

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique
Université M.Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire de Master

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie
option : Chimie des matériaux

Présenté par

Mouna MOUDA

Analyse statistique avancée des modèles d'adsorption : dépollution des effluents industriels

Soutenu le 25 Juin 2018 devant le jury d'examen :

Présidente : Dalal HARKATI - Maître de conférences "A" - UMKB
Examinatrice : Hamida BOUSSEHEL - Maître de conférences "B" - UMKB
Encadreur : Samir KENOUCHE - Maître de conférences "B" - UMKB

Table des matières

1	Pollution générée par les colorants textiles et phénomène d'adsorption	8
1.1	C'est quoi un Colorant ?	8
1.2	Domaines d'utilisation des colorants	9
1.3	Toxicité des colorants	9
1.4	Pollutions issus de l'industrie textile	10
1.4.1	Eutrophisation	10
1.4.2	Sous oxygénation	11
1.4.3	Bioaccumulation	11
1.5	Mécanisme de fixation des colorants	11
1.6	Principe de l'adsorption	12
1.7	Types d'adsorption	13
1.7.1	L'adsorption physique (physisorption)	13
1.7.1.1	Forces de Van Der Waals	14
1.7.2	L'adsorption chimique (chimisorption)	16
1.7.2.1	Texture de l'absorbant	16
1.7.2.2	Nature de l'absorbat	16
1.7.2.3	Condition de l'expérimentation	16
1.8	Les adsorbants	17
1.8.1	Charbons actifs	17
1.8.2	Alumines, $Al_2O_3 \Delta n(H_2O)$	17
1.8.3	Zéolithes	17
1.8.4	Argiles	18
1.9	Les adsorbants d'origine naturelle	18
1.10	Isotherme d'adsorption	18
1.10.1	L'isotherme de type I	19
1.10.2	L'isotherme de type II	19

1.10.3	L'isotherme de type III	20
1.10.4	L'isotherme de type IV	20
1.11	Modélisation de l'adsorption	20
1.11.1	Modèle de Langumir	20
1.11.2	Modèle de Freundlich	21
1.11.3	Modèle de Temkin	21
1.12	Les applications de l'adsorption	22
1.13	Conclusion	22
2	Outils statistique	23
2.1	Ajustement : les fondements	23
2.1.1	Intervalle de confiance	25
2.1.2	Statistique de Student	26
2.2	Qualité de l'ajustement	28
2.3	Analyse de la variance	30
2.4	Intervalle de confiance des coefficients	31
2.5	Diagnostic de la régression	32
2.5.1	Boxplot	32
2.5.2	Effet levier	33
2.5.3	Cook's D	33
3	Analyse et traitements statistiques des résultats	34
3.1	Préparation de l'adsorbant	34
3.2	Protocole expérimental	35
3.2.1	Analyse des concentrations résiduelles	36
3.3	Ajustement des points expérimentaux	38
3.4	Signification des coefficients	41
3.4.1	Statistique de Student	41
3.4.2	Test de comparaison de corrélations	42
3.5	Détermination de la chaleur d'adsorption	43
3.6	Conclusion générale	44

Table des figures

1.1	Formule topologique du méthyle-orange. Formule brut $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ avec $M = 305.35 \text{ g/mol}$	12
1.2	Formule topologique du bleu de bromothymol. Formule brut $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$ avec $M = 624.38 \text{ g/mol}$	12
1.3	Simulation du potentiel de Lennard-Jones ($N = 2$) avec Matlab	15
1.4	Différents types d'isothermes d'adsorption	19
2.1	Distribution et fonction de répartition de la loi de Student	27
2.2	Illustration des trois types d'écarts lors d'un ajustement	29
2.3	Boxplot	32
3.1	Dispositif expérimental	35
3.2	Dispositif de filtration	35
3.3	Correction de la ligne de base. En haut, spectre non corrigé. En bas, spectre corrigé puis ajusté	36
3.4	Spectres uv-visible. Colorant A : $\lambda_{max} = 464 \text{ nm}$ et Colorant B : $\lambda_{max} = 430 \text{ nm}$	37
3.5	Courbes d'étalonnage uv-visible	37
3.6	Droite de régression du modèle de Langmuir	38
3.7	Droite de régression du modèle de Freundlich	39
3.8	Droite de régression du modèle de Temkin	39

Liste des tableaux

1.1	Pourcentage de fixation de quelques colorants	12
2.1	Table de l'analyse de la variance	30
3.1	Résultats d'adsorption	38
3.2	Résultats de la régression	40
3.3	Test de Student	41

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la résilience qu'il m'a donné afin de mener à bien ce travail de Master.

Mes vives remerciements vont à M. Kenouche Samir, d'avoir encadré mon mémoire de Master, pour sa gentillesse, pour ses conseils judicieux, ces compétences et de m'avoir dirigé tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Mme. Boussehel Hamida pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le Jury. C'est avec la même sincérité que j'adresse mes remerciements à Mme. Harkati Dalal d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie du jury .

Je voudrais également adresser mes remerciements a tous ceux qui m'ont aidé afin de mener ce travail à son terme. J'exprime ma gratitude à ma famille ainsi que ma belle-famille qui m'ont toujours soutenue et encouragée dans la voie que je m'étais fixée. Je remercie particulièrement mes parents qui m'ont stimulé et encouragé pendant la réalisation de ce travail. Mes vifs remerciements vont bien entendu à mon époux Walid ainsi qu'à ma petite ange Djouri. Enfin, je remercie, tous mes amis et mes collègues, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de prés ou de loin durant la réalisation de ce mémoire.

Introduction Générale

L'eau présente dans la nature ainsi que celle utilisée à des fins industrielles et domestiques est constamment oblitérée par la pollution de diverses origines. Cette pollution se matérialise par la présence de substances chimiques suivant les trois formes de l'état de la matière : solides, liquides ou gazeux. Elles présentent aussi des tailles et des structures chimiques très diverses. Parmi les plus importantes sources de pollution de l'eau, on distingue les sources : urbaine, agricole, naturelle, et industrielle.

La problématique des effluents industriels est devenu de plus en plus présente et préoccupante. Le dénominateur commun des effluents industriels tire son origine du fait qu'ils contiennent presque systématiquement des polluants organiques toxiques. Le développement durable et la nécessité de protection de l'environnement exigent que ces substances nuisibles contenus dans les effluents industriels soient éliminés jusqu'aux teneurs admises par les normes internationales. Par ailleurs, les effluents aqueux industriels sont définis comme étant des rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières destinées à la fabrication de produits industriels ou des biens de consommation. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique libère également des substances d'origine minérale, on citera à titre illustratif les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture, certains résidus rejetés par la métallurgie tels que le Plomb Pb, le Cadmium Cd et le Mercure Hg.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de colorants textiles par du charbon actif commercial. La capacité d'adsorption a été modélisée par trois modèles : Langmuir, Freundlich et Temkin. Par ailleurs, le manuscrit est organisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre, on présentera des notions élémentaires sur le phénomène de l'adsorption ainsi que quelques généralités sur les colorants textiles. Le deuxième chapitre sera dédié à la présentation des concepts de base des outils statistique utilisés afin de traiter et d'analyser les résultats de l'adsorption. On abordera dans le dernier chapitre, le traitement

statistique, l'analyse ainsi que l'interprétation de tous les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de Master.

Enfin, une conclusion générale terminera ce manuscrit en exposant les perspectives envisagées et les améliorations qui peuvent être apportées.

Pollution générée par les colorants textiles et phénomène d'adsorption

Généralités et notions élémentaires

Il existe une pléthore de polluants organiques dans la nature avec des degrés de dangerosité plus au moins élevé. Ces substances peuvent être cancérigènes ou même mutagènes, il s'avère donc nécessaire de les éliminer. Il est d'usage de classer ces polluants organiques en un certain nombre de classes à l'instar des phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides. Ils sont de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines). Elle proviennent également des rejets industriels. Parmi ce type de pollution, on cite notamment l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, engendrant des effets néfastes pour la faune et la flore. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agroalimentaires. Les colorants industriels constituent la classe prépondérante de polluants organiques. Ces derniers présentant une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et donc difficile à éliminer. Ils constituent un facteur de risque aussi bien pour la santé que pour notre environnement. Il est donc plus que nécessaire de développer des procédés de décolorations efficaces afin d'annihiler ces substances chimiques. Cette partie est tirée des références [1,2].

1.1 C'est quoi un Colorant ?

Un colorant est une substance colorée intrinsèquement et est susceptible de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense de ces substances tire son origine de la diversité structurale et chimique des molécules. En effet, un colorant est une substance capable d'absorber certains rayonnements électromagnétiques et de restituer ainsi les couleurs com-

plémentaires. Ce sont des espèces organiques présentant dans leurs molécules trois groupes principaux : le chromophore, l'auxochrome et la matrice. Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus conventionnels sont le nitro ($-NO_2$), le diazo ($-N = N-$), le nitroso ($-N = O$), le thiocarboxyl ($-C = S$), le carboxyl ($-C = O$) ainsi que les alcènes ($-C = C-$). L'absorption de ces radiations lumineuses par le chromophore est due à des transitions électroniques s'opérant au sein de la molécule. Elle devient ainsi chromogène. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés auxochrome. Ces groupes auxochromes permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur de ces substances. Ils peuvent développer des fonctions acides et/ou des fonctions basiques. Les atomes restants forment la matrice du colorant, c'est la troisième partie du colorant. Parmi ces derniers on citera : Amino ($-NH_2$), Méthylamino ($-NHCH_3$), Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$), Hydroxyl ($-OH$), Alkoxy ($-OR$) et de façon générale les groupements donneurs d'électrons.

1.2 Domaines d'utilisation des colorants

Ces substances ont un spectre d'utilisation très large. Leurs principaux domaines d'applications sont notamment : la coloration du papier, de cuire, des matières plastiques, vernies, peinture, encres, cosmétiques, produits alimentaires et pharmaceutiques. En photographie comme sensibilisateurs, en Biologie pour la coloration des préparations microscopiques ainsi que comme indicateurs colorés en Chimie.

