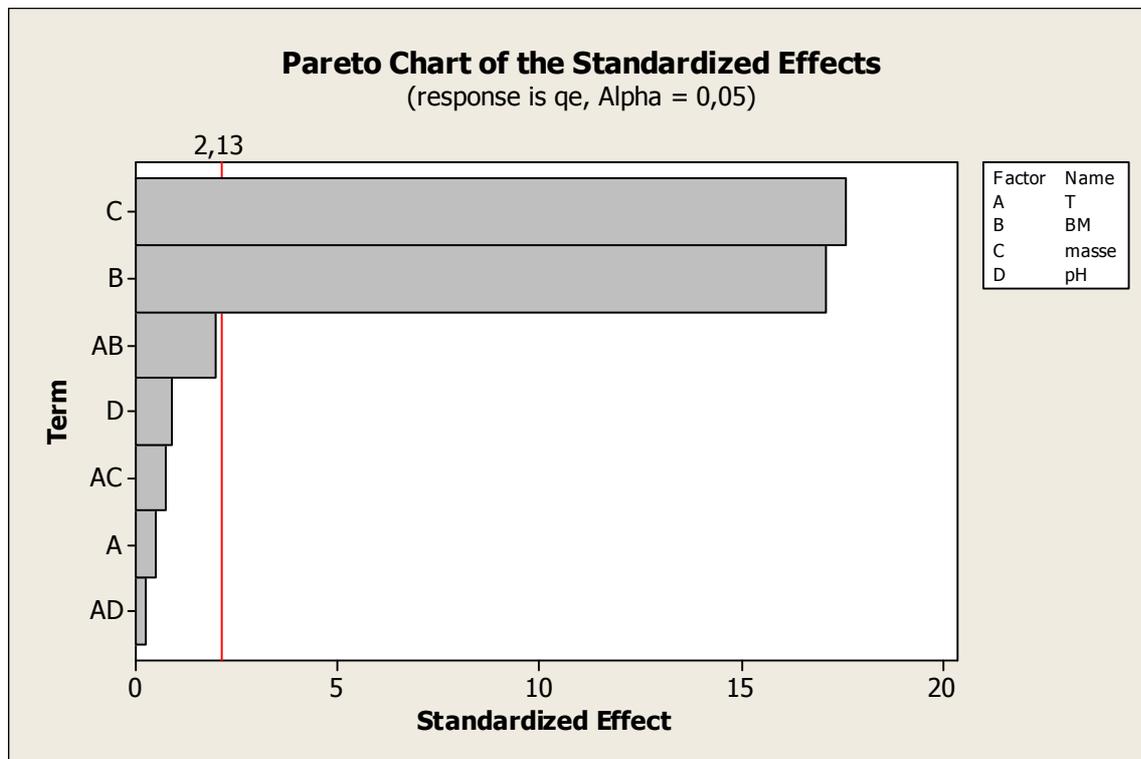


Figure. V. 5 Diagramme de pareto des effets normalisés

V.1.1.2.2.1 Equations de régression des modèles

Sous réserve de validité, les modèles linéaires s'écriront comme suit :

$$\hat{y}_{kf} = 0.08982 + 0.00763x_1 - 0.02067x_2 + 0.01449x_4 - 0.00906x_1x_2 - 0.01021x_1x_3 + 0.01021x_2x_4 - 0.00906x_3x_4 \quad (\text{V.5})$$

$$\hat{y}_{De} = 0.14893 - 0.04773x_1 - 0.03138x_4 + 0.01707x_1x_3 + 0.03447x_1x_4 \quad (\text{V.6})$$

$$\hat{y}_{qe} = 242.01 + 46.86x_2 - 48.17x_3 \quad (\text{V.7})$$

V.1.1.2.2.4 Validation des équations des modèles

a. Signification globale de la régression

On peut vérifier l'existence de biais à l'aide du test de Fisher – Snedecor en comparant la variance résiduelle à la variance de l'erreur pure ou de reproductibilité.

➤ Pour le coefficient k_f

Dans le tableau V.8, on remarque que pour tous les coefficients significatifs, les valeurs de Fisher calculées sont supérieures à celle tabulée ($(F_{0.05}(4,16) = 3)$) et que toutes leurs valeurs de la P-value sont nulles.

Les valeurs des coefficients de corrélations sont :

$$R^2 = 94.85\% \quad R^2_{\text{ajusté}} = 92.59\%$$

Tableau. V.8 Analyse de la variance pour k_f (unités codées)

Source	DL	SomCarséq	SomCar ajust	CM ajust	F	P	F _{Tabulé}
Effets principaux	4	0,0111333	0,0111333	0,00278332	58.03	0.000	3
T	1	0,0009319	0,0009319	0,00093189	19.43	0.000	4.4
BM	1	0,0068330	0,0068330	0,00683302	142.47	0.000	4.4
pH	1	0,0033579	0,0033579	0,00335789	70.01	0.000	4.4
2 interaction nombre de facteurs	3	0,0029819	0,0029819	0,00149094	31.09	0.000	3.2
T*BM	1	0,0013146	0,0013146	0,00131463	27.41	0.000	4.4
T*masse	1	0,0016673	0,0016673	0,00166726	34.76	0.000	4.4
Courbure	1	0,0000109	0,0000109	0,00001086	0.23	0.641	4.4
Erreur résiduelle	16	0,0007674	0,0007674	0,00004796			
Lack of fit	1	0,0000019	0,0000019	0,00000185	0.04	0.851	
Erreur pures	15	0,0007655	0,0007655	0,00005104			
8	23	0,0148934					

➤ **Pour le coefficient De**

La valeur de Fischer tabulée $F_{0,05}(3,17) = 3.2$. Dans le tableau. V.9, pour tous les coefficients significatifs la valeur de Fischer calculée est supérieure à celle tabulée, et la P-value des différents coefficients est négligeable (p value < 0.05).

Les coefficients de corrélation sont ainsi : $R^2 = 94.05\%$

$R^2_{ajusté} = 91.95\%$

Tableau. V. 9 Analyse de la variance pour D_c (unités codées)

Source	DL	SomCarséq	SomCar ajust	CM ajust	F	p	F _{Tabulé}
Effets principaux	3	0,0532021	0,0532021	0,0177340	61,43	0,000	3.2
T	1	0,0364561	0,0364561	0,0364561	126,28	0,000	4.4
pH	1	0,0157548	0,0157548	0,0157548	54,57	0,000	4.4
2 interaction nombre de facteurs	2	0,0236464	0,0236464	0,0118232	40,95	0,000	3.5
T*M	1	0,0046620	0,0046620	0,0046620	16,15	0,001	4.4
T*PH	1	0,0189844	0,0189844	0,0189844	65,76	0,000	4.4
Courbure	1	0,0007115	0,0007115	0,0007115	2,46	0,135	4.4
Erreur résiduelle	17	0,0049079	0,0049079	0,0002887			
Lack of fit	2	0,0002370	0,0002370	0,0001185	0,38	0,690	
Erreur pures	15	0,0046708	0,0046708	0,0003114			
Total	23	0,0824678					

➤ **Pour la quantité q_e**

Dans ce cas aussi toutes les valeurs de F calculée sont supérieures à celle tabulée, et les valeurs de la p- value sont négligeables (tableau V.10).

$$R^2=96.69\% \quad R^2_{\text{ajusté}}=96.19\%$$

Pour les trois modèles la valeur P-value de la courbure est supérieure à 0.05

En conclusion, la régression pour chacun des trois modèles ainsi postulés est significative.

Tableau. V. 10 Analyse de la variance pour q_e (unités codées)

Source	DL	SomCarséq	SomCar ajust	CM ajust	F	P	F _{Tabulé}
Effets principaux	2	72261.3	72261.3	36130,6	291,63	0.000	3.4
BM	1	35132.8	35132.8	35132,8	283,58	0.000	4.3
M	1	37128.5	37128.5	37128.5	299,68	0.000	4.3
Courbure	1	52.9	52.9	52.9	0.43	0.521	4.3
Erreur résiduelle	20	2477,8	2477,8	123.9		0,521	
Lack of fit		8,6	8,6	8,6	0,07		
Erreur pures	15	2469,3	2469,3	130.1		0,800	
Total	23						

b- Recherche du biais

Pour les trois modèles $F_{calculée} < F_{tabulée}$, on peut ainsi conclure que les trois modèles ainsi postulés ne présentent pas de biais.

Tableau. V. 11 Recherche du biais pour les trois modèles.

Les coefficients	Les degrés de liberté		F _{tabulée}	F _{calculée}
	f_1	f_2		
k_f	1	15	4.5	0.04
De	2	15	3.6	0.38
q_e	1	19	4.3	0.07

c-Analyse des résidus

Pour la majorité des modèles postulés, la somme des résidus est négligeable voir nulle. On peut donc ainsi conclure que nos modèles sont représentatifs et peuvent être exploités pour l'optimisation.

Tableau.V. 12 Calculs des résidus

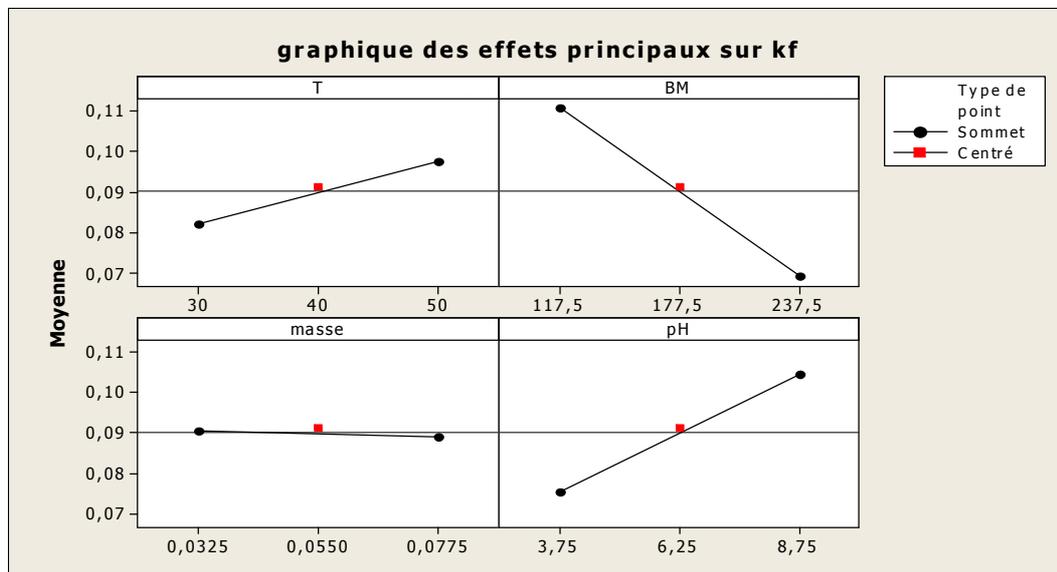
Essai	kf	\hat{Y}_{kf}	residus	Deff	\hat{Y}_{De}	residus	qe	\hat{Y}_{qe}	residus
1	0,051827	0,069901	-3,48R	0,286198	0,287424	-0,09	212,150	243,318	-3,11
2	0,150968	0,152683	-0,33	0,089948	0,095059	-0,38	253,130	243,318	0,98
3	0,076013	0,075673	0,07	0,139010	0,155773	-1,25	346,640	337,037	0,96
4	0,063321	0,064250	-0,18	0,114479	0,088926	1,90	333,600	337,037	-0,34
5	0,122685	0,117673	0,96	0,098125	0,105893	-0,58	146,890	146,974	-0,01
6	0,100478	0,101676	-0,23	0,114479	0,107324	0,53	145,780	146,974	-0,12
7	0,066089	0,065497	0,11	0,220781	0,237544	-1,25	247,880	240,693	0,72
8	0,067774	0,071190	-0,66	0,106302	0,113457	-0,53	227,870	240,693	-1,28
9	0,087295	0,069901	3,35R	0,297646	0,287424	0,76	258,790	243,318	1,54
10	0,153718	0,152683	0,20	0,106302	0,095059	0,84	252,130	243,318	0,88
11	0,076013	0,075673	0,07	0,163542	0,155773	0,58	340,280	337,037	0,32
12	0,065859	0,075673	0,31	0,057240	0,088926	-2,36	324,700	337,037	-1,23
13	0,113341	0,075673	-0,83	0,122656	0,105893	125	146,570	146,974	-0,04
14	0,103554	0,117673	0,36	0,106302	0,107324	-0,08	145,730	146,974	-0,12
15	0,064226	0,101676	-0,24	0,245312	0,237544	0,58	247,920	240,693	0,72
16	0,0739247	0,065497	0,53	0,114479	0,113457	0,08	242,030	240,693	0,13
17	0,090917	0,071190	-0,05	0,155365	0,160475	-0,32	256,460	245,156	1,09
18	0,087375	0,091245	-0,60	0,188073	0,160475	1,74	244,020	245,156	-0,11
19	0,094542	0,091245	0,51	0,139010	0,160475	-1,35	255,980	245,156	1,04
20	0,0090625	0,091245	-0,10	0,171719	0,160475	0,71	227,750	245,156	-1,67
21	0,0092625	0,091245	0,21	0,147187	0,160475	-0,84	244,500	245,156	-0,06
22	0,008675	0,091245	-0,69	0,147187	0,160475	-0,84	244,500	245,156	-0,06
23	0,092750	0,091245	0,23	0,163542	0,160475	0,19	243,540	245,156	-0,16
24	0,0094375	0,091245	0,48	0,171719	0,160475	0,71	244,500	245,156	-0,06