Afin de cerner l'importance des colorants, il suffit d'examiner le pourcentage de présence de ces espèces chimiques, dans les produits manufacturés, pour les différents domaines d'application suivants :

- Textiles 60 %
- Papiers 10 %
- Matières plastiques et élastomères 10 %
- Cuire et fourrures 3 %
- Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie 17%

1.3 Toxicité des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par

leurs dérivés aminés. Selon EPA (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffère d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, Phtalogènes, Cyanurés, sel de Baryum et de Plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

Miller s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N = N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et/ou rhinite d'origine professionnelle.

1.4 Pollutions issus de l'industrie textile

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements. Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés. Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement.

1.4.1 Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en

oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

1.4.2 Sous oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de la régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau. par ailleurs, l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales.

1.4.3 Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

1.5 Mécanisme de fixation des colorants

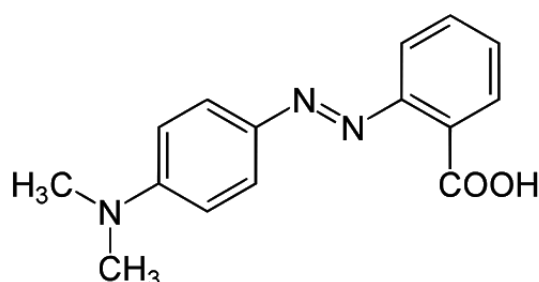
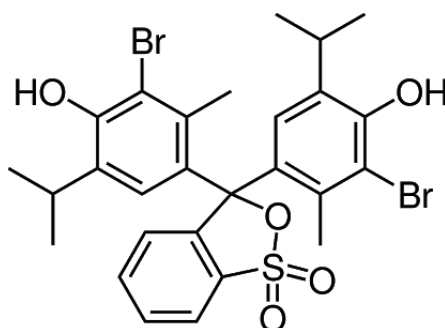
C'est le groupement réactif du colorant qui va réagir avec le groupement réactif de la fibre. Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées.

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude caustique-carbonate de sodium) qui absorbe l'atome du groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. Le pourcentage de fixation des colorants diffère d'un colorant à un autre. Le tableau ci-dessous, regroupe les estimations des degrés de fixation de différents colorants sur les fibres textiles.

Dans le cadre de cette étude, nous étudions la rétention de deux colorants massivement utilisés dans l'industrie textiles. Ces colorants sont méthyle-orange (ou hélianthine) et le bleu de bromothymol (ou BBT). ci-dessous la structure chimique des deux colorants.

TABLE 1.1 – Pourcentage de fixation de quelques colorants

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 - 95	5 - 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 - 5
Direct	Cellulose	70 - 95	5 - 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 - 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 - 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 - 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

FIGURE 1.1 – Formule topologique du méthyle-orange. Formule brut $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ avec $M = 305.35 \text{ g/mol}$ FIGURE 1.2 – Formule topologique du bleu de bromothymol. Formule brut $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$ avec $M = 624.38 \text{ g/mol}$

1.6 Principe de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption se manifeste à chaque fois qu'un gaz est en contact avec une surface solide. L'adsorption se produit sur les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Il en résulte que les molécules de la phase gazeuse sont alors plus au moins retenues par les atomes superficiels du solide et se concentrent, en conséquence, à sa surface. L'adsorption a pour conséquence la diminution de l'énergie libre de surface du solide, car les molécules adsorbées perdent des degrés de liberté durant ce processus. À l'inverse la désorption est le phénomène qui consiste à libérer les molécules du

gaz retenus par adsorption à la surface d'un solide. Les lois de l'adsorption sont gouvernées par (1) les forces de Van Der Waals qui sont à l'origine de l'adsorption physique et (2) les liaisons de valence qui sont responsables de l'adsorption chimique. Cette dernière, met en jeu un échange d'électrons entre l'adsorbat et les couches superficielles de l'adsorbant, elle suppose la formation d'un composé chimique à la surface du solide, comme dans le cas d'une réaction chimique. Elle modifie les propriétés du solide étudié contrairement à l'adsorption physique. La capacité d'adsorption est intimement liée au rapport spécifique : surface/poids de l'adsorbant. Ainsi, les adsorbants les plus efficaces présentent des surfaces spécifiques supérieures à $600\text{ m}^2/\text{g}$. Après un temps de contact suffisant, on atteint un équilibre d'adsorption dépendant de la nature de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température. L'adsorbant le plus utilisé dans l'industrie est incontestablement le charbon actif. Ce dernier est obtenu à partir du chauffage du bois à très haute température en absence de l'air. Lorsque le bois est chauffé à plus de 900 C° , le charbon obtenu est dépourvu de toute contamination. Il existe sous forme de grain ou en poudre. Le charbon actif possède une structure poreuse très développée. En effet, broyé finement, le diamètre des grains peut être $< 0.5\text{ nm}$ et sa surface spécifique avoisinant $1500\text{ m}^2/\text{g}$. Dans un grain, un pore est défini comme étant une cavité fermée ou ouverte. Cette cavité doit être plus profonde que large. Ainsi, la largeur d'un pore est comptée pour la dimension la plus faible. Selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), il existe trois gammes de distribution poreuse [1] : Macropores (pores $> 50\text{ nm}$), Mésopores ($2\text{ nm} < \text{pores} < 50\text{ nm}$), Micropores (pores $< 2\text{ nm}$) et les Mégapores (pores $> 7.5\text{ }\mu\text{m}$). Le suivi de l'adsorption, pour un système Solide-Liquide, est atteint en portant la quantité en soluté adsorbé par gramme de l'adsorbant en fonction de la concentration en soluté dans la phase liquide. L'adsorption est un phénomène exothermique et la chaleur dégagée est appelée chaleur d'adsorption. Elle diminue si la température augmente. Par contre, la désorption (relargage de la molécule adsorbée) est un phénomène endothermique. Il y'a lieu de préciser également que toute étude du phénomène d'adsorption doit être inéluctablement précédée par la détermination du temps de contact. Ce dernier traduit le temps nécessaire à la saturation de l'adsorbant considéré [2].

1.7 Types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mise en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [1,2].

1.7.1 L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Les énergies mises en jeu sont généralement beaucoup plus faibles par rapport à la chimisorption. La chaleur d'adsorption est de l'ordre de 5 à 25 kJ/mol . Cette

d'adsorption est caractérisée par [3] :

- Établissement rapide de l'équilibre d'adsorption entre les deux phases.
- L'adsorption est défavorisée par l'élévation de la température.
- L'adsorption est totalement réversible et non spécifique.
- Elle peut avoir lieu en monocouche et en multicouche.

1.7.1.1 Forces de Van Der Waals

Les forces intermoléculaires de Forces de Van der Waals peuvent être regroupées en trois types, selon que les molécules (ou atomes) en interaction sont pourvues ou non de moments dipolaires permanents.

A - Interaction dipôle-dipôle, effet Keesom

Cet effet intervient lorsque les molécules en interaction possèdent des moments dipolaires permanents. Ces derniers s'orientent alors de façon à ce que leur énergie d'interaction soit minimale. L'énergie potentielle moyenne d'attraction est donnée par l'expression [2] :

$$U_K(r) = -\frac{1}{3 k_B T} \times \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \varepsilon_0} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{Keesom}}{r^6} \quad (1.1)$$

B - Induction dipolaire, effet Debye

Toute particule est polarisable, plongée dans un champ électrique, crée par une autre particule du milieu, elle acquiert un moment dipolaire induit. En effet, le dipôle électrique permanent d'une particule polaire crée un champ électrique qui déforme le nuage électronique d'une autre particule polaire ou apolaire voisine : il se forme alors un moment dipolaire induit. L'énergie potentielle d'interaction entre la molécule polaire de moment μ et une molécule voisine de polarisabilité α est donnée par [2] :

$$U_D(r) = -\frac{2 \mu^2 \alpha}{(4\pi \varepsilon_0)^2} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{Debye}}{r^6} \quad (1.2)$$

C - Interaction de polarisation mutuelle, effet London

Cet effet intervient pour les particules dépourvues de moment électrique permanent. Le nuage électronique d'une particule est en mouvement perpétuel, ainsi, à chaque instant la particule possède un moment dipolaire instantané. Ce dernier, induit à son tour un moment dipolaire sur une particule voisine. Ceci explique l'existence de forces attractives entre molécules neutres non polaires. Cette interaction porte également le nom de : effet de dispersion. Son énergie potentielle d'interaction vaut [2] :

$$U_L(r) = -\frac{3 E_i \alpha^2}{(4\pi \varepsilon_0)^2} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{London}}{r^6} \quad (1.3)$$

Les trois effets que nous venons de voir présentent individuellement une nature attractive. Ce sont des interactions attractives qui se manifeste à longue distance. Il en découle qu'une force de Van der Waals s'écrit comme une somme de toutes ces contributions, soit :

$$U_{VDW}(r) = -\int_{\infty}^r F(r) dr = -\frac{C_{VDW}}{r^6} \quad (1.4)$$

À partir de cette relation, on déduit que la force d'attraction intramoléculaire (force de Van der Waals) qui dérive de ce potentiel d'interaction, varie en $1/r^7$. C'est donc une force qui agit à très courte portée. Néanmoins, cette force d'attraction est diminuée par un terme qui tiens compte d'une interaction répulsive qui est due au chevauchement des nuages électroniques pour les faibles distances de contact. Ce terme est de la forme $\sim C/r^{12}$. Comme on vient de le voir, l'adsorption des gaz par les solides fait intervenir des forces et par conséquent, d'énergies intermoléculaires. Dans le cas de molécules simples, on modélise ces interactions au moyen du potentiel de Lennard-Jones. Pour une population de N particules, son expression en fonction de la distance r entre les deux noyaux atomiques est donnée par [2] :

$$U_{LJ}(r) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 4 \varepsilon_{i,j} \left[\left(\frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^6 \right] \quad (1.5)$$

Avec, ε représente le minimum de l'énergie potentielle et σ est la distance intermoléculaire correspondant à ε , c'est-à-dire ($U_{LJ} = 0$).

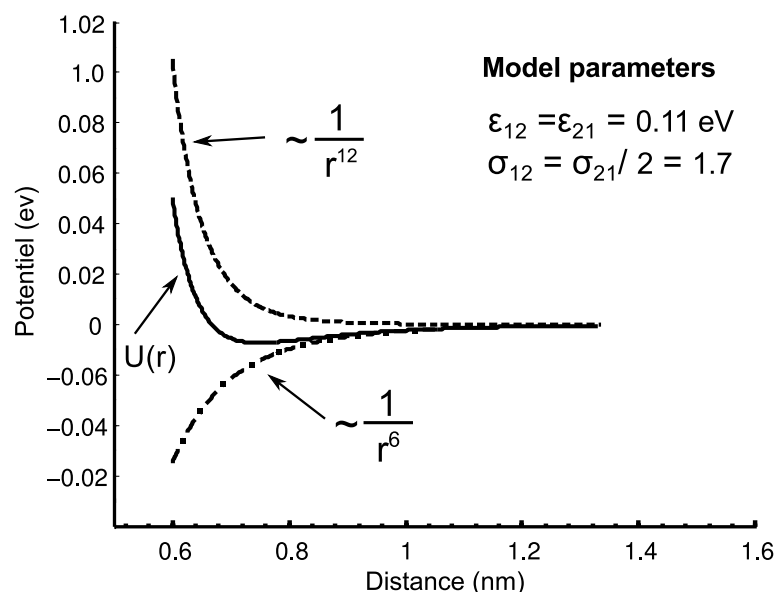


FIGURE 1.3 – Simulation du potentiel de Lennard-Jones ($N = 2$) avec Matlab

En observant cette courbe, on remarque que le terme en $1/r^{12}$ est prédominant à courte distance. Ce terme modélise la répulsion entre les nuages électroniques des atomes qui commencent à se chevaucher à une certaine distance de contact. Par conséquent, l'énergie de cette interaction augmente brusquement. L'exposant 12 a été déterminé de manière totalement empirique. En revanche, le terme en $1/r^6$, devient prépondérant à de longue distance et tient en compte de l'interaction attractive. Les paramètres ε et σ dépendent de la nature des particules en interaction.

1.7.2 L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cadre de l'adsorption chimique, il s'agit de l'établissement d'une véritable liaison chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules de l'adsorbat. Cela donne naissance à une nouvelle espèce chimique à l'interface. L'adsorption chimique met en jeu des chaleurs d'adsorption allant de 40 à 100 KJ/mol . Ce type d'adsorption est caractérisé par les propriétés suivantes [3,4] :

- Elle est irréversible et spécifique.
- L'établissement de l'équilibre d'adsorption est relativement long.
- L'adsorption est favorisée par l'élévation de la température.
- L'adsorption se fait en monocouche.

L'efficacité de rétention d'un adsorbat par un solide adsorbant dépend à la fois des caractéristiques physico-chimiques aussi bien de l'adsorbant que de l'adsorbat. Parmi ces caractéristiques physico-chimiques, on peut citer :

1.7.2.1 Texture de l'absorbant

Dans cette catégorie, on peut énumérer la surface spécifique de l'adsorbant, sa distribution de la taille des pores, son volume poreux ainsi que la densité et la nature des groupes fonctionnels se trouvant à sa surface.

1.7.2.2 Nature de l'absorbat

Pour une même molécule d'adsorbat, l'adsorption dépendra de sa masse moléculaire, de sa polarité, de sa capacité à se solubiliser, de sa taille stérique ainsi que la présence ou non de groupements fonctionnels acides et/ou basiques.

1.7.2.3 Condition de l'expérimentation

Pour un même couple adsorbant-adsorbat, le processus d'adsorption dépendra également des conditions opératoires considérées. On citera, à titre illustratif, la concentration en adsorbant et en adsorbat, la température de travail, la présence ou non d'espèces compétitives

pour les mêmes sites d'adsorption, le pH du milieu, le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que la vitesse d'agitation.

1.8 Les adsorbants

Le charbon actif est de loin l'adsorbant le plus utilisé à l'échelle industrielle. Ce matériau développe des surfaces spécifiques très importantes, elle peuvent dépasser les $1500\text{m}^2/\text{g}$, caractérisant ainsi une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi des surfaces spécifiques appréciables. Rappelons que plus la surface spécifique est importante, plus grande sera la quantité de molécules d'adsorbat retenue par le solide adsorbant. Les adsorbants les plus couramment utilisés sont [4,5] :

1.8.1 Charbons actifs

Toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné. La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix. Ces Matériaux sont préparés à haute température, sont utilisés pour la régénération des solvants, la purification de CO_2 et des gaz industriels et le fractionnement des hydrocarbures. L'activation du matériau se fait par voie physique, au gaz ou chimique. Leur chaleur d'adsorption est en général plus faible que celle des autres adsorbants et donc leur régénération plus facile.

1.8.2 Alumines, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Fabriquées à partir de bauxite par traitement thermique. Ce sont des corps extrêmement poreux et partiellement hydratés. Elles sont couramment employées pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides les silices, $(\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O})$ fabriquées à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employées pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.

1.8.3 Zéolithes

Ce sont des aluminosilicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Elles diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Elles sont utilisées pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.

1.8.4 Argiles

Les argiles sont connues comme adsorbants de certains ions métalliques en les maintenant dans un état d'échange. Plusieurs types d'argiles sont utilisés en particulier la montmorillonite, la bentonite et la kaolinite grâce à leurs propriétés d'adsorption et leur capacité d'échange cationique intéressante. Les polymères réticulés, auxquels on a conféré une structure micro ou nanoporeuse, ou encore une fonctionnalité chimique, par exemple les échangeuses d'ion. Généralement, l'utilisation des adsorbants conventionnels dans le processus d'adsorption est très sollicitée, à cause de leur capacité élevées d'adsorption et leur grande surface spécifique. Toute fois ces adsorbants sont très coûteux. Actuellement, de nombreux tests d'adsorption sur des impuretés organique et inorganique ont été réalisés sur d'autres supports moins onéreux tels que les argiles, les sous produits agricoles et les sous produits minéral.

1.9 Les adsorbants d'origine naturelle

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et moins coûteuses. Elle est utilisée pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets minérale et végétal Les produits naturels disponibles en grande quantité ou certains déchets industriels minéraux et agricoles peuvent présenter un potentiel adsorbant intéressant pour le traitement des eaux usées. Le choix de ces matériaux doit se faire en fonction de leur pouvoir adsorbant et de la quantité disponible géographiquement. La valorisation de matériaux naturels, assez abondants et pratiquement sans coût, s'en passant même l'adsorbant le plus connu qu'est le charbon actif mais dont le coût est relativement élevé. A titre d'exemple, beaucoup de travaux sont rapportés dans la littérature, concernant l'utilisation des adsorbants issus de sous-produits agricoles tels que les déchets du café, paille de soja, déchet de thé et la sciure de bois.

1.10 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est caractéristique du couple adsorbant/adsorbat considéré. Les équilibres d'adsorption, pour une température donnée, sont représentés par des graphiques donnant la quantité adsorbée (n_a) par gramme du solide adsorbant (m_s), en fonction de la pression d'équilibre P ou de la pression relative P/P_0 . L'analyse de ces isothermes permettra par la suite de déterminer, entre autre, la structure poreuse des adsorbants.

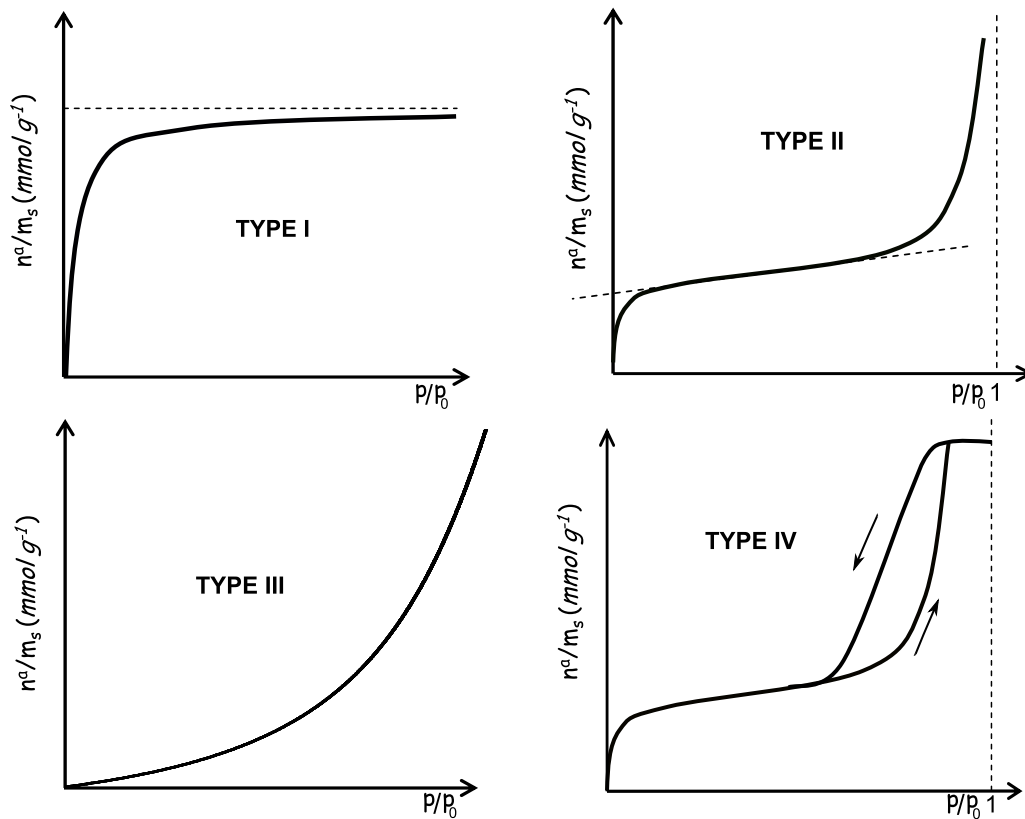


FIGURE 1.4 – Différents types d'isothermes d'adsorption

Il existe d'autres types d'isotherme [6,7], mais on s'est limité uniquement aux isothermes les plus répandues. Dans ce qui suit, nous décrivons les principales caractéristiques de ces isothermes.

1.10.1 L'isotherme de type I

Cette isotherme est caractéristique des solides microporeux. Le diamètre des pores est de même ordre de grandeur des dimensions d'une molécule de gaz : les pores se remplissent préférentiellement, même aux faibles pressions. La quantité adsorbée correspondant au palier est celle nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface du solide.

1.10.2 L'isotherme de type II

Cette isotherme est de loin la plus couramment rencontrée, elle traduit l'adsorption sur des surfaces faiblement poreuses. Ce type d'isotherme intervient dans une adsorption en multicouche. Le point d'inflexion de la courbe nous indique que la première couche est totalement saturée et par conséquent la multicouche peut se produire au fur et à mesure que la pression relative augmente [8].