V.2 Optimisation

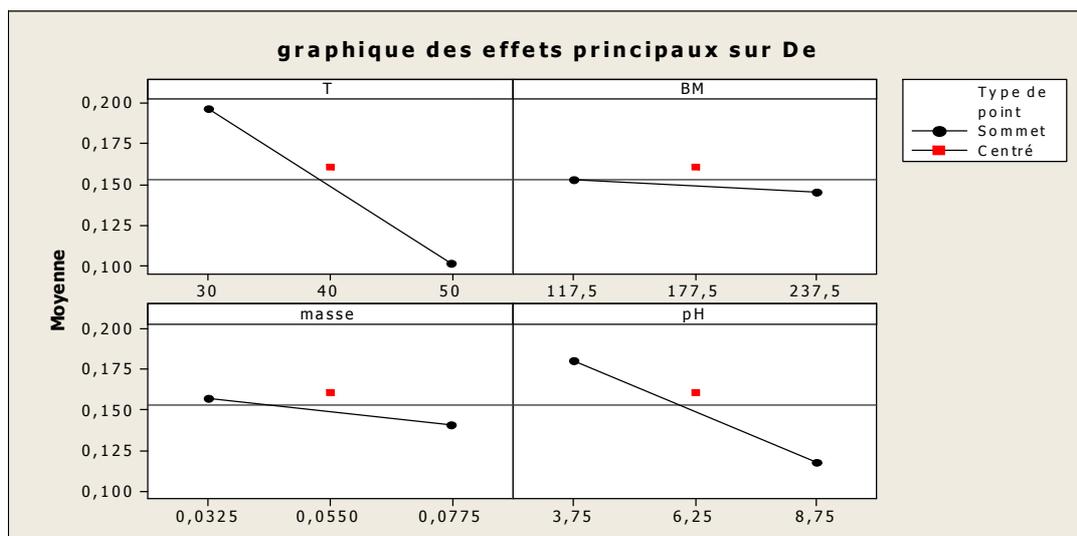
V.2.1 Etude des effets principaux et d'interaction

V.2.1.1 Les effets principaux

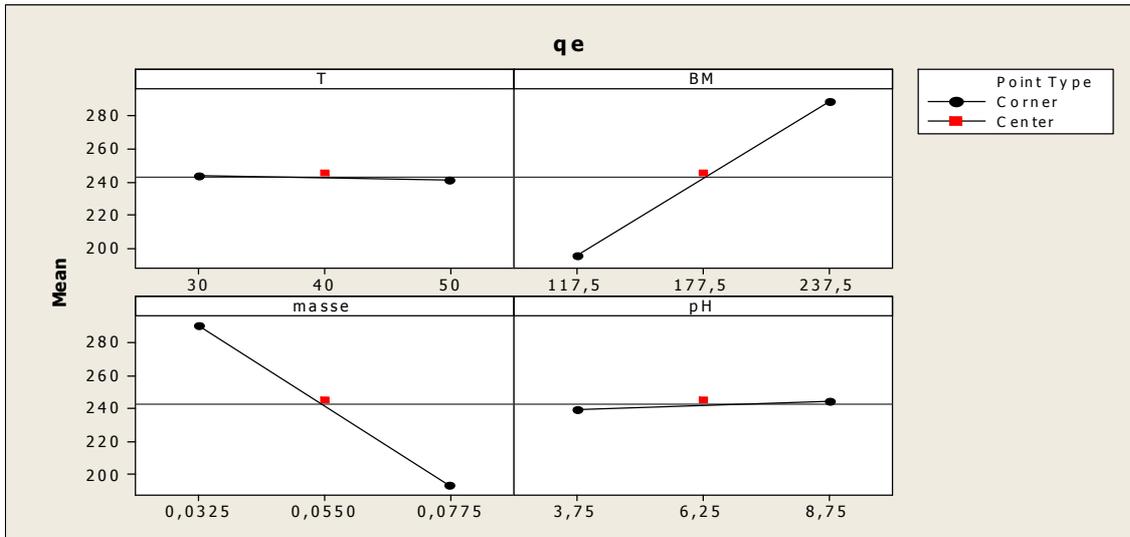
Pour ce couple adsorbant/ adsorbat, le transfert de masse externe est favorisé en milieu basique à température importante et pour des solutions diluées. Le coefficient de diffusion D_e est plutôt important en milieu acide et pour de faibles températures. La quantité q_e adsorbée est par ailleurs meilleure dans le cas de solutions concentrées et de faibles suspensions.



(a)



(b)

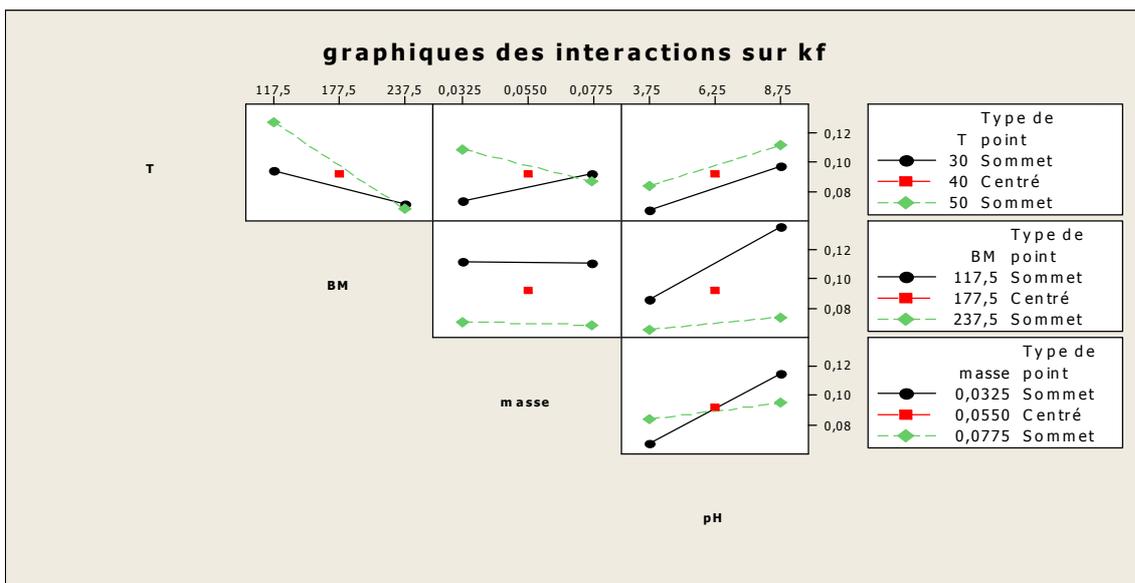


(c)

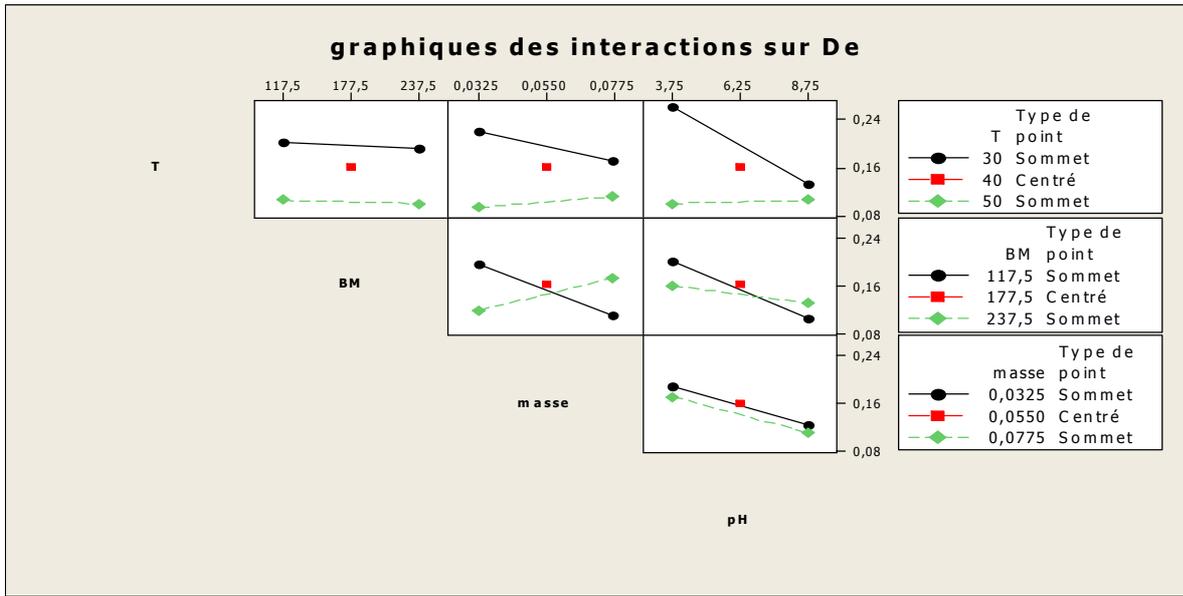
Figure. V. 6 Graphique des effets principaux sur les trois réponses

V.2.1.2 Les effets interactions

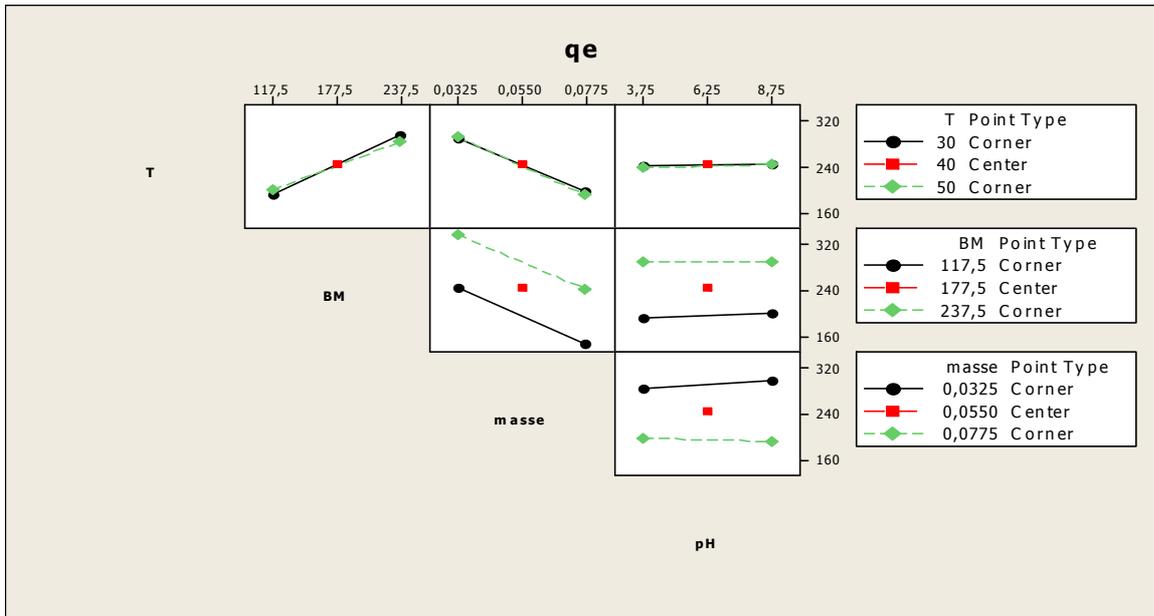
L'effet des interactions est relatif à l'influence combinée des deux paramètres en question. Certains ont un effet positif d'autres négatifs. Comme c'est un plan fractionnaire, certaines interactions sont aliées avec d'autres, donc le phénomène serait mieux visualiser à l'aide du tracé des isoréponses.



(a)



(b)



(c)

Figure. V.7 Graphique des interactions sur les trois réponses

V.2.2 Evolution des différentes réponses et interprétations

V2.2.1 Sur le coefficient k_f

Le coefficient relatif au facteur température est positif, celle ci favorise donc la vitesse de diffusion de surface du fait que la viscosité de la solution diminue.

Selon Yu 2014 [36], le processus d'adsorption du BM sur l'argile est endothermique d'où les résultats obtenus.

Les molécules de BM sont grosses et polaires donc une forte concentration dans la solution peut réduire leurs mobilités au transfert à travers le film. La même remarque a été faite par Arinjay et al. 2003 [37]. Lors de leur étude du transfert de matière du BM sur l'argile.

Selon Keith K.H 2004 [38] la concentration de la suspension fait diminuer la vitesse de transfert externe. Dans les systèmes où la suspension est concentrée, la turbulence peut augmenter et les frottements entre particules peuvent réduire leurs mobilités.

Dans le milieu basique l'affinité argile/BM est faible, les résistances au transfert sont faibles d'où l'augmentation de la vitesse de transport.

V2.2.2 Sur le coefficient D_e

La résistance interne peut être réduite si la quantité d'adsorbant est faible. La meilleure diffusivité est ainsi obtenue pour de faibles concentrations de la suspension.

Un pH acide favorise le transport interne. De même si l'affinité adsorbant/adsorbat est faible, la résistance interne peut prédominer l'ensemble du processus.

V2.2.3 Sur la quantité q_e

L'équilibre est meilleur pour des grandes concentrations, ce qui veut dire que les sites actifs présents sur les particules d'argiles ne sont pas tous occupés.

L'augmentation de la concentration de la suspension influe négativement sur la quantité adsorbée. Malgré la disponibilité des sites actifs (surface spécifique). Dans les réacteurs batch, l'adsorbant est en contact avec des concentrations décroissantes d'adsorbat. Pour cette raison, la force motrice pour le transfert de matière décroît dans le temps et à partir d'un certain temps de contact, le système adsorbant /adsorbat atteint l'équilibre, la vitesse d'adsorption devient alors plus lente.

V.2.3 Tracés des isoreponses

Le tracé des isoreponses nous permet de déterminer les conditions d'obtention de la meilleure réponse pour chaque modèle postulé.

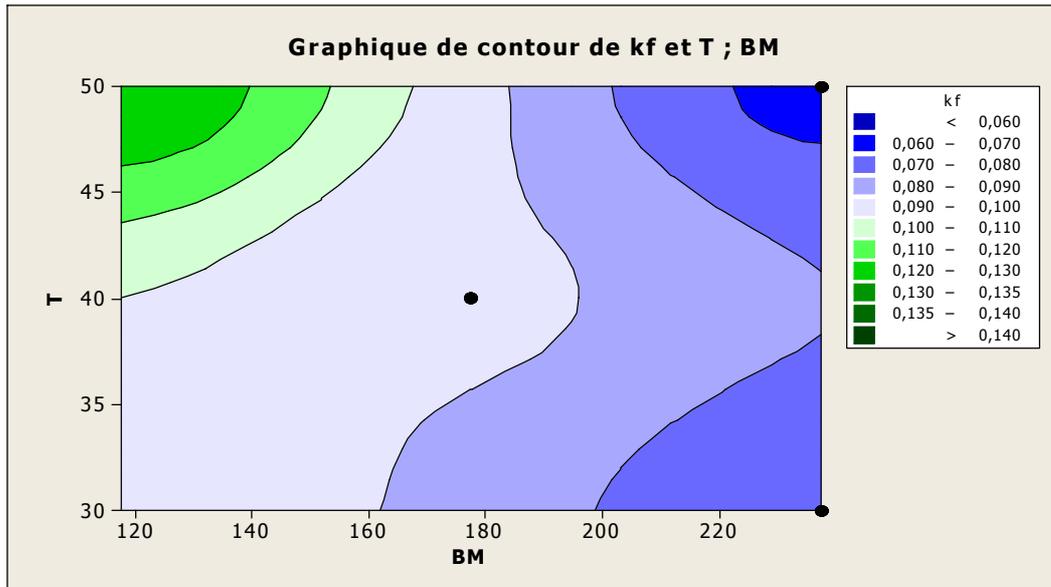


Figure V.8 : Contour de réponse BM-T pour k_f

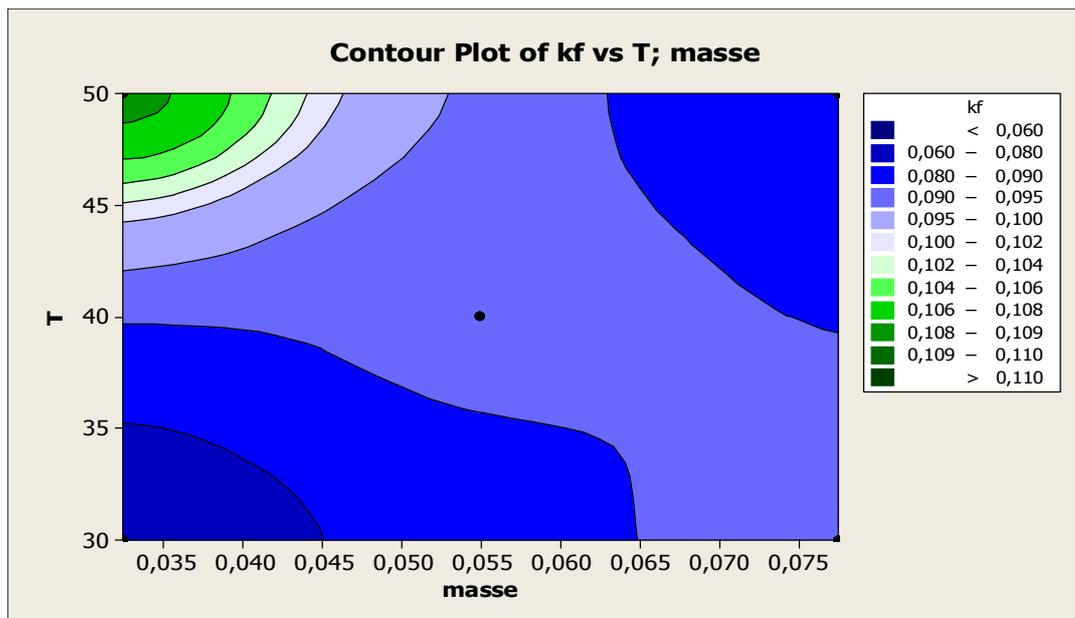


Figure V.9 : Contour de réponse M-T pour k_f

Concernant le couple BM-T la plus grande vitesse de transfert externe ($k_f = 0.135 \text{ cm/s}$) est obtenue pour :

$$\begin{cases} T > 45 \text{ }^\circ\text{C} \\ \text{et} \\ BM < 150 \text{ mg/L} \end{cases}$$

Dans le cas du couple M-T la valeur $k_f = 110 \text{ cm/s}$ est obtenue lorsque :

$$\begin{cases} T > 45 \text{ }^\circ\text{C} \\ \text{et} \\ M < 0.045 \text{ mg} \end{cases}$$

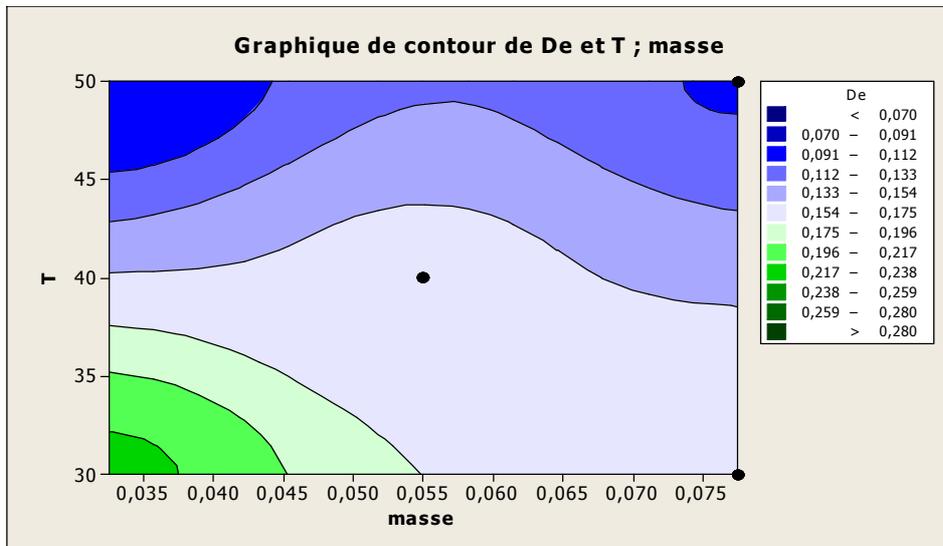


Figure V.10 : Contour de réponse M-T pour D_e

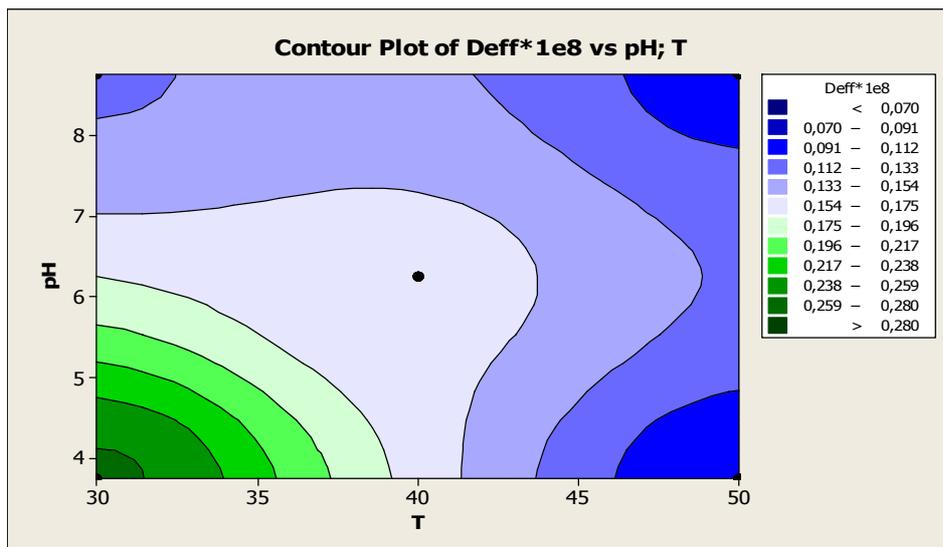


Figure V.11 : Contour de réponse pH-T pour D_e

La meilleure valeur $D_e=0.280\text{cm}^2/\text{s}$ est obtenue pour la température $T<35^\circ\text{C}$

et pour :