1.10.3 L'isotherme de type III

Cette isotherme est assez rare. Elle indique la formation de multicouches avant même que la surface du solide ne soit recouverte d'une monocouche. Un tel comportement laisse penser que la surface du solide est hétérogène et que l'adsorption se produit préférentiellement avec des sites où les forces d'attraction sont les plus fortes [8,15,16].

1.10.4 L'isotherme de type IV

Cette isotherme a la particularité de présenter une boucle hystérèses qui se manifeste lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et de la désorption. Elle s'obtient avec des gaz facilement liquéfiables et sur des solides mésoporeux. On constate également l'apparition d'une condensation capillaire, d'où le phénomène d'hystérésis : le chemin de l'adsorption est différent de celui de la désorption. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture du solide adsorbant [8,15,16].

1.11 Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé au moyen de multitudes de modèles mathématiques dont chacun d'eux repose sur des hypothèses simplificatrices. Parmi les modèles les plus couramment utilisés en phase aqueuse, on cite :

1.11.1 Modèle de Langumir

Ce modèle, fut le premier à être proposé pour décrire les fondements de la théorie de l'adsorption. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [8, 17, 18, 19] :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant, tous les sites sont équivalents.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, ceci donne lieu à une adsorption monocouche.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins (absence d'interactions entre espèces adsorbées).

Ce modèle exprime l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules d'adsorbat et celle de l'adsorbant. À une température constante et en phase aqueuse, la quantité adsorbée Q_a est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_∞ , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité (ou d'équilibre) K_L selon l'équation :

$$Q_a = \frac{n_a}{m} = \frac{Q_\infty k_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.6)$$

L'allure de cette courbe est croissante et saturante. Q_a étant la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) ou ($mmol/g$) et m représente la masse de l'adsorbant. Q_∞ est la capacité d'adsorption à la saturation correspondant à la formation d'une monocouche. La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déterminer les paramètres d'ajustement Q_∞ et K_L .

$$\frac{1}{Q_a} = \frac{1}{Q_\infty K_L C_e} + \frac{1}{Q_\infty} \quad (1.7)$$

À partir donc de la connaissance de l'aire occupée par une molécule, on peut remonter à la valeur de la surface spécifique du solide adsorbant.

1.11.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich permet de modéliser les isothermes d'adsorption pour des surfaces énergétiquement hétérogènes. Ceci concernant la formation de multicouches à la surface du solide. Freundlich a supposé que la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec le taux de recouvrement de la surface du solide. La relation mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation [8, 17, 18, 19] :

$$Q_a = K_f \times C_e^{1/n} \quad (1.8)$$

Les paramètres d'ajustement K_f et n désignent respectivement la capacité d'adsorption en (mg/g) et une constante indiquant la force l'adsorption. L'équation de Freundlich peut être représentée sous une forme linéaire comme suit :

$$\log(Q_a) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \times \log(C_e) \quad (1.9)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de n . Ainsi, pour n inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

1.11.3 Modèle de Temkin

Ce modèle prend en considération les interactions intermoléculaires à la surface du solide. Ainsi ces interactions latérales sont exprimées à travers le paramètre A , selon l'équation :

$$Q_a = B \times \ln(AC_e) \quad \text{avec} \quad B = \frac{RT}{b} \quad (1.10)$$

Avec, A (L/g) est la constante de l'isotherme de Temkin, b (J/mol) constante exprimant la chaleur d'adsorption, R est la constante des gaz parfaits et T température absolue (K).

- $A > 0$: interactions répulsives
- $A = 0$: isotherme de Langmuir
- $A < 0$: interaction attractives

1.12 Les applications de l'adsorption

Les domaines d'applications du processus d'adsorption sont multiples. D'abord, ce phénomène est largement utilisé dans la catalyse hétérogène, aussi bien en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés. On citera notamment l'application du charbon actif dans les masques à gaz. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution, par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc...), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de gel de silice qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau. De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or *III* par adsorption sur l'alumine, la silice ou le kaolin. En distingue plusieurs procédés d'adsorption à l'échelle industrielle tel que [9,10] :

- Raffinage des produits pétroliers.
- Chromatographie en phase gazeuse
- Décoloration des jus sucrés.
- Séparation des composés chimiques.
- Purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ; traitement des eaux.
- Dessiccation de produits organiques industriels.

1.13 Conclusion

Dans le présent chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. En dernier lieu, nous avons mis en exergue quelques applications inhérentes aux procédés d'adsorption.

L'objectif premier d'un ajustement des données expérimentales, est la recherche du modèle théorique qui représente (ou qui ajuste) le mieux les données expérimentales. Dans certains cas, la représentation graphique est suffisante pour appréhender la relation mathématique liant les données expérimentales à ajuster. Dans d'autres cas, la connaissance a priori du modèle théorique est indispensable. La régression doit permettre d'interpréter et de prévoir les variations de la variable dépendante (y_i) en fonction de la variable expliquée (x_i), supposée connue. De nombreuses méthodes existent pour ajuster les paramètres du modèle théorique afin de choisir le meilleur ajustement. Dans cette section, on abordera la régression linéaire¹ au sens **des moindres carrés**.

2.1 Ajustement : les fondements

Le fondement de la méthode des moindres carrés est régi par la minimisation de la somme quadratique des écarts (encore appelés résidus) entre les données expérimentales et le modèle considéré. Le but consiste à trouver le modèle théorique, de forme générale $f(x_i; \theta_i)$, qui ajuste le mieux les mesures expérimentales. Avec, θ_i sont les paramètres du modèle en question et ayant une signification physique. Dans la méthode des moindres carrés, ces derniers sont déterminés par minimisation d'une *fonction-objectif* (appelée aussi *fonction de coût* ou *critère d'optimisation*), notée $S(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2)$ ². Ainsi, le critère d'optimalité est

1. Le mot linéaire ici s'applique aux coefficients et non pas à la variable explicative. Dans ce cas $\frac{\partial f(a_i, x_i)}{\partial a_i} \neq f(a_i)$. Pour un modèle non-linéaire on aura $\frac{\partial f(a_i, x_i)}{\partial a_i} = f(a_i)$.

2. Il convient de remarquer que la fonction $S(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2)$ (voir l'équation (2.2)) est strictement convexe.

celui de la minimisation des résidus. Les estimations, $\hat{\theta}_1$ et $\hat{\theta}_2$, traduisent le minimum de la *fonction-objectif*. Nous allons illustrer ce propos, en considérant dans un premier temps une droite linéaire : $\hat{y}_i = \theta_1 x_i + \theta_2$

$$S(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2) = \sum_i^n e_i^2 = \sum_i^n (y_i - f(x_i; \theta_i))^2 \quad (2.1)$$

$$S(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2) = \sum_i^n e_i^2 = \sum_i^n (y_i - \theta_1 \times x_i - \theta_2)^2 \quad (2.2)$$

Cette expression traduit la somme de toutes les distances verticales, dont l'unité est celle des abscisses, entre les données expérimentales et le modèle théorique considéré. Mathématiquement, cette minimisation s'exprime par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{\delta S(\theta_1, \theta_2)}{\delta \theta_1} \right|_{\theta_1=\hat{\theta}_1} = \sum_{i=1}^n 2 (y_i - \hat{\theta}_1 \times x_i - \hat{\theta}_2) \times (-x_i) = 0 \\ \left. \frac{\delta S(\theta_1, \theta_2)}{\delta \theta_2} \right|_{\theta_2=\hat{\theta}_2} = \sum_{i=1}^n 2 (y_i - \hat{\theta}_1 \times x_i - \hat{\theta}_2) \times (-1) = 0 \end{array} \right. \quad (2.3)$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2 \left[\sum_{i=1}^n y_i - \hat{\theta}_1 \sum_{i=1}^n x_i - \hat{\theta}_2 \right] \times (-x_i) = 0 \\ 2 \left[\sum_{i=1}^n y_i - \hat{\theta}_1 \sum_{i=1}^n x_i - \hat{\theta}_2 \right] \times (-1) = 0 \end{array} \right. \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2 \left[- \sum_{i=1}^n y_i x_i + \hat{\theta}_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 + \hat{\theta}_2 \sum_{i=1}^n x_i \right] = 0 \\ 2 \left[- \sum_{i=1}^n y_i + \hat{\theta}_1 \sum_{i=1}^n x_i + \hat{\theta}_2 \right] = 0 \end{array} \right. \quad (2.5)$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \hat{\theta}_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 + \hat{\theta}_2 \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i x_i \\ \hat{\theta}_1 \sum_{i=1}^n x_i + \hat{\theta}_2 = \sum_{i=1}^n y_i \end{array} \right. \quad (2.6)$$

Ce système d'équations peut s'écrire sous forme matricielle, selon :

Elle admet un minimum en un unique point ($\hat{\theta}_1$ et $\hat{\theta}_2$), lequel est obtenu en annulant les dérivées partielles de S .

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \hat{\theta}_1 \\ \hat{\theta}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n x_i y_i \\ \sum_{i=1}^n y_i \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

Le vecteur des paramètres estimés s'obtient :

$$\begin{bmatrix} \hat{\theta}_1 \\ \hat{\theta}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i & 1 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n x_i y_i \\ \sum_{i=1}^n y_i \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

Ainsi, la pente $\hat{\theta}_1$ et l'ordonnée à l'origine $\hat{\theta}_2$ sont déterminées à partir des formules :

$$\hat{\theta}_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad \text{et} \quad \hat{\theta}_2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

2.1.1 Intervalle de confiance

On donne sans démonstration les incertitudes commises sur les deux paramètres d'ajustement en question [21] :

$$\Delta \hat{\theta}_1 = t_{n-2, \alpha} \times s_{\hat{\theta}_1} = t_{n-2, \alpha} \times \frac{s_r}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2.9)$$

$$\Delta \hat{\theta}_2 = t_{n-2, \alpha} \times s_{\hat{\theta}_2} = t_{n-2, \alpha} \times s_r \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2.10)$$

Avec $t_{n-2, \alpha}$ (voir la table (3.6)) est le quantile de la loi de Student, à $n - 2$ degrés de liberté, pour un niveau de confiance $1 - \alpha$ et s_r est l'écart-type sur les résidus, donnée par :

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (2.11)$$

On l'appelle aussi l'erreur quadratique moyenne. Plus la valeur de s_r est faible, meilleur est l'ajustement. A partir des equations ci-dessus, on comprend sans peine que plus l'écart-type des coefficients est faible, plus les valeurs estimées de $\hat{\theta}_1$ et $\hat{\theta}_2$ sont précises. cela se traduit par les observations suivantes :

- Les mesures x_i doivent être dispersées autour de leur moyenne \Rightarrow la quantité statistique $\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$ doit être le plus grand possible.
- Le terme $\sum_{i=1}^n x_i^2$ doit être le plus faible possible. Les x_i doivent présenter une faible moyenne en valeur absolue.
- L'erreur quadratique moyenne s_r doit être la plus faible possible. Plus s_r est faible, plus la droite de régression est proche des points expérimentaux.
- Plus il y a de points expérimentaux (n grand), meilleure est la précision des paramètres d'ajustement.
- L'incertitude affectant les paramètres d'ajustement dépend aussi de niveau de confiance fixé $(1 - \alpha)$ à travers le coefficient de Student $t_{n-2, \alpha}$.