{ dans le couple M – T
 { M < 0.040mg

{ dans le couple T – pH
 { pH < 5

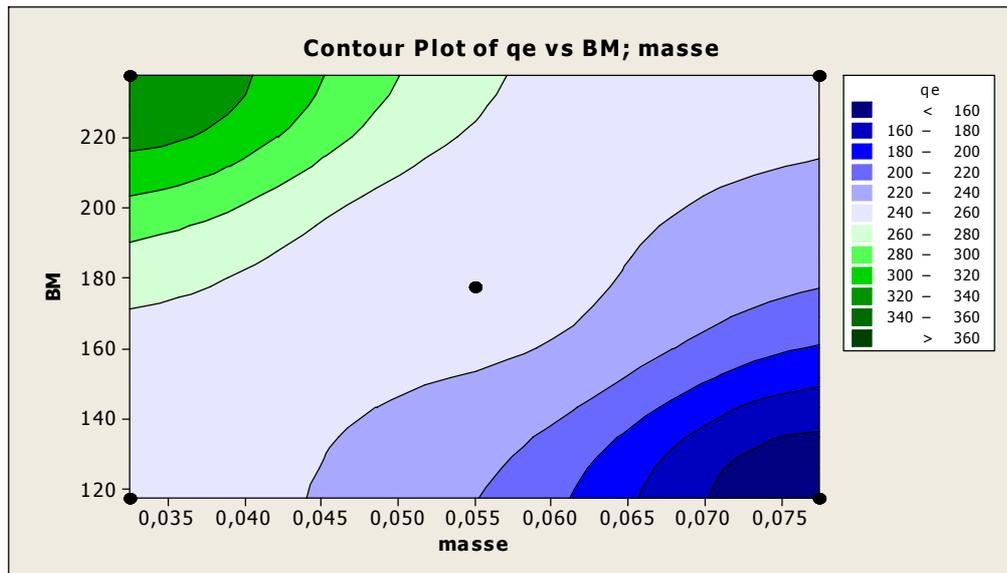


Figure V.12 : Contour de réponse BM-M pour q_e

Dans le cas de la quantité adsorbée à l'équilibre q_e le meilleur taux est obtenu dans le couple BM-M pour une grande concentration en adsorbat ($BM > 180\text{mg/L}$) et pour une faible suspension ($M < 0.050\text{mg/L}$).

V.2.4 Recherche des valeurs optimales

La recherche des valeurs optimales s'effectue par la résolution du système d'équations suivant :

$$\frac{\partial \hat{y}_i}{\partial x_j} = 0 \quad i = 1,2,3 \quad \text{et} \quad j = 1,2,3,4 \quad (\text{V.8}).$$

Les valeurs calculées à l'aide du logiciel Minitab 16 sont représentées dans le tableau (V.11)

Tableau V.13 : Valeurs optimales pour les meilleures réponses.

Valeurs maximales des réponses	$k_f = 0.1306 \text{ cm/s}$	$D_e = 0.2874 \text{ cm}^2/\text{s}$	$q_e = 337.04 \text{ mg/g}$
Facteurs	Valeurs optimales		
T (°C)	50		
BM (mg/L)	117.5		
M (mg)	0.0775		
pH	8.75		

D'autres part le même logiciel nous a permis de calculer les valeurs optimales des facteurs utilisés pour avoir la meilleure réponse simultanément pour les trois modèles . Ces valeurs sont représentées dans le tableau V.12

Tableau V.14 : Valeurs optimales pour les trois meilleures réponses à la fois.

Meilleures réponses	$k_f = 0.0989 \text{ cm/s}$	$D_e = 0.1558 \text{ cm}^2/\text{s}$	$q_e = 243.32 \text{ mg/g}$
Facteurs	Valeurs optimales		
T (°C)	30		
BM (mg/L)	117.5		
M (mg)	0.0325		
pH	8.75		

Conclusion

Dans ce travail, nous avons tenté de contribuer à l'étude du transfert de matière dans le procédé d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur une bentonite acide. Nous avons choisi un plan fractionnaire afin de déterminer les relations reliant les différents facteurs choisis à savoir : la température de travail, la concentration du bleu de méthylène, la masse de l'adsorbant et le pH de la solution. Comme sortie nous avons choisi trois réponses :

- Le coefficient de transfert de masse externe k_f (cm/s)
- Le coefficient de diffusion interne D_e (cm²/s)
- La quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g)

Les deux premiers modèles obtenus sont linéaires avec interactions et le troisième linéaire sans interactions.

L'étude des effets principaux nous a permis de déduire que :

- Le transfert de masse externe est favorisé en milieu basique à température importante et pour des solutions diluées.
- Le coefficient de diffusion D_e est plutôt important en milieu acide et pour de faibles températures.
- La quantité q_e adsorbée est par ailleurs meilleure dans le cas de solutions concentrées et de faibles suspensions

Le tracé des isoréponses nous a permis de déterminer les conditions d'obtention de la meilleure réponse pour chaque modèle postulé.

- **Cas du coefficient k_f**

Pour le couple BM-T la plus grande vitesse de transfert externe ($k_f=0.135$ cm/s) est obtenue pour :

$$\left\{ \begin{array}{l} T > 45 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{et} \\ BM < 150 \text{ mg/L} \end{array} \right.$$

Dans le cas du couple M-T la valeur $k_f=110$ cm/s est obtenue lorsque :

$$\left\{ \begin{array}{l} T > 45 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{et} \\ M < 0.045 \text{ mg} \end{array} \right.$$

- **Cas du coefficient D_e**

La meilleure valeur $D_e=0.280\text{cm}^2/\text{s}$ est obtenue pour la température $T<35^\circ\text{C}$ et pour :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{dans le couple M - T} \\ M < 0.040\text{mg} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{dans le couple T - pH} \\ \text{pH} < 5 \end{array} \right.$$

- **Cas de la quantité q_e**

Dans ce cas le meilleur taux est obtenu dans le couple BM-M pour :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{BM} > 180\text{mg/L} \\ M < 0.050\text{mg} \end{array} \right.$$

Les valeurs optimales des facteurs choisis, nous permettant d'obtenir la meilleure réponse pour chaque modèle sont :

$$T = 50^\circ\text{C}$$

$$\text{BM} = 117.5\text{mg/L}$$

$$M = 0.0775\text{mg}$$

$$\text{pH} = 8.75$$

Afin d'avoir simultanément pour les trois modèles la meilleure réponse, les valeurs optimales utilisées sont :