La méthode des moindres carrés fournit des variances minimales pour les coefficients estimés. Cette propriété est stipulé par le théorème de Gauss-Markov. La démonstration de ce théorème dépasse largement le cadre de ce cours. L'important pour l'étudiant en sciences expérimentales, est d'avoir une démarche compréhensible et rigoureuse afin d'analyser ce type de problématique.

2.1.2 Statistique de Student

Le test de signification des coefficients est réalisé au moyen du test de Student³. Un coefficient (ou effet) est dit significatif si la variable qui lui est associée a une influence sur la réponse. Dans ce cas de figure, la p-value est la probabilité qu'un coefficient soit négligeable. On calcule cette p-value à partir du rapport du coefficient à son écart-type [22] :

$$t_{obs} = \frac{|\hat{\theta}_i|}{\sigma_{\hat{\theta}_i}} \quad (2.12)$$

On testera à cet effet, les deux hypothèses suivantes :

$$\begin{cases} \mathcal{H}_0 \implies \hat{\theta}_i = 0 & \text{coefficient non significatif} \\ \mathcal{H}_1 \implies \hat{\theta}_i \neq 0 & \text{coefficient significatif} \end{cases} \quad (2.13)$$

Si $p\text{-value} = \mathbb{P}_{\mathcal{H}_0}(T > t_{obs}) < \alpha \implies$ l'hypothèse \mathcal{H}_0 est rejetée au risque 5%. Dans les logiciels de statistique, la probabilité $\mathbb{P}_{\mathcal{H}_0}(T > t_{obs})$ est calculée selon :

$$p\text{-value} = \mathbb{P}(T > t_{obs}) = 1 - \mathbb{P}(T < t_{obs}) = 1 - \Phi(t_{obs}) \quad (2.14)$$

3. On l'appelle aussi test de nullité d'un coefficient.

Avec $\Phi(t_{obs})$ est la fonction de répartition de la loi de Student ou encore la distribution cumulative de la loi de Student (Student's t cumulative distribution function). L'hypothèse H_0 est acceptée dans le cas où :

$$1 - \Phi(t_{obs}) \geq 0.05 \quad (2.15)$$

et elle est rejetée si

$$1 - \Phi(t_{obs}) < 0.05 \quad (2.16)$$

Dans le cas où l'hypothèse \mathcal{H}_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas, au risque α , significativement différent de zéro. Ainsi, la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse. L'allure de la distribution de la loi de Student et de celle de sa fonction de répartition sont représentées ci-dessous.

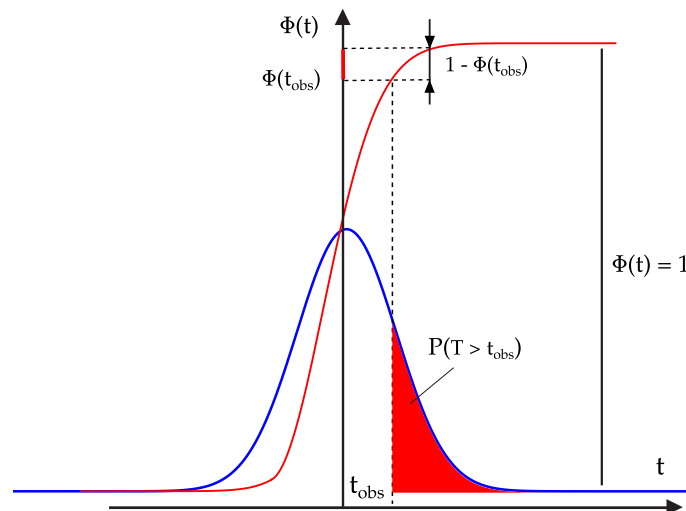


FIGURE 2.1 – Distribution et fonction de répartition de la loi de Student

Pour les étudiants (es) qui ont du mal à se familiariser avec le calcul des probabilités, peuvent comparer directement le quantile $t_{n-2,\alpha}$ (voir la table (3.6)) à celui calculé à partir de la statistique de Student.

Le test impose : $\mathbb{P}(T > t_{n-2,\alpha}) = \alpha$

Si $t_{obs} > t_{n-2,\alpha} \Rightarrow \mathbb{P}(T > t_{obs}) < \mathbb{P}(T > t_{n-2,\alpha}) \Rightarrow \mathbb{P}(T > t_{obs}) < \alpha$

L'hypothèse \mathcal{H}_0 est rejetée au risque α

Si $t_{obs} < t_{n-2,\alpha} \Rightarrow \mathbb{P}(T > t_{obs}) > \mathbb{P}(T > t_{n-2,\alpha}) \Rightarrow \mathbb{P}(T > t_{obs}) > \alpha$

L'hypothèse \mathcal{H}_0 est acceptée au risque α

2.2 Qualité de l'ajustement

Une fois l'ajustement accompli, la prochaine étape qui s'impose est celle de la mesure de la qualité de cet ajustement. On dispose de plusieurs outils statistiques permettant de quantifier la qualité d'un ajustement. Ces outils ont pour point commun, la mesure de la force de liaison pouvant exister entre les x_i et les y_i . La *variance* est définie comme étant la somme des carrés des écarts à la moyenne divisée par le nombre de degrés de liberté (*df*).

$$\mathbb{V}(y_i) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (2.17)$$

Cette grandeur statistique a pour unité, le carré de l'unité de la grandeur mesurée. En revanche, afin de quantifier la dispersion des mesures expérimentales, par rapport à la *moyenne*, on se sert plutôt de *l'écart-type*. Elle s'exprime comme la racine carrée de la *variance*.

$$\sigma(y_i) = \sqrt{\mathbb{V}(y_i)} \quad (2.18)$$

Ce choix est dicté, par la nécessité d'exprimer la dispersion dans une unité similaire à celle des données expérimentales. Ceci aura pour conséquence la facilitation des comparaisons. Dans les sciences expérimentales (physique, chimie et biologie), on prend *l'écart-type* des variables expliquées (y_i), comme mesure de l'erreur expérimentale. Le $n-1$ *df*, provient du fait que les n écarts à la *moyenne* correspondants ne sont pas indépendants. En d'autres mots, ces écarts sont liés par une relation mathématique, qui est la *moyenne*. Avant de présenter les différents outils permettant l'évaluation de la qualité de l'ajustement, il y'a lieu de distinguer trois types d'écart qui interviennent lorsqu'on procède à un ajustement. Ces écarts sont : l'erreur d'ajustement (notée Δ_y), l'erreur expérimentale (notée σ_y) et le résidu ou la variance totale (notée E_y). Ces écarts sont illustrés dans la figure ci-dessous.

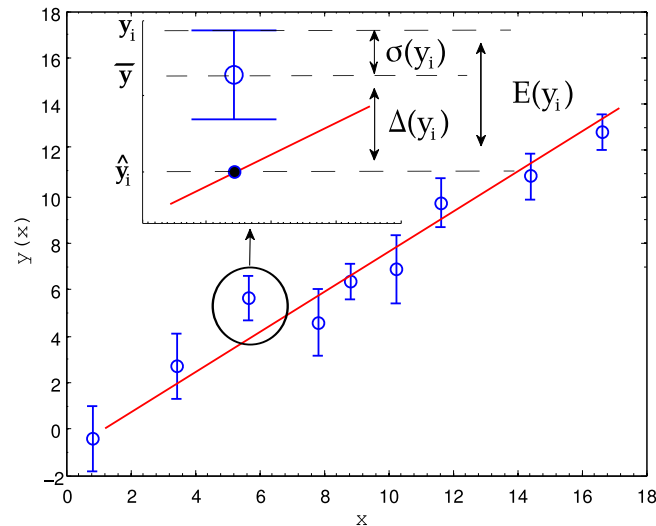


FIGURE 2.2 – Illustration des trois types d'écarts lors d'un ajustement

D'après ce graphique, l'erreur expérimentale s'écrit $\sigma_y = y_i - \bar{y}$, l'erreur d'ajustement $\Delta_y = \bar{y} - \hat{y}_i$ et l'écart total (résidu) $E_y = y_i - \hat{y}_i$. Avec, \hat{y}_i est la valeur prédite par le modèle au point i . Il en ressort ainsi [29] :

$$\underbrace{y_i - \hat{y}_i}_{\text{résidu}} = \underbrace{y_i - \bar{y}}_{\text{err. expérimentale}} + \underbrace{\bar{y} - \hat{y}_i}_{\text{err. d'ajustement}} \quad (2.19)$$

Le résidu s'écrit comme étant la somme de l'erreur expérimentale et de l'erreur d'ajustement, soit [23] :

$$E_y = \sigma_y + \Delta_y \quad (2.20)$$

Pour la somme des carrés des écarts, on aura :

$$\underbrace{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}_{\text{variance des résidus}} = \underbrace{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}_{\text{variance expérimentale}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n (\bar{y} - \hat{y}_i)^2}_{\text{variance d'ajustement}} \quad (2.21)$$

ou bien sous la forme compact

$$\sum_i E_{y_i}^2 = \sum_i \sigma_{y_i}^2 + \sum_i \Delta_{y_i}^2 \quad (2.22)$$

Le travail de l'expérimentateur consiste à chercher le modèle mathématique qui convient le mieux aux données mesurées, de façon à minimiser le plus possible l'erreur d'ajustement Δ_y . En d'autres mots, il faudra vérifier que la somme des carrés des écarts d'ajustement soit très proche de la somme des carrés des écarts expérimentaux. Si l'on souhaite aller plus loin dans la comparaison des deux variances (expérimentale et ajustement), on peut utiliser la statistique de Fisher, notée **F**. Cette statistique fera l'objet de la prochaine section.