$$T = 30^\circ\text{C}$$

$$\text{BM} = 117.5\text{mg/L}$$

$$M = 0.0325\text{mg}$$

$$\text{pH} = 8.75$$

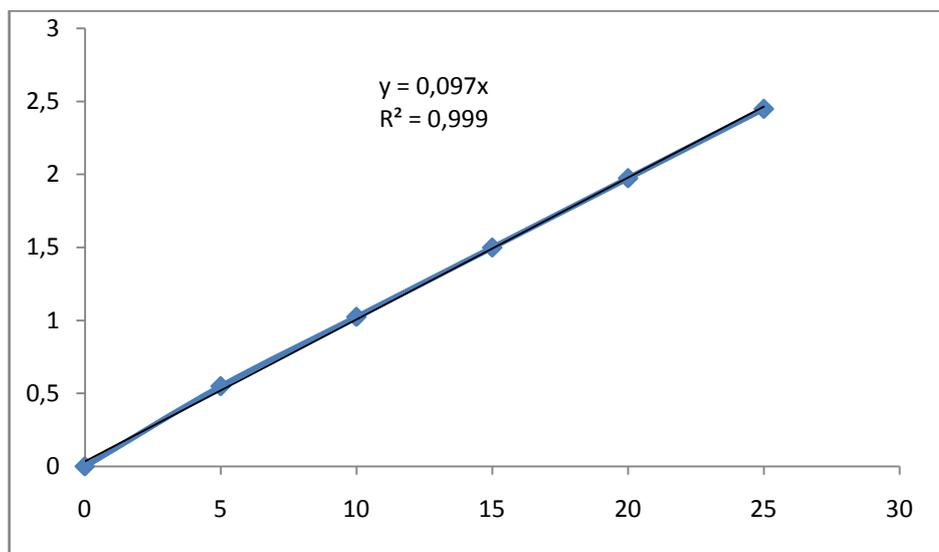


Figure.1 Courbe d'étalonnage pH=3.75

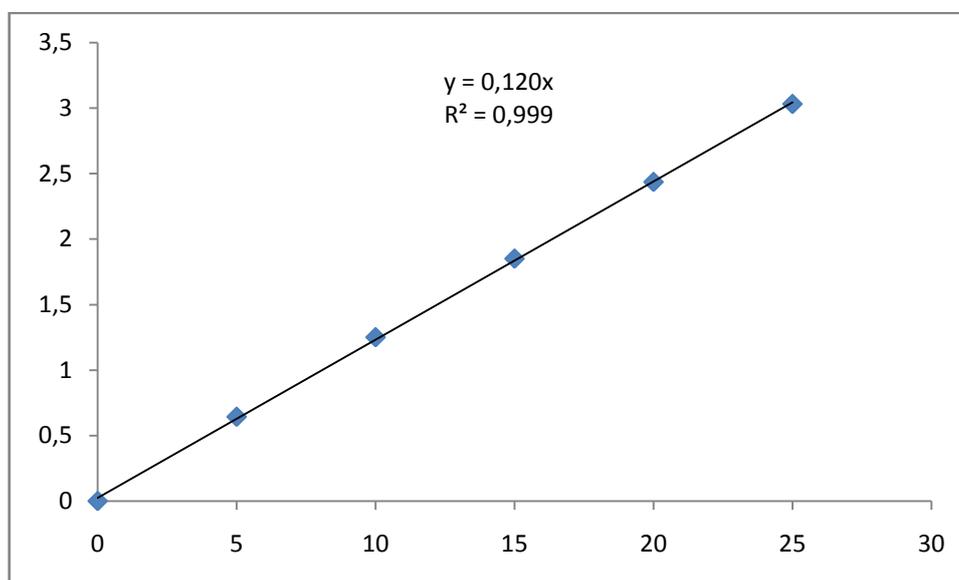


Figure.2 Courbe d'étalonnage pH=8.75

ANNEXES

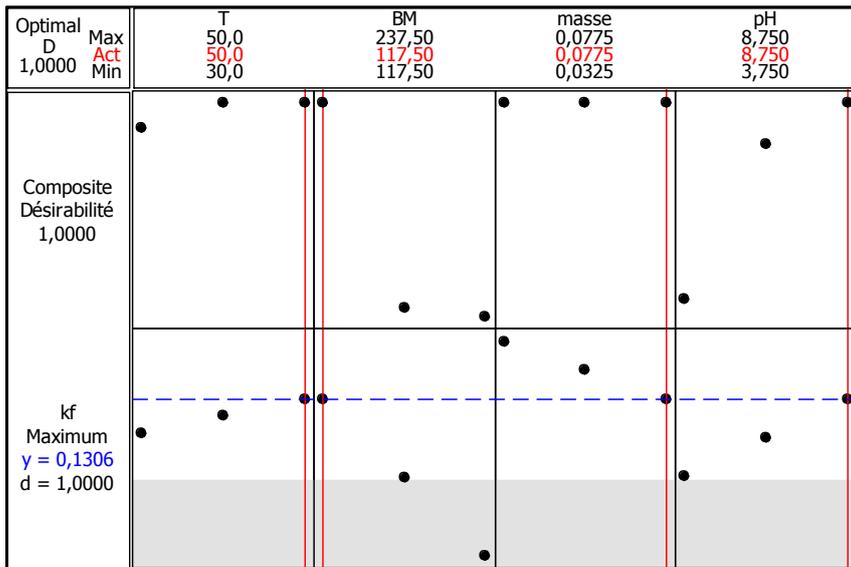


Figure.3 L'optimum de kf

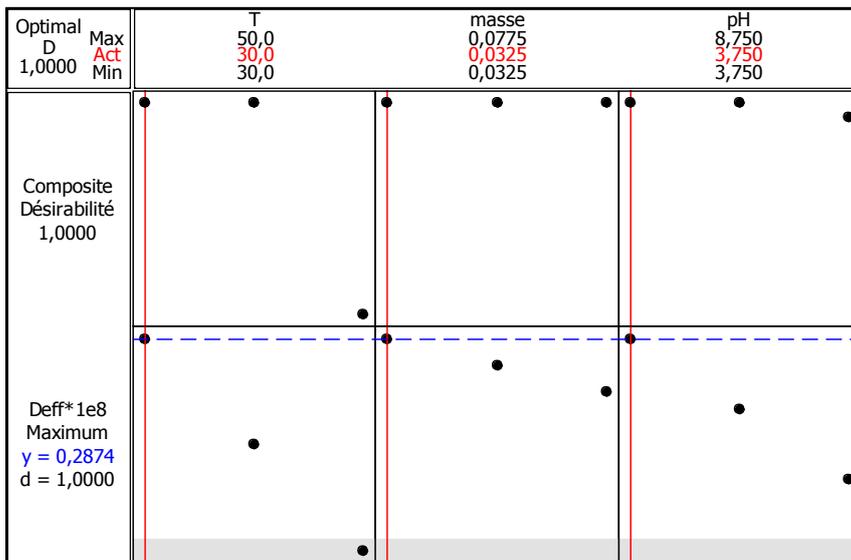


Figure.4 L'optimum de De

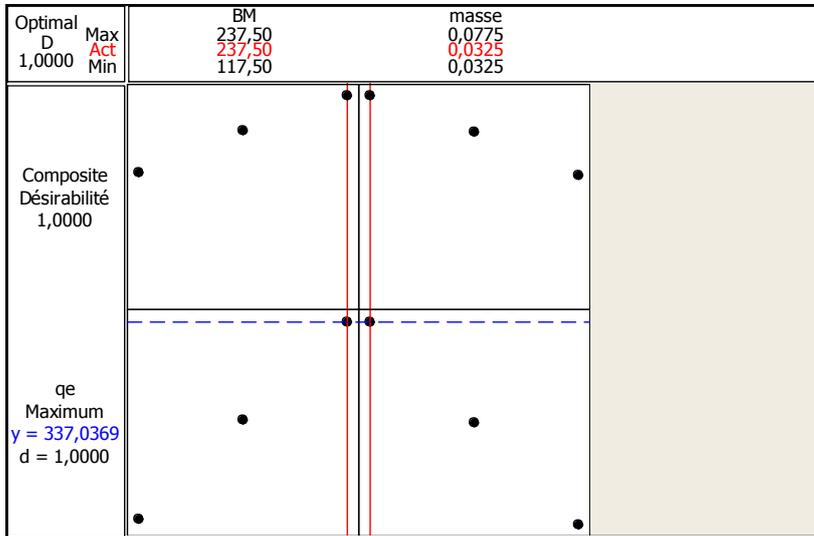


Figure. 5 L'optimum de qe

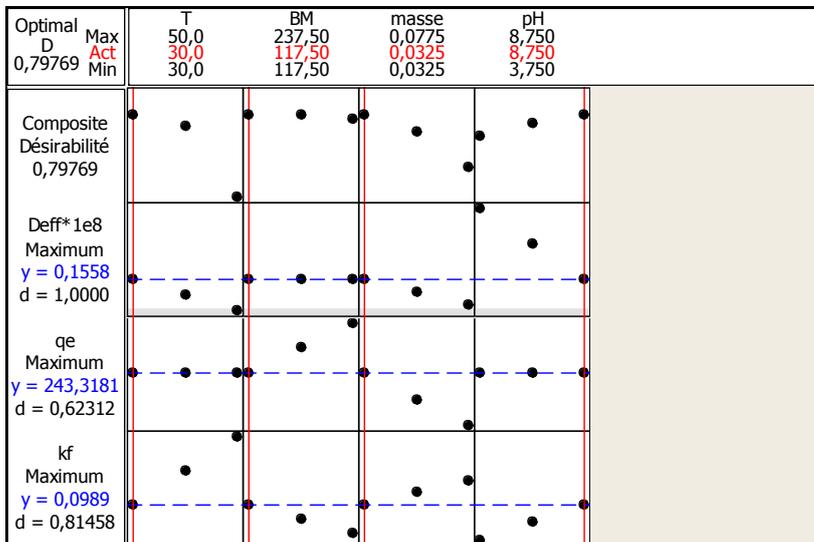
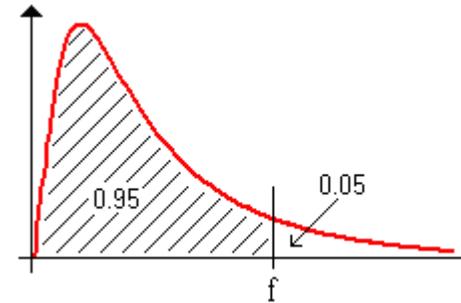


Figure. 6 Les optimums des trois réponses

ANNEXES

Table : Loi de Fisher-Snedecor

Valeur F de la variable de Fisher-Snedecor $F(v_1 ; v_2)$ ayant la probabilité 0.05 d'être dépassée



v1 : degrés de liberté du numérateur

v2 : degrés de liberté du dénominateur

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	1000	
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	242.98	243.90	244.69	245.36	245.95	246.47	246.92	247.32	247.69	248.02	248.58	249.05	249.45	249.80	250.10	250.69	251.14	251.49	251.77	252.20	252.72	253.04	253.68	254.06	254.19	
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.42	19.42	19.43	19.43	19.44	19.44	19.44	19.45	19.45	19.45	19.46	19.46	19.46	19.47	19.47	19.47	19.48	19.48	19.48	19.49	19.49	19.49	19.49	
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.88	8.85	8.83	8.81	8.79	8.77	8.76	8.75	8.74	8.73	8.72	8.71	8.70	8.69	8.68	8.67	8.66	8.65	8.64	8.63	8.62	8.61	8.60	8.59	8.58	8.57	8.56	8.55	8.54	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.18	6.12	6.08	6.05	6.03	6.01	5.99	5.98	5.97	5.96	5.95	5.94	5.93	5.92	5.91	5.90	5.89	5.88	5.87	5.86	5.85	5.84	5.83	5.82	5.81	5.80	5.79	5.78	5.77	5.76	5.75
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.04	4.94	4.87	4.82	4.78	4.75	4.73	4.71	4.70	4.69	4.68	4.67	4.66	4.65	4.64	4.63	4.62	4.61	4.60	4.59	4.58	4.57	4.56	4.55	4.54	4.53	4.52	4.51	4.50	4.49	4.48	4.47
6	5.99	5.14	4.73	4.50	4.34	4.24	4.17	4.12	4.08	4.05	4.03	4.01	3.99	3.98	3.97	3.96	3.95	3.94	3.93	3.92	3.91	3.90	3.89	3.88	3.87	3.86	3.85	3.84	3.83	3.82	3.81	3.80	3.79	3.78	3.77	3.76
7	5.59	4.71	4.30	4.07	3.90	3.79	3.72	3.67	3.63	3.60	3.58	3.56	3.54	3.53	3.52	3.51	3.50	3.49	3.48	3.47	3.46	3.45	3.44	3.43	3.42	3.41	3.40	3.39	3.38	3.37	3.36	3.35	3.34	3.33	3.32	3.31

ANNEXES

8	5.3 2	4.4 6	4.0 7	3.8 4	3.6 9	3.5 8	3.5 0	3.4 4	3.3 9	3.3 5	3.3 1	3.2 8	3.2 6	3.2 4	3.2 2	3.2 0	3.1 9	3.1 7	3.1 6	3.1 5	3.1 3	3.1 2	3.1 0	3.0 9	3.0 8	3.0 6	3.0 4	3.0 3	3.0 2	3.0 1	2.9 9	2.9 7	2.9 5	2.9 4	2.9 3		
9	5.1 2	4.2 6	3.8 6	3.6 3	3.4 8	3.3 7	3.2 9	3.2 3	3.1 8	3.1 4	3.1 0	3.0 7	3.0 5	3.0 3	3.0 1	2.9 9	2.9 7	2.9 6	2.9 5	2.9 4	2.9 2	2.9 0	2.8 9	2.8 7	2.8 6	2.8 4	2.8 3	2.8 1	2.8 0	2.7 9	2.7 7	2.7 6	2.7 3	2.7 2	2.7 1		
10	4.9 6	4.1 0	3.7 1	3.4 8	3.3 3	3.2 2	3.1 4	3.0 7	3.0 2	2.9 8	2.9 4	2.9 1	2.8 9	2.8 6	2.8 5	2.8 3	2.8 1	2.7 9	2.7 7	2.7 5	2.7 4	2.7 2	2.7 1	2.7 0	2.6 8	2.6 6	2.6 5	2.6 4	2.6 2	2.6 0	2.6 9	2.6 7	2.5 9	2.5 6	2.5 5	2.5 4	
11	4.8 4	3.9 8	3.5 9	3.3 6	3.2 0	3.0 9	3.0 1	2.9 5	2.9 0	2.8 5	2.8 2	2.7 9	2.7 6	2.7 4	2.7 2	2.7 0	2.6 9	2.6 7	2.6 6	2.6 5	2.6 3	2.6 1	2.5 9	2.5 8	2.5 7	2.5 5	2.5 3	2.5 2	2.5 1	2.4 9	2.4 7	2.4 6	2.4 3	2.4 2	2.4 1		
12	4.7 5	3.8 9	3.4 9	3.2 6	3.1 1	3.0 0	2.9 1	2.8 5	2.8 0	2.7 5	2.7 2	2.6 9	2.6 6	2.6 4	2.6 2	2.6 0	2.5 8	2.5 7	2.5 6	2.5 4	2.5 2	2.5 1	2.4 9	2.4 8	2.4 7	2.4 4	2.4 3	2.4 1	2.4 0	2.3 8	2.3 6	2.3 5	2.3 2	2.3 1	2.3 0		
13	4.6 7	3.8 1	3.4 1	3.1 8	3.0 3	2.9 2	2.8 3	2.7 7	2.7 1	2.6 7	2.6 3	2.6 0	2.5 8	2.5 5	2.5 3	2.5 1	2.5 0	2.4 8	2.4 7	2.4 6	2.4 4	2.4 2	2.4 1	2.3 9	2.3 8	2.3 6	2.3 4	2.3 3	2.3 1	2.3 0	2.2 7	2.2 6	2.2 3	2.2 2	2.2 1	2.2 0	
14	4.6 0	3.7 4	3.3 4	3.1 1	2.9 6	2.8 5	2.7 6	2.7 0	2.6 5	2.6 0	2.5 7	2.5 3	2.5 1	2.4 8	2.4 6	2.4 4	2.4 3	2.4 1	2.4 0	2.3 9	2.3 7	2.3 5	2.3 3	2.3 2	2.3 1	2.2 8	2.2 7	2.2 5	2.2 4	2.2 2	2.2 0	2.2 9	2.2 6	2.1 9	2.1 6	2.1 4	2.1 4
15	4.5 4	3.6 8	3.2 9	3.0 6	2.9 0	2.7 9	2.7 1	2.6 4	2.5 9	2.5 4	2.5 1	2.4 8	2.4 5	2.4 2	2.4 0	2.3 8	2.3 7	2.3 5	2.3 4	2.3 3	2.3 1	2.2 9	2.2 7	2.2 6	2.2 5	2.2 2	2.2 0	2.1 9	2.1 8	2.1 6	2.1 4	2.1 2	2.1 0	2.1 8	2.1 4	2.0 8	2.0 7
16	4.4 9	3.6 3	3.2 4	3.0 1	2.8 5	2.7 4	2.6 6	2.5 9	2.5 4	2.4 9	2.4 6	2.4 2	2.4 0	2.3 7	2.3 5	2.3 3	2.3 2	2.3 0	2.2 9	2.2 8	2.2 5	2.2 4	2.2 2	2.2 1	2.1 9	2.1 7	2.1 5	2.1 4	2.1 2	2.1 1	2.0 8	2.0 7	2.0 4	2.0 2	2.0 0	2.0 2	
17	4.4 5	3.5 9	3.2 0	2.9 6	2.8 1	2.7 0	2.6 1	2.5 5	2.4 9	2.4 5	2.4 1	2.3 8	2.3 5	2.3 3	2.3 1	2.2 9	2.2 7	2.2 6	2.2 4	2.2 3	2.2 1	2.1 9	2.1 7	2.1 5	2.1 3	2.1 2	2.1 1	2.0 8	2.0 6	2.0 5	2.0 2	2.0 0	2.0 9	2.0 3	1.9 9	1.9 7	1.9 7
18	4.4 1	3.5 5	3.1 6	2.9 3	2.7 7	2.6 6	2.5 8	2.5 1	2.4 6	2.4 1	2.3 7	2.3 4	2.3 1	2.2 9	2.2 7	2.2 5	2.2 3	2.2 2	2.2 0	2.1 9	2.1 7	2.1 5	2.1 3	2.1 2	2.1 1	2.0 8	2.0 6	2.0 5	2.0 4	2.0 2	2.0 0	1.9 9	1.9 8	1.9 5	1.9 3	1.9 2	
19	4.3 8	3.5 2	3.1 3	2.9 0	2.7 4	2.6 3	2.5 4	2.4 8	2.4 2	2.3 8	2.3 4	2.3 1	2.2 8	2.2 6	2.2 3	2.2 1	2.1 8	2.1 7	2.1 6	2.1 3	2.1 1	2.0 8	2.0 7	2.0 5	2.0 3	2.0 1	2.0 0	2.0 8	2.0 6	2.0 5	2.0 4	1.9 8	1.9 6	1.9 4	1.9 1	1.8 9	1.8 8
20	4.3 5	3.4 9	3.1 0	2.8 7	2.7 1	2.6 0	2.5 1	2.4 5	2.3 9	2.3 5	2.3 1	2.2 8	2.2 5	2.2 2	2.2 0	2.1 8	2.1 7	2.1 5	2.1 4	2.1 2	2.1 0	2.0 8	2.0 7	2.0 5	2.0 4	2.0 1	1.9 9	1.9 8	1.9 7	1.9 5	1.9 2	1.9 1	1.9 8	1.8 8	1.8 6	1.8 5	
21	4.3 2	3.4 7	3.0 7	2.8 4	2.6 8	2.5 7	2.4 9	2.4 2	2.3 7	2.3 2	2.2 8	2.2 5	2.2 2	2.2 0	2.1 8	2.1 6	2.1 4	2.1 2	2.1 1	2.1 0	2.0 7	2.0 5	2.0 4	2.0 2	2.0 1	1.9 8	1.9 6	1.9 5	1.9 4	1.9 2	1.8 9	1.8 8	1.8 4	1.8 3	1.8 2	1.8 2	
22	4.3 0	3.4 4	3.0 5	2.8 2	2.6 6	2.5 5	2.4 6	2.4 0	2.3 4	2.3 0	2.2 6	2.2 3	2.2 0	2.1 7	2.1 5	2.1 3	2.1 1	2.1 0	2.0 8	2.0 7	2.0 5	2.0 3	2.0 1	2.0 0	1.9 8	1.9 6	1.9 4	1.9 2	1.9 1	1.8 9	1.8 6	1.8 5	1.8 2	1.8 0	1.7 9		
23	4.2 8	3.4 2	3.0 3	2.8 0	2.6 4	2.5 3	2.4 4	2.3 7	2.3 2	2.2 7	2.2 4	2.2 0	2.1 8	2.1 5	2.1 3	2.1 1	2.0 9	2.0 8	2.0 5	2.0 2	2.0 1	1.9 9	1.9 7	1.9 6	1.9 3	1.9 1	1.8 8	1.8 6	1.8 4	1.8 2	1.8 0	1.7 9	1.7 4	1.7 2	1.7 0	1.7 6	

ANNEXES

24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22	2.18	2.15	2.13	2.11	2.09	2.07	2.05	2.04	2.03	2.02	1.98	1.97	1.95	1.94	1.91	1.89	1.88	1.86	1.84	1.82	1.80	1.77	1.75	1.74	
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.22	2.20	2.16	2.14	2.11	2.09	2.07	2.05	2.04	2.03	1.99	1.98	1.96	1.95	1.93	1.92	1.89	1.87	1.86	1.84	1.82	1.80	1.78	1.75	1.73	1.72	
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.48	2.39	2.33	2.27	2.21	2.19	2.15	2.13	2.10	2.08	2.06	2.04	2.03	1.99	1.98	1.96	1.95	1.93	1.92	1.89	1.87	1.86	1.84	1.82	1.80	1.78	1.76	1.73	1.71	1.70	
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.19	2.17	2.13	2.11	2.08	2.06	2.04	2.02	1.99	1.97	1.95	1.94	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.68	
28	4.20	3.34	2.95	2.72	2.56	2.45	2.36	2.30	2.24	2.18	2.16	2.12	2.10	2.07	2.05	2.03	1.99	1.97	1.95	1.94	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.66	
29	4.18	3.33	2.94	2.71	2.55	2.44	2.35	2.29	2.23	2.17	2.15	2.11	2.09	2.06	2.04	1.99	1.97	1.95	1.94	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.65	1.64	
30	4.17	3.32	2.93	2.70	2.54	2.43	2.34	2.28	2.22	2.16	2.14	2.10	2.08	2.05	2.03	1.99	1.97	1.95	1.94	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.65	1.64	
32	4.15	3.29	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.15	2.13	2.09	2.07	2.04	2.02	1.99	1.97	1.95	1.94	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.65	1.64	
34	4.13	3.28	2.88	2.68	2.52	2.41	2.32	2.26	2.20	2.14	2.12	2.08	2.06	2.03	2.01	1.99	1.97	1.95	1.94	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.65	1.63	1.62
36	4.11	3.27	2.87	2.67	2.51	2.40	2.31	2.25	2.19	2.13	2.11	2.07	2.05	2.02	2.00	1.99	1.97	1.95	1.94	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.65	1.63	1.62
38	4.10	3.26	2.86	2.66	2.50	2.39	2.30	2.24	2.18	2.12	2.10	2.06	2.04	2.01	1.99	1.97	1.95	1.94	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.65	1.63	1.62	
40	4.08	3.25	2.85	2.65	2.49	2.38	2.29	2.23	2.17	2.11	2.09	2.05	2.03	2.00	1.99	1.97	1.95	1.94	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.65	1.63	1.62	
42	4.07	3.24	2.84	2.64	2.48	2.37	2.28	2.22	2.16	2.10	2.08	2.04	2.02	1.99	1.97	1.95	1.94	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.65	1.63	1.61	1.60	
44	4.06	3.23	2.83	2.63	2.47	2.36	2.27	2.21	2.15	2.09	2.07	2.03	2.01	1.98	1.96	1.94	1.93	1.91	1.90	1.87	1.85	1.84	1.82	1.80	1.78	1.76	1.74	1.72	1.70	1.68	1.66	1.64	1.62	1.60	1.58	1.57
46	4.05	3.22	2.82	2.62	2.46	2.35	2.26	2.20	2.14	2.08	2.06	2.02	2.00	1.97	1.95	1.93	1.92	1.90	1.89	1.86	1.84	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.65	1.63	1.61	1.59	1.57	1.55
48	4.04	3.21	2.81	2.61	2.45	2.34	2.25	2.19	2.13	2.07	2.05	2.01	1.99	1.96	1.94	1.92	1.91	1.89	1.88	1.85	1.83	1.82	1.80	1.78	1.76	1.74	1.72	1.70	1.68	1.66	1.64	1.62	1.60	1.58	1.56	1.54

ANNEXES

50	4.0 3	3.1 8	2.7 9	2.5 6	2.4 0	2.2 9	2.2 0	2.1 3	2.0 7	2.0 3	1.9 9	1.9 5	1.9 2	1.8 9	1.8 7	1.8 5	1.8 3	1.8 1	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 4	1.7 2	1.7 0	1.6 9	1.6 6	1.6 3	1.6 1	1.6 0	1.5 8	1.5 4	1.5 2	1.4 8	1.4 6	1.4 5
55	4.0 2	3.1 6	2.7 7	2.5 4	2.3 8	2.2 7	2.1 8	2.1 1	2.0 6	2.0 1	1.9 7	1.9 3	1.9 0	1.8 8	1.8 5	1.8 3	1.8 1	1.7 9	1.7 8	1.7 6	1.7 4	1.7 2	1.7 0	1.6 8	1.6 7	1.6 4	1.6 1	1.5 9	1.5 8	1.5 5	1.5 2	1.5 0	1.4 6	1.4 3	1.4 2
60	4.0 0	3.1 5	2.7 6	2.5 3	2.3 7	2.2 5	2.1 7	2.1 0	2.0 4	1.9 9	1.9 5	1.9 2	1.8 9	1.8 6	1.8 4	1.8 2	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 5	1.7 2	1.7 0	1.6 8	1.6 6	1.6 5	1.6 2	1.5 9	1.5 7	1.5 6	1.5 3	1.5 0	1.4 8	1.4 4	1.4 1	1.4 0
65	3.9 9	3.1 4	2.7 5	2.5 1	2.3 6	2.2 4	2.1 5	2.0 8	2.0 3	1.9 8	1.9 4	1.9 0	1.8 7	1.8 5	1.8 2	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 7	1.6 5	1.6 3	1.6 0	1.5 8	1.5 6	1.5 4	1.5 2	1.4 9	1.4 6	1.4 2	1.3 9	1.3 8
70	3.9 8	3.1 3	2.7 4	2.5 0	2.3 5	2.2 3	2.1 4	2.0 7	2.0 2	1.9 7	1.9 3	1.8 9	1.8 6	1.8 4	1.8 1	1.7 9	1.7 7	1.7 5	1.7 4	1.7 2	1.7 0	1.6 7	1.6 5	1.6 4	1.6 2	1.5 9	1.5 7	1.5 5	1.5 3	1.5 0	1.4 7	1.4 5	1.4 0	1.3 7	1.3 6
75	3.9 7	3.1 2	2.7 3	2.4 9	2.3 4	2.2 2	2.1 3	2.0 6	2.0 1	1.9 6	1.9 2	1.8 8	1.8 5	1.8 3	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 4	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 6	1.6 4	1.6 3	1.6 1	1.5 8	1.5 5	1.5 3	1.5 2	1.4 9	1.4 6	1.4 4	1.3 9	1.3 6	1.3 5
80	3.9 6	3.1 1	2.7 2	2.4 9	2.3 3	2.2 1	2.1 3	2.0 6	2.0 0	1.9 5	1.9 1	1.8 8	1.8 4	1.8 2	1.7 9	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 2	1.7 0	1.6 8	1.6 5	1.6 3	1.6 2	1.6 0	1.5 7	1.5 4	1.5 2	1.5 1	1.4 8	1.4 5	1.4 3	1.3 8	1.3 5	1.3 4
85	3.9 5	3.1 0	2.7 1	2.4 8	2.3 2	2.2 1	2.1 2	2.0 5	1.9 9	1.9 4	1.9 0	1.8 7	1.8 4	1.8 1	1.7 9	1.7 6	1.7 4	1.7 3	1.7 1	1.7 0	1.6 7	1.6 5	1.6 3	1.6 1	1.5 9	1.5 6	1.5 4	1.5 2	1.5 0	1.4 7	1.4 4	1.4 2	1.3 7	1.3 4	1.3 2
90	3.9 5	3.1 0	2.7 1	2.4 7	2.3 2	2.2 0	2.1 1	2.0 4	1.9 9	1.9 4	1.9 0	1.8 6	1.8 3	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 4	1.7 2	1.7 0	1.6 9	1.6 6	1.6 4	1.6 2	1.6 0	1.5 9	1.5 5	1.5 3	1.5 1	1.4 9	1.4 6	1.4 3	1.4 1	1.3 6	1.3 3	1.3 1
95	3.9 4	3.0 9	2.7 0	2.4 7	2.3 1	2.2 0	2.1 1	2.0 4	1.9 8	1.9 3	1.8 9	1.8 6	1.8 2	1.8 0	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.7 0	1.6 8	1.6 6	1.6 3	1.6 1	1.5 9	1.5 8	1.5 5	1.5 2	1.5 0	1.4 8	1.4 6	1.4 2	1.4 0	1.3 5	1.3 2	1.3 0
100	3.9 4	3.0 9	2.7 0	2.4 6	2.3 1	2.1 9	2.1 0	2.0 3	1.9 7	1.9 3	1.8 9	1.8 5	1.8 2	1.7 9	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 8	1.6 5	1.6 3	1.6 1	1.5 9	1.5 7	1.5 4	1.5 2	1.5 0	1.4 8	1.4 5	1.4 1	1.4 0	1.3 4	1.3 1	1.3 0
125	3.9 2	3.0 7	2.6 8	2.4 4	2.2 9	2.1 7	2.0 8	2.0 1	1.9 6	1.9 1	1.8 7	1.8 3	1.8 0	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 7	1.6 6	1.6 3	1.6 0	1.5 8	1.5 7	1.5 5	1.5 2	1.4 9	1.4 7	1.4 5	1.4 2	1.3 9	1.3 6	1.3 1	1.2 7	1.2 6
150	3.9 0	3.0 6	2.6 6	2.4 3	2.2 7	2.1 6	2.0 7	2.0 0	1.9 4	1.8 9	1.8 5	1.8 2	1.7 9	1.7 6	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 7	1.6 6	1.6 4	1.6 1	1.5 9	1.5 7	1.5 5	1.5 4	1.5 0	1.4 8	1.4 5	1.4 4	1.4 1	1.3 7	1.3 4	1.3 9	1.2 5	1.2 4
200	3.8 9	3.0 4	2.6 5	2.4 2	2.2 6	2.1 4	2.0 6	1.9 8	1.9 3	1.8 8	1.8 4	1.8 0	1.7 7	1.7 4	1.7 2	1.6 9	1.6 7	1.6 6	1.6 4	1.6 2	1.6 0	1.5 7	1.5 5	1.5 3	1.5 2	1.4 8	1.4 6	1.4 3	1.4 1	1.3 9	1.3 5	1.3 2	1.2 6	1.2 2	1.2 1
300	3.8 7	3.0 3	2.6 3	2.4 0	2.2 4	2.1 3	2.0 4	1.9 7	1.9 1	1.8 6	1.8 2	1.7 8	1.7 5	1.7 2	1.7 0	1.6 8	1.6 6	1.6 4	1.6 2	1.6 1	1.5 8	1.5 5	1.5 3	1.5 1	1.5 0	1.4 6	1.4 3	1.4 1	1.3 9	1.3 6	1.3 2	1.3 0	1.2 3	1.1 9	1.1 7
500	3.8 6	3.0 1	2.6 2	2.3 9	2.2 3	2.1 2	2.0 3	1.9 6	1.9 0	1.8 5	1.8 1	1.7 7	1.7 4	1.7 1	1.6 9	1.6 6	1.6 4	1.6 2	1.6 1	1.5 9	1.5 6	1.5 4	1.5 2	1.5 0	1.4 8	1.4 5	1.4 2	1.4 0	1.3 8	1.3 5	1.3 0	1.2 8	1.2 1	1.1 6	1.1 4