2.3 Analyse de la variance

Le principe de l'analyse de la variance consiste à comparer le rapport entre la variance d'ajustement et la variance expérimentale, en utilisant le test de Fisher. Cette statistique (rapport des deux variances suivant leur degrés de liberté respectifs) permet de quantifier la probabilité que la variance de l'ajustement soit négligeable devant la variance expérimentale. Plus la valeur de F est faible (Δ_y/σ_y) plus la variance d'ajustement est négligeable devant l'erreur expérimentale. La relation (2.21) est à la base de l'analyse de la variance. La statistique de Fisher est donnée par [23] :

$$F_{\text{obs}} = \frac{\frac{\text{variance du manque d'ajustement}}{df_1}}{\frac{\text{variance expérimentale}}{df_2}} \implies F_{\text{obs}} = \frac{\sum_i \Delta_{y_i}^2}{\sum_i \sigma_{y_i}^2} \times \frac{df_2}{df_1} \quad (2.23)$$

Avec df (The degrees of freedom) est le nombre de degré de liberté pour chaque variance. Dans les logiciels de statistique, les résultats de l'analyse de la variance sont rassemblés sous forme d'un tableau, appelé *table de l'analyse de la variance* (One-way analysis of variance). Dans le cas présent (anova à un facteur), cette table se présente sous la forme suivante [23] :

TABLE 2.1 – Table de l'analyse de la variance

Source	SS	df	MS	F	probability
Inter	CMF	df1	CMF/df1	F_{obs}	p-value
Intra	CMR	df2	CMR/df2		
Total	CMT	df1+df2			

Le coefficient de détermination est défini par [22] :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.24)$$

Il quantifie le pourcentage des variations de la variable dépendante, "expliqué" par la variable explicative. Ce coefficient est compris entre 0 et 1. Plus sa valeur est proche de l'unité, meilleur est l'ajustement (\hat{y}_i sont proches des y_i). Le coefficient de corrélation est défini par [29] :

$$R = (\text{signe de la pente}) \sqrt{R^2} \quad (2.25)$$

Ce coefficient est compris entre -1 et 1 . Le signe $(+)$ caractérise les droites ascendantes et le signe $(-)$ pour les droites descendantes. Pour les régressions multilinéaires, on préfère utiliser le coefficient de détermination ajusté [29] :

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{n - k}{n - 1} \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.26)$$

Toutes ces grandeurs statistique qu'on vient d'aborder ont pour objectif de répondre à la question : est-ce que le modèle choisi par l'expérimentateur est celui qui convient le mieux pour les données ?

2.4 Intervalle de confiance des coefficients

Nous avons déjà écrit $\hat{A} = (X^t X)^{-1} X^t Y$. La matrice X est déterministe, elle est supposée parfaitement connue. Les réponses mesurées Y sont des variables aléatoires, elles sont donc entachées d'erreurs. À partir de la relation précédente, on comprend que les incertitudes entachant les réponses mesurées se répercutent sur les coefficients. Les incertitudes commises sur les coefficients sont déterminées suivant la relation [23] :

$$\text{Diag} [\mathbb{V}(\hat{A})] = \sigma_r^2 \text{Diag} [(X^t X)^{-1}] \quad (2.27)$$

Dans cette relation, σ_r^2 représente la variance des résidus et $\mathbb{V}(\hat{B})$ est la matrice variance-covariance des coefficients. Les variances des coefficients sont situés sur la diagonale et leur covariance sont les éléments situés hors de la diagonale. Ces éléments servent à évaluer le coefficient de corrélation. Dans cette étude, nous prendrons en compte uniquement les éléments diagonaux car ils sont directement liés à la précision des coefficients. Afin de mieux appréhender la relation (2.27), nous allons l'explicitier pour un modèle à deux facteurs avec interaction, il vient :

$$\begin{pmatrix} \mathbb{V}(\hat{a}_0) & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \mathbb{V}(\hat{a}_1) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \mathbb{V}(\hat{a}_2) & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & \mathbb{V}(\hat{a}_{12}) \end{pmatrix} = \sigma_r^2 \begin{pmatrix} h_1 & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & h_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & h_3 & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & h_4 \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

En identifiant les deux termes de l'équation (2.28), on obtient :

$$\begin{aligned} \mathbb{V}(\hat{a}_0) &= h_1 \sigma_r^2 & \mathbb{V}(\hat{a}_1) &= h_2 \sigma_r^2 \\ \mathbb{V}(\hat{a}_2) &= h_3 \sigma_r^2 & \mathbb{V}(\hat{a}_{12}) &= h_4 \sigma_r^2 \end{aligned}$$

Ou bien en terme d'écart-type, on obtient :

$$\begin{aligned}\sigma(\hat{a}_0) &= \sqrt{h_1} \sigma_r & \sigma(\hat{a}_1) &= \sqrt{h_2} \sigma_r \\ \sigma(\hat{a}_2) &= \sqrt{h_3} \sigma_r & \sigma(\hat{a}_{12}) &= \sqrt{h_4} \sigma_r\end{aligned}$$

On peut désormais définir les intervalles de confiance des quatre paramètres :

$$\begin{aligned}\hat{a}_0 &= \pm \sqrt{h_1} \sigma_r & \hat{a}_1 &= \pm \sqrt{h_2} \sigma_r \\ \hat{a}_2 &= \pm \sqrt{h_3} \sigma_r & \hat{a}_{12} &= \pm \sqrt{h_4} \sigma_r\end{aligned}$$

Les coefficients estimés doivent être affichés avec autant de décimales que leurs écarts-types respectifs. Par ailleurs, la relation (2.27) mis en avant deux sources d'erreur entachant les coefficients. La première source est celle des réponses mesurées via le terme de la variance résiduelle. La second source est liée à l'emplacement des points expérimentaux via la matrice X . Un mauvais emplacement des points se répercute sur la précision des coefficients.

2.5 Diagnostic de la régression

2.5.1 Boxplot

Un Boxplot, ou une boîte à moustache sert à représenter schématiquement une distribution d'une loi de probabilité. Cette représentation graphique peut être un moyen très utile pour détecter rapidement d'éventuels points atypiques. Le Boxplot utilise cinq grandeurs statistiques pour résumer l'ensemble des données.

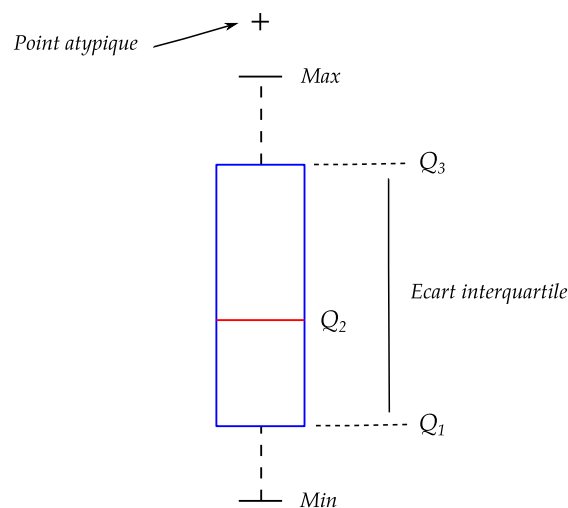


FIGURE 2.3 – Boxplot

Ces grandeurs sont : un minimum, trois quartiles Q1, Q2 (médiane), Q3 et un maximum. Le boxplot est notamment utile pour la comparaison de plusieurs groupes d'observations.

Comme il a été souligné précédemment l'écart inter-quartile exprime la distance entre le premier et le troisième quartile, soit $Q_i = Q_3 - Q_1$. Cet écart met en avant les valeurs extrêmes d'une dispersion de 50% des effectifs autour de la médiane (Q_2). Autrement dit, il contient 50% des valeurs de la série statistique. Notons également que cet écart est défini pour toutes les variables, sauf les variables nominales.

2.5.2 Effet levier

L'estimation des paramètres d'ajustement est très sensible à la présence de points extrêmes susceptibles d'affecter sérieusement les résultats. L'impact d'un point éloigné de la variable explicative, est donné par le **levier** défini pour chaque observation [21] :

$$h_i = \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^n h_i = p + 1 \quad \text{et} \quad \frac{1}{n} \leq h_i \leq 1$$

Avec $p = 1$ pour la régression linéaire simple. Un point x_i présente un effet levier important si $h_i > 2(p + 1)/n$. L'effet levier apparait pour des observations ayant des valeurs de la variable explicative loin du centre. Autrement dit, la distance $x_i - \bar{x}$ est élevée. Une observation avec un h_i proche de 1 est une observation avec un levier extrêmement important.

Un point ayant un effet levier important est susceptible de **masquer** ou bien de créer une **fausse** corrélation.

2.5.3 Cook's D

L'effet levier survient pour des points expérimentaux ayant des variables explicatives loin du barycentre \bar{x} . Un résidu élevé pointe plutôt des valeurs atypiques de la variable à expliquer, ou la réponse. Ces deux diagnostics peuvent se combiner en une seule mesure synthétique définie par la distance de Cook [22] :

$$D_i = \frac{h_i}{p(1 - h_i)^2} \left(\frac{e_i^2}{s_r^2} \right) \quad (2.29)$$

Une valeur de D_i supérieure à 1, suggère que l'observation i est une mesure influente. Le terme "influent" signifie que l'absence ou la présence de l'observation considérée change substantiellement la valeur des coefficients de régression.

Analyse et traitements statistiques des résultats

Protocole expérimental, statistique descriptive et inférentielle

Il existe une myriade d'applications du processus d'adsorption dans le domaine industriel. On citera à ce titre, la décoloration des produits pétroliers, la purification de l'air, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, traitement des eaux usées et le fractionnement des d'hydrocarbures. Dans ce mémoire de Master, nous utiliserons deux colorants textiles comme substances modèles de pollution d'origine organique. Le but principal de ce travail est d'étudier les possibilités de rétention de ces polluants par le charbon actif. Au cours de l'étude expérimentale, les essais en réacteur statique permettront de suivre les quantités adsorbées, en solution aqueuse, sur charbon actif commercial. Les résultats ainsi générés feront l'objet d'un ajustement par des modèles d'adsorption classiques. A cet effet, nous avons testé les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

3.1 Préparation de l'adsorbant

Dans cette opération, on pèse 5 g de charbon actif commercial qu'on va sécher à l'étuve à une température de 110 C° pendant 24 h. Ensuite, le refroidissement s'opère dans un dessiccateur mené d'une substance hygroscopique afin de capter l'humidité dans le but de décongestionner les pores du solide.

3.2 Protocole expérimental

Une solution mère de deux colorants (méthyle-orange et le bleu de bromothymol) avec une concentration de 150 mg/L a été préparée en mélangeant une quantité appropriée des deux colorants, à l'état liquide, dans l'eau distillée. Les solutions mères ont été judicieusement diluées par l'eau distillée aux concentrations initiales désirées. Des tests d'adsorption ont été réalisés en utilisant une masse du charbon de 1.00 g par litre de solution pour les deux colorants. Avant d'entamer les tests d'adsorption, nous avons dans un premier temps commencer par quantifier le temps de contact pour les deux colorants. La température d'adsorption est mesurée à l'ambient. Une agitation modérée a été conservée afin de permettre une bonne mise en contact de l'adsorbant et de l'adsorbat. Le dispositif expérimental utilisé est illustré ci-dessous.

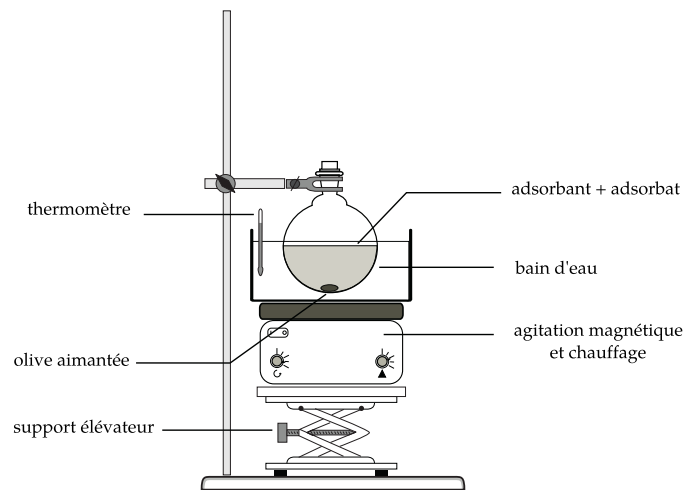


FIGURE 3.1 – Dispositif expérimental

La filtration a été menée par l'utilisation d'un dispositif Büchner. Les filtrats récupérés ont été analysés par spectrophotométrie uv-visible afin de calculer les concentrations résiduelles (C_e).

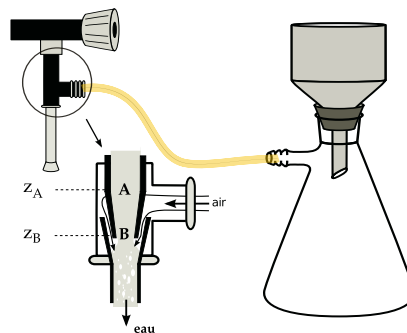


FIGURE 3.2 – Dispositif de filtration

La grandeur d'intérêt considérée étant la quantité adsorbée des deux colorants. La formule de calcul est donnée par :

$$Q_a = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (3.1)$$

Avec, C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre du colorant considéré (mol/L), V est le volume de la solution (L) et m est la masse du solide adsorbant.

3.2.1 Analyse des concentrations résiduelles

L'analyse des concentrations résiduelles a été conduite par spectrophotométrie UV-Visible. Avant de déterminer ces concentrations, nous avons mesuré la longueur d'onde maximale ($A = f(\lambda)$) pour les deux colorants, méthyle-orange (colorant A) et le bleu de bromothymol (colorant B).

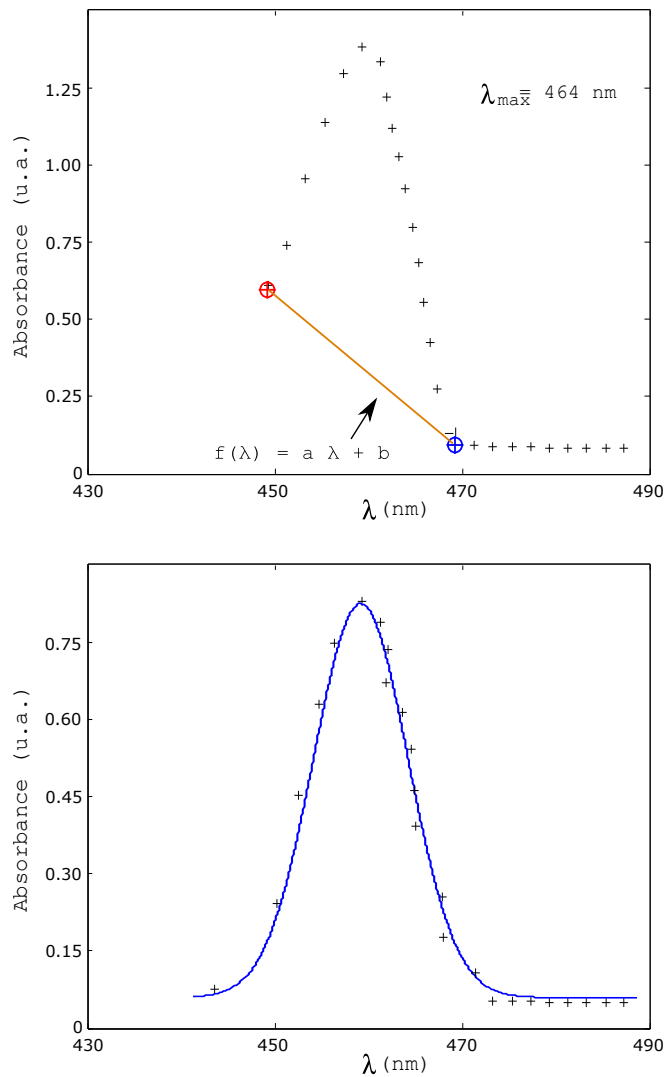


FIGURE 3.3 – Correction de la ligne de base. En haut, spectre non corrigé. En bas, spectre corrigé puis ajusté

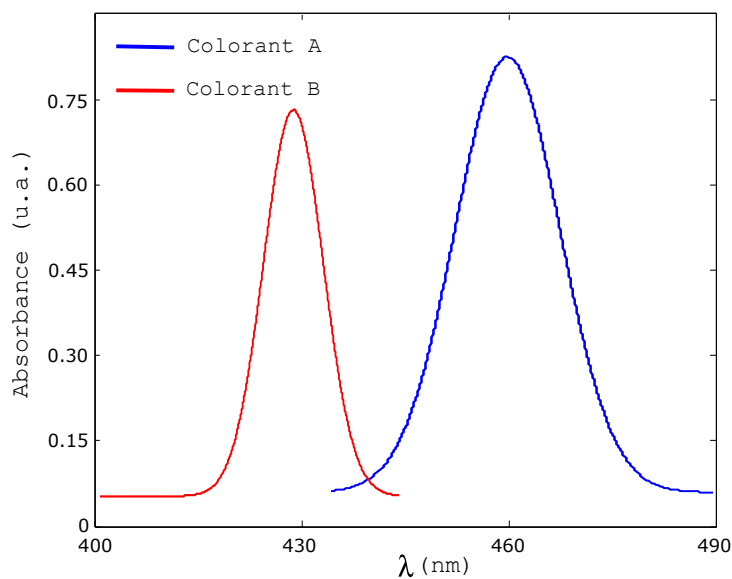


FIGURE 3.4 – Spectres uv-visible. Colorant A : $\lambda_{max} = 464 \text{ nm}$ et Colorant B : $\lambda_{max} = 430 \text{ nm}$.

Une fois la ligne de base des spectres est corrigée, on a déterminé la longueur d'onde maximale pour chacun d'eux. Nous avons ensuite calculé les courbes d'étalonnage en prenant λ_{max} , comme longueur d'onde de travail. Les deux courbes d'étalonnage sont présentées dans le graphique ci-dessous.

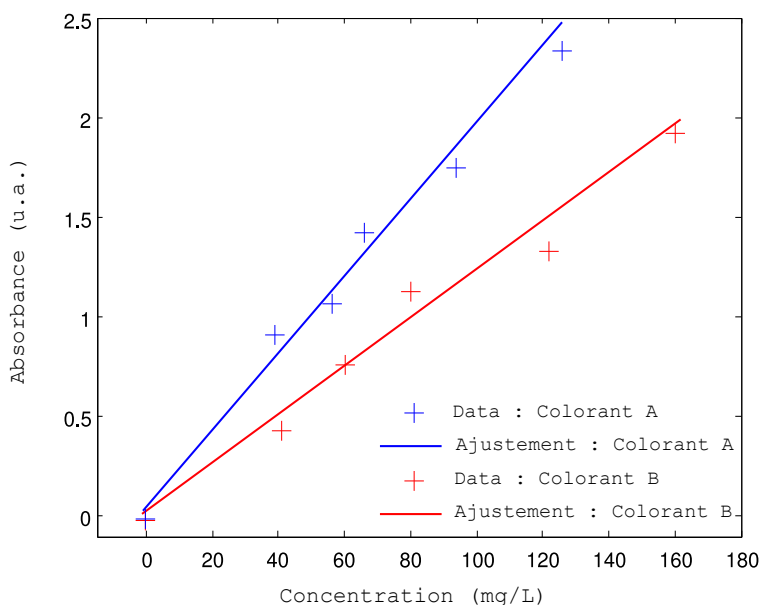


FIGURE 3.5 – Courbes d'étalonnage uv-visible

Il convient de noter que pour des raisons extra-scientifiques, nous avons poursuivi cette étude en se servant uniquement du colorant A.