ANNEXES

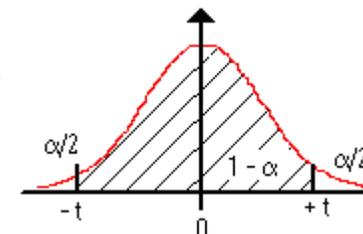
10 00	3.8 5	3.0 0	2.6 1	2.3 8	2.2 2	2.1 1	2.0 2	1.9 5	1.8 9	1.8 4	1.8 0	1.7 6	1.7 3	1.7 0	1.6 8	1.6 5	1.6 3	1.6 1	1.6 0	1.5 8	1.5 5	1.5 3	1.5 1	1.4 9	1.4 7	1.4 3	1.4 1	1.3 8	1.3 6	1.3 3	1.2 9	1.2 6	1.1 9	1.1 3	1.1 1
20 00	3.8 5	3.0 0	2.6 1	2.3 8	2.2 2	2.1 0	2.0 1	1.9 4	1.8 8	1.8 4	1.7 9	1.7 6	1.7 3	1.7 0	1.6 7	1.6 5	1.6 3	1.6 1	1.5 9	1.5 8	1.5 5	1.5 2	1.5 0	1.4 8	1.4 6	1.4 3	1.4 0	1.3 8	1.3 6	1.3 2	1.2 8	1.2 5	1.1 8	1.1 2	1.0 9

ANNEXES

Table de la Loi de Student

Cette table donne les fractiles de la loi de Student à ν degrés de liberté : valeur t ayant la probabilité α d'être dépassée en valeur absolue : $P(-t < T < t) = 1 - \alpha$.

Ou : $P(T < -t) = \alpha/2 = P(T > t)$



α bilatéral	1 - α / 2 (unilatéral)	ν (degré de liberté)
-------------	------------------------	----------------------

	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.001
	0.55	0.6	0.65	0.7	0.75	0.8	0.85	0.9	0.95	0.975	0.99	0.995	0.9975	0.9995
1	0.1584	0.3249	0.5095	0.7265	1	1.3764	1.9626	3.0777	6.3137	12.706	31.821	63.656	127.32	636.58
2	0.1421	0.2887	0.4447	0.6172	0.8165	1.0607	1.3862	1.8856	2.92	4.3027	6.9645	9.925	14.089	31.6
3	0.1366	0.2767	0.4242	0.5844	0.7649	0.9785	1.2498	1.6377	2.3534	3.1824	4.5407	5.8408	7.4532	12.924
4	0.1338	0.2707	0.4142	0.5686	0.7407	0.941	1.1896	1.5332	2.1318	2.7765	3.7469	4.6041	5.5975	8.6101
5	0.1322	0.2672	0.4082	0.5594	0.7267	0.9195	1.1558	1.4759	2.015	2.5706	3.3649	4.0321	4.7733	6.8685
6	0.1311	0.2648	0.4043	0.5534	0.7176	0.9057	1.1342	1.4398	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074	4.3168	5.9587
7	0.1303	0.2632	0.4015	0.5491	0.7111	0.896	1.1192	1.4149	1.8946	2.3646	2.9979	3.4995	4.0294	5.4081
8	0.1297	0.2619	0.3995	0.5459	0.7064	0.8889	1.1081	1.3968	1.8595	2.306	2.8965	3.3554	3.8325	5.0414
9	0.1293	0.261	0.3979	0.5435	0.7027	0.8834	1.0997	1.383	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498	3.6896	4.7809
10	0.1289	0.2602	0.3966	0.5415	0.6998	0.8791	1.0931	1.3722	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693	3.5814	4.5868
11	0.1286	0.2596	0.3956	0.5399	0.6974	0.8755	1.0877	1.3634	1.7959	2.201	2.7181	3.1058	3.4966	4.4369
12	0.1283	0.259	0.3947	0.5386	0.6955	0.8726	1.0832	1.3562	1.7823	2.1788	2.681	3.0545	3.4284	4.3178
13	0.1281	0.2586	0.394	0.5375	0.6938	0.8702	1.0795	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123	3.3725	4.2209
14	0.128	0.2582	0.3933	0.5366	0.6924	0.8681	1.0763	1.345	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768	3.3257	4.1403

ANNEXES

15	0.1278	0.2579	0.3928	0.5357	0.6912	0.8662	1.0735	1.3406	1.7531	2.1315	2.6025	2.9467	3.286	4.0728
16	0.1277	0.2576	0.3923	0.535	0.6901	0.8647	1.0711	1.3368	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208	3.252	4.0149
17	0.1276	0.2573	0.3919	0.5344	0.6892	0.8633	1.069	1.3334	1.7396	2.1098	2.5669	2.8982	3.2224	3.9651
18	0.1274	0.2571	0.3915	0.5338	0.6884	0.862	1.0672	1.3304	1.7341	2.1009	2.5524	2.8784	3.1966	3.9217
19	0.1274	0.2569	0.3912	0.5333	0.6876	0.861	1.0655	1.3277	1.7291	2.093	2.5395	2.8609	3.1737	3.8833
20	0.1273	0.2567	0.3909	0.5329	0.687	0.86	1.064	1.3253	1.7247	2.086	2.528	2.8453	3.1534	3.8496
21	0.1272	0.2566	0.3906	0.5325	0.6864	0.8591	1.0627	1.3232	1.7207	2.0796	2.5176	2.8314	3.1352	3.8193
22	0.1271	0.2564	0.3904	0.5321	0.6858	0.8583	1.0614	1.3212	1.7171	2.0739	2.5083	2.8188	3.1188	3.7922
23	0.1271	0.2563	0.3902	0.5317	0.6853	0.8575	1.0603	1.3195	1.7139	2.0687	2.4999	2.8073	3.104	3.7676
24	0.127	0.2562	0.39	0.5314	0.6848	0.8569	1.0593	1.3178	1.7109	2.0639	2.4922	2.797	3.0905	3.7454
25	0.1269	0.2561	0.3898	0.5312	0.6844	0.8562	1.0584	1.3163	1.7081	2.0595	2.4851	2.7874	3.0782	3.7251
26	0.1269	0.256	0.3896	0.5309	0.684	0.8557	1.0575	1.315	1.7056	2.0555	2.4786	2.7787	3.0669	3.7067
27	0.1268	0.2559	0.3894	0.5306	0.6837	0.8551	1.0567	1.3137	1.7033	2.0518	2.4727	2.7707	3.0565	3.6895
28	0.1268	0.2558	0.3893	0.5304	0.6834	0.8546	1.056	1.3125	1.7011	2.0484	2.4671	2.7633	3.047	3.6739
29	0.1268	0.2557	0.3892	0.5302	0.683	0.8542	1.0553	1.3114	1.6991	2.0452	2.462	2.7564	3.038	3.6595
30	0.1267	0.2556	0.389	0.53	0.6828	0.8538	1.0547	1.3104	1.6973	2.0423	2.4573	2.75	3.0298	3.646
31	0.1267	0.2555	0.3889	0.5298	0.6825	0.8534	1.0541	1.3095	1.6955	2.0395	2.4528	2.744	3.0221	3.6335
32	0.1267	0.2555	0.3888	0.5297	0.6822	0.853	1.0535	1.3086	1.6939	2.0369	2.4487	2.7385	3.0149	3.6218
33	0.1266	0.2554	0.3887	0.5295	0.682	0.8526	1.053	1.3077	1.6924	2.0345	2.4448	2.7333	3.0082	3.6109
34	0.1266	0.2553	0.3886	0.5294	0.6818	0.8523	1.0525	1.307	1.6909	2.0322	2.4411	2.7284	3.002	3.6007
35	0.1266	0.2553	0.3885	0.5292	0.6816	0.852	1.052	1.3062	1.6896	2.0301	2.4377	2.7238	2.9961	3.5911
36	0.1266	0.2552	0.3884	0.5291	0.6814	0.8517	1.0516	1.3055	1.6883	2.0281	2.4345	2.7195	2.9905	3.5821
37	0.1265	0.2552	0.3883	0.5289	0.6812	0.8514	1.0512	1.3049	1.6871	2.0262	2.4314	2.7154	2.9853	3.5737
38	0.1265	0.2551	0.3882	0.5288	0.681	0.8512	1.0508	1.3042	1.686	2.0244	2.4286	2.7116	2.9803	3.5657
39	0.1265	0.2551	0.3882	0.5287	0.6808	0.8509	1.0504	1.3036	1.6849	2.0227	2.4258	2.7079	2.9756	3.5581
40	0.1265	0.255	0.3881	0.5286	0.6807	0.8507	1.05	1.3031	1.6839	2.0211	2.4233	2.7045	2.9712	3.551
41	0.1264	0.255	0.388	0.5285	0.6805	0.8505	1.0497	1.3025	1.6829	2.0195	2.4208	2.7012	2.967	3.5443
42	0.1264	0.255	0.388	0.5284	0.6804	0.8503	1.0494	1.302	1.682	2.0181	2.4185	2.6981	2.963	3.5377

ANNEXES

43	0.1264	0.2549	0.3879	0.5283	0.6802	0.8501	1.0491	1.3016	1.6811	2.0167	2.4163	2.6951	2.9592	3.5316
44	0.1264	0.2549	0.3878	0.5282	0.6801	0.8499	1.0488	1.3011	1.6802	2.0154	2.4141	2.6923	2.9555	3.5258
45	0.1264	0.2549	0.3878	0.5281	0.68	0.8497	1.0485	1.3007	1.6794	2.0141	2.4121	2.6896	2.9521	3.5203
46	0.1264	0.2548	0.3877	0.5281	0.6799	0.8495	1.0482	1.3002	1.6787	2.0129	2.4102	2.687	2.9488	3.5149
47	0.1263	0.2548	0.3877	0.528	0.6797	0.8493	1.048	1.2998	1.6779	2.0117	2.4083	2.6846	2.9456	3.5099
48	0.1263	0.2548	0.3876	0.5279	0.6796	0.8492	1.0478	1.2994	1.6772	2.0106	2.4066	2.6822	2.9426	3.505
49	0.1263	0.2547	0.3876	0.5278	0.6795	0.849	1.0475	1.2991	1.6766	2.0096	2.4049	2.68	2.9397	3.5005
50	0.1263	0.2547	0.3875	0.5278	0.6794	0.8489	1.0473	1.2987	1.6759	2.0086	2.4033	2.6778	2.937	3.496
60	0.1262	0.2545	0.3872	0.5272	0.6786	0.8477	1.0455	1.2958	1.6706	2.0003	2.3901	2.6603	2.9146	3.4602
70	0.1261	0.2543	0.3869	0.5268	0.678	0.8468	1.0442	1.2938	1.6669	1.9944	2.3808	2.6479	2.8987	3.435
80	0.1261	0.2542	0.3867	0.5265	0.6776	0.8461	1.0432	1.2922	1.6641	1.9901	2.3739	2.6387	2.887	3.4164
90	0.126	0.2541	0.3866	0.5263	0.6772	0.8456	1.0424	1.291	1.662	1.9867	2.3685	2.6316	2.8779	3.4019
100	0.126	0.254	0.3864	0.5261	0.677	0.8452	1.0418	1.2901	1.6602	1.984	2.3642	2.6259	2.8707	3.3905
110	0.126	0.254	0.3863	0.5259	0.6767	0.8449	1.0413	1.2893	1.6588	1.9818	2.3607	2.6213	2.8648	3.3811
120	0.1259	0.2539	0.3862	0.5258	0.6765	0.8446	1.0409	1.2886	1.6576	1.9799	2.3578	2.6174	2.8599	3.3734
130	0.1259	0.2539	0.3862	0.5257	0.6764	0.8444	1.0406	1.2881	1.6567	1.9784	2.3554	2.6142	2.8557	3.367
140	0.1259	0.2538	0.3861	0.5256	0.6762	0.8442	1.0403	1.2876	1.6558	1.9771	2.3533	2.6114	2.8522	3.3613
infini (loi normale)	0.1257	0.2533	0.3853	0.5244	0.6744	0.8416	1.0364	1.2816	1.6449	1.96	2.3264	2.5759	2.8072	3.2908

Bibliographie

- [1] Bendou Samira ; « Utilisation des argiles traitées pour la decoloration des bain de teinture » ; thèse de doctorat; Université M'hamed Bougara Boumerdes ;(2009).
- [2] S. Guiza ; M. Bagane ; « Processus de transport de matière interne au cours de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle » ;E.R.G.I ; 7(2012), 3-11.
- [3] A. Bennani Karim, B. Mounir, M. Hachkar, Mina Bakasse et A. Yaacoubi « Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi » ; Revue des sciences de l'eau ;(2009) ; 1718-8598.
- [4] N. Hamaidi Maouche ; « Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol dans un réacteur Batch par les plans d'expériences » ; Thèse de doctorat ; Université de Bejaia, (2012).
- [5] D. Smake ; « Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile » ; Thèse doctorat ; Université Joseph Fourier de Grenoble et université de Bamako ; (2009).
- [6] C.Plumelle, Geotechnique ; CNAM Paris ; version 2002.
- [7] M. Lecomite ; « Bleu de méthylène » ; Edit, Technip ; Paris ; (2012).
- [8] F. Valencia ; « Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène » ; thèse de doctorat ; Université Laval Québec ;(2008).
- [9] F.Z.Saidi ; « Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée » ; thèse de doctorat ; Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen ;(2013)
- [10] E.L. Slejko, M.Dekker; « Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application »; Ed M. Dkker; New York; (1985)
- [11] F. Boudrahem ; « Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des charbons actifs dans un réacteur agité fermé » ; mémoire de Magister ; Université de Béjaia ; (2007).

- [12] A. Boivin ; « Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol » ;
Thèse de doctorat ; Institut National Polytechnique de Lorraine ;(2003).
- [13] J. Lynch ; « Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels » ; Edit, Technip ;
Paris ; (2001).
- [14] C. Manole Creangă ; « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non
biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) » ; Thèse de doctorat ; Institut
National Polytechnique de Toulouse ; (2007).
- [15] N. Farguene ; « Modélisation des phénomènes de transfert de Matière/Adsorption dans
les particules poreuses » ; Université de Bejaia ; (2013).
- [16] J. Vellermaux ; « Réacteur chimique » ; génie de reformulation ;(1993).
- [17] Douglas M. Ruthven ; « Principals of adsorption and adsorption processes » ; (1984).
- [18] R. Ganhot , H. Giberts et H. Angelino ; « Cinétique de l'adsorption du phenol en
couche fluidisée de charbon actif », chemical engineering science ;(1975) ; vol.30.1231-
1238.
- [19] M. Ismail ; « Etude des transferts et de leurs interactions avec la cicatrisation dans les
fissures pour prolonger la durée de service des infrastructures (pont, centrales
nucléaires) » ; thèse de doctorat ; l'institut national des sciences appliquée de Toulouse ;
(2006).
- [20] F. Ait Merzeg ; « Etude de l'influence du transfert de matière sur le rendement
d'adsorption du phénol sur le charbon actif en suspension » ; Mémoire de fin de cycle
ingénieur ; Université de Bejaia ; (2006).
- [21] F. Picaud ; « Méthodologie expérimentale : les plans d'expériences » ; institue de
chimie ;(2001).
- [22] S.Karam ; « Application de la méthodologie des plans d'expériences » ; thèse de doctorat ;
Université de limoges ;(2004).
- [23] J, Demonsant ; « Comprendre et mener des plans d'expériences » ; Ed. Afnor ;(1996).

- [24] J.Alexis, P.Alexis ; « Pratique industriel des plans d'expériences –la qualité a moindre cout » ; l'approche Taguchi ,Afnor,Ed ; paris (1999).
- [25] Jacques Goupy ; « Introduction aux plans d'expériences avec application » ; 5^eedition ;(2009).
- [26] J. Goupy, « Modélisation par les plans d'expériences » ; Technique de l'ingénieur R275 ;(2000).
- [27] F. Zaviska ; « Traitement de micropolluants organiques réfractaires des eaux usées résiduelles par voie d'oxydation électrochimique et modélisation du processus électrolytique par la méthodologie de plan de surface de réponse », thèse de doctorat ; Université du Québec ;(2011).
- [28] K. Madi, N. Benmehdi ; « Modélisation et Optimisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation photo catalytique d'un colorant azoïque (Jaune Viocryle) » ; mémoire de l'ingénieur ; Université de Bejaia ; (2010)
- [29] J. Goupy;« What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods? »; Analytica Chimica Acta 544 (2005); 184–190.
- [30] G. Sado et M. C. Sado ;« Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité » ; Ed. Afnor Technique ;(1991).
- [31] J. Goupy,« Plans d'expériences pour surfaces de réponse », Ed Dunod, Paris (1999).
- [32] P. Ozil, « Plans d'expériences : méthode de TAGUCHI » ; E.N.S. d'Electrochimie et d'Electrometallurgie INPG ;(1997).
- [33] I. Yahiaoui, F. Aissani, F. Fourcade, A. Amrane, « removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode)coupled to activated sludge culture », Chemical Engeneering journal; 221 (2013); 418-425.
- [34] I. Yahiaoui ; « Etude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent (Ag⁺) dans un réacteur à lit fixe » ; mémoire de Magister ; université de Bejaia ; (2007).
- [35] :S. Saoudi,H.Ouezna ; « Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié » ; mémoire de Master ;Université de Bejaia ;(2013).

[36] : H.Yu Jing, T. Wen, C. Fan, G. Zhong, A. Xu, « Efficient adsorption/photodegradation of organic pollutants from aqueous systems using Cu₂O nanocrystals as a novel integrated photocatalytic adsorbent » , Journal of Materials Chemistry A, (2014); 14563–14570.

[37] Arinjay Kumar¹, Shashi Kumar, Surendra Kumar ;« Adsorption of resorcinol and Catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics »; Elsevier;(2003); 3015–3025.

[38] Keith K.H. Choy, John F. Porter, G. McKay «Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon »; Chemical engineering journal; (2004);133-145.

Références

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du transfert de matière dans le procédé d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur une bentonite acide. Ce travail concerne la modélisation et l'optimisation par un plan fractionnaire, afin de déterminer les relations reliant les différents facteurs choisis à savoir : la température de travail, la concentration du bleu de Méthylène, la masse de l'adsorbant et le pH de la solution. Comme sortie nous avons choisi trois réponses : le coefficient de transfert de masse externe k_f (cm/s), le coefficient de diffusion interne D_e (cm²/s) et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g).

Les deux premiers modèles obtenus sont linéaires avec des interactions et le troisième linéaire sans interactions. L'étude des effets principaux nous a permis de déduire que : Le transfert de masse externe est favorisé en milieu basique à température importante et pour des solutions diluées. Le coefficient de diffusion D_e est plutôt important en milieu acide et pour de faibles températures. La quantité q_e adsorbée est par ailleurs meilleure dans le cas de solutions concentrées et de faibles suspensions. Les valeurs optimales des facteurs choisis, nous permettant d'obtenir la meilleure réponse pour les trois modèles sont : $T = 30^\circ\text{C}$ et $\text{BM} = 117.5\text{mg/L}$ et $M = 0.0325\text{mg}$ et $\text{pH} = 8.75$

Mots clés : Adsorption, transfert de matière, argile, colorant, plan d'expérience.

Abstract

This work focuses on the study of mass transfer in the adsorption process of methylene blue (MB) on an acid bentonite. This work relates to the modeling and optimization for a fractional design, to determine the relationships between the different factors selected as follows: the working temperature, the concentration of methylene blue, the mass of adsorbent and the pH of the solution. As output we chose three answers: the coefficient of external mass transfer k_f (cm/s), the internal diffusion coefficient (cm²/s) the amount adsorbed at equilibrium, q_e (mg/g).

The first two models are obtained with linear and linear interactions third without interactions. The study of the effects Principals allowed us to infer that: The external mass transfer is favored in basic medium to high temperature and dilute solutions. From the diffusion coefficient is rather large in acid medium and low temperatures. The amount adsorbed q_e is also better in the case of concentrated solution and low suspensions. The optimal values of selected factors, allowing us to get the best response for the three models are: $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{BM} = 117.5\text{mg/L}$, $M = 0.0325\text{mg}$ and $\text{pH} = 8.75$

Keywords: Adsorption, mass transfer, clay, dye, design of experiments