3.3 Ajustement des points expérimentaux

Les résultats des tests d'adsorption pour les trois modèles sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

TABLE 3.1 – Résultats d'adsorption

Modèle	C_e	Q_e	C_e/Q_a
Langmuir	0.0400	4.9780	0.0080
	0.0800	9.9620	0.0080
	0.2100	15.0210	0.0131
	0.2710	19.8486	0.0133
	0.5552	24.6710	0.0220
Modèle	C_e	Q_e	$\log(Q_a)$
Freundlich	0.0612	5.0120	1.6120
	0.0941	9.9125	2.3201
	0.2101	15.0082	2.7125
	0.3410	19.8526	2.9725
	0.5111	24.7456	3.3022
Modèle	C_e	$\log(C_e)$	Q_a
Temkin	0.0610	-2.8112	4.9450
	0.0912	-2.5110	9.9120
	0.1910	-1.7125	10.0025
	0.3012	-1.1022	19.9201
	0.5221	-0.6123	24.5825

Ci-dessous, l'ajustement des données expérimentales avec la forme linéaire du modèle de Langmuir.

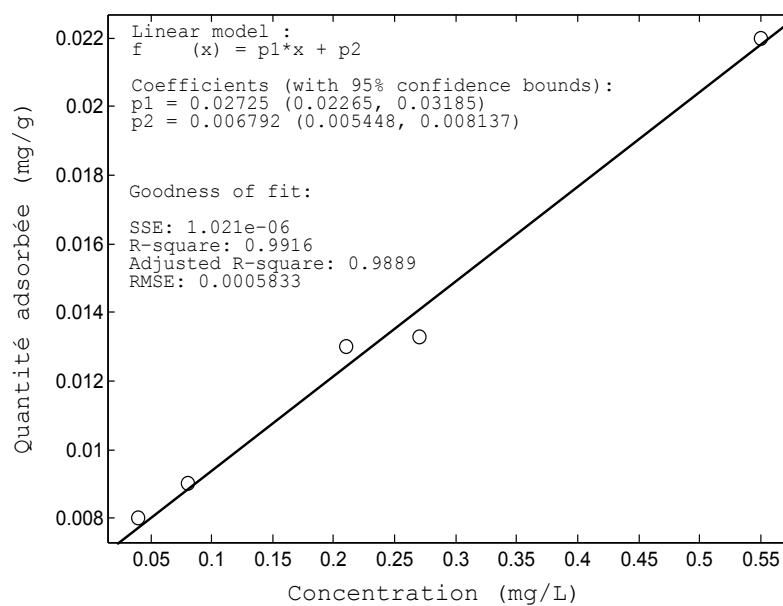


FIGURE 3.6 – Droite de régression du modèle de Langmuir

Les paramètres d'ajustement pour le modèle de Langmuir sont : $Q_{\infty} = 37.04 \text{ mg/g}$ et $k_L = 3.85 \text{ (L/g)}$. Ci-dessous, les ajustements des données avec la forme linéaire des modèles de Freundlich et de Temkin.

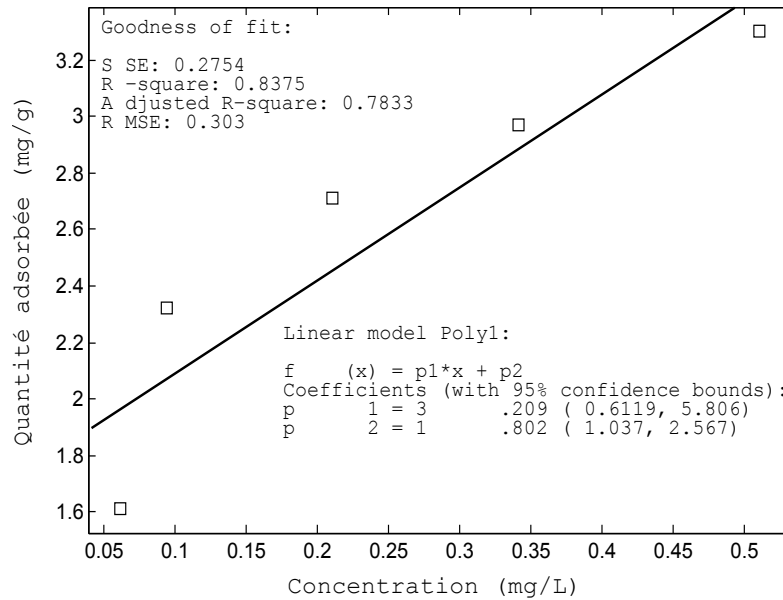


FIGURE 3.7 – Droite de régression du modèle de Freundlich

Les paramètres d'ajustement pour le modèle de Freundlich sont : $k_F = 6.02 \text{ (L/mg)}$ et $n = 0.31$.

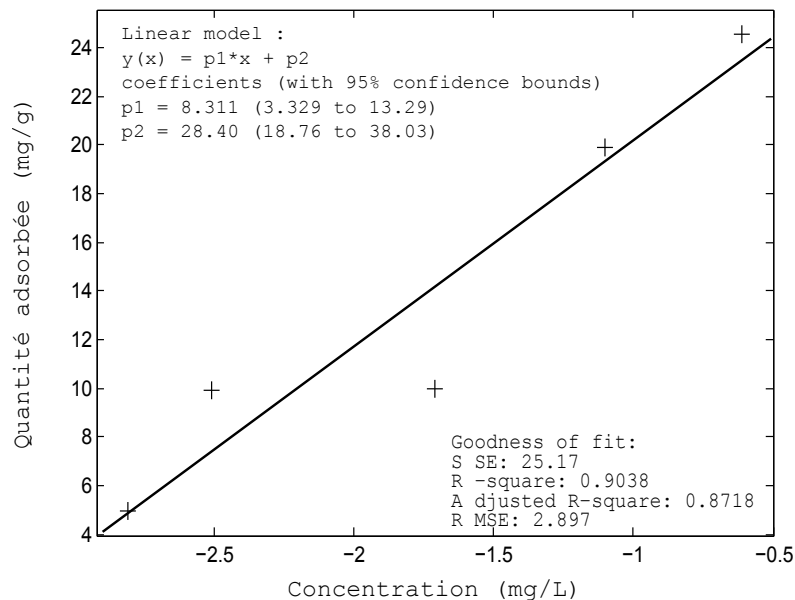


FIGURE 3.8 – Droite de régression du modèle de Temkin

Les paramètres d'ajustement pour le modèle de Temkin sont : $A = 29.95 \text{ (L/g)}$ et $B = 8.31$. Le tableau ci-dessous, rassemble les résultats portant sur le diagnostic de la régression. En examinant les valeur de l'effet levier h_{ii} pour le modèle de Langmuir, on

remarque que toutes les valeurs de h_{ii} sont inférieurs au seuil critique 0.80. Ceci est valable également pour les modèles de Freundlich et de Temkin. Ainsi, nous n'avons pas de points atypiques dans la direction des abscisses.

TABLE 3.2 – Résultats de la régression

quant. statistiques	y_i	\hat{y}_i	e_i	h_{ii}	D_i
Langmuir	0.0080	0.0079	-0.0001	0.4215	0.0257
	0.0090	0.0090	-0.0000	0.3380	0.0009
	0.0130	0.0125	-0.0005	0.2025	0.1100
	0.0133	0.0142	0.0009	0.2098	0.3568
	0.0220	0.0218	-0.0002	0.8082	1.9875
quant. statistiques	y_i	\hat{y}_i	e_i	h_{ii}	D_i
Frundlich	1.6120	1.9975	0.3855	0.4414	1.1446
	2.3200	2.1034	-0.2166	0.3619	0.2272
	2.7100	2.4756	-0.2344	0.2081	0.0993
	2.9700	2.8960	-0.0740	0.2691	0.0150
	3.3020	3.4415	0.1395	0.7195	0.9698
quant. statistiques	y_i	\hat{y}_i	e_i	h_{ii}	D_i
Temkim	4.9400	5.0442	0.1042	0.5293	0.0015
	9.9100	7.5374	-2.3726	0.3695	0.3119
	10.0000	14.1858	4.1858	0.2004	0.3273
	19.9200	19.2552	-0.6648	0.3226	0.0185
	24.5800	23.3274	-1.2526	0.5781	0.3037

S'agissant de la distance de Cook (D_i), on relève deux points dépassant le seuil critique valant l'unité. Cela concerne le dernier point pour l'ajustement de Langmuir $D_i = 1.98$ et le premier point pour l'ajustement de Freundlich $D_i = 1.14$. Une chose est sûre ces points sont atypiques. En recalculant les coefficients de corrélation en omettant ces points, nous avons constaté que la variation de ces derniers est minime. Tenant compte de ce résultat, les points en question sont atypiques mais ne sont pas influents, dans le sens où ils n'influencent pas la régression. Pour cette raison, nous avons décidé de les garder. Ci-dessous, les tests de Fisher respectivement pour les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. Rappelons que ce test statistique porte sur la signification de la régression.

$$f_{Lang} = \frac{\sum_i \Delta_{y_i}^2}{\sum_i \sigma_{y_i}^2} \times \frac{df_2}{df_1} = \frac{1.2106 \cdot 10^{-4}}{1.0207 \cdot 10^{-6}} \times \frac{3}{1} = 3.56 \cdot 10^2 \quad \text{avec} \quad \text{p.value} = 3.25 \cdot 10^{-4}$$

$$f_{Freud} = \frac{\sum_i \Delta_{y_i}^2}{\sum_i \sigma_{y_i}^2} \times \frac{df_2}{df_1} = \frac{1.6107}{0.0842} \times \frac{3}{1} = 57.3884 \quad \text{avec} \quad \text{p.value} = 0.0047$$

$$f_{Temk} = \frac{\sum_i \Delta_{y_i}^2}{\sum_i \sigma_{y_i}^2} \times \frac{df_2}{df_1} = \frac{236.5379}{25.1721} \times \frac{3}{1} = 28.1905 \quad \text{avec} \quad p.value = 0.0130$$

Une première lecture de ces résultats, on remarque que toutes les p.values sont inférieures au seuil 5%. Ainsi, toutes les régressions sont significatives. Plus dans le détail et classant les p.values par ordre croissant, la régression est plus significative pour le modèle de Langmuir, suivi de celle de Freundlich et enfin le modèle de Temkin.

3.4 Signification des coefficients

3.4.1 Statistique de Student

Le test de signification des coefficients des modèles mathématiques est mené au moyen du test de Student. Rappelons qu'un coefficient (ou effet) est dit significatif si la variable qui lui est associée a une influence sur la réponse. Dans ce cas de figure, la p-value est la probabilité qu'un coefficient soit négligeable. On calcule cette p-value à partir du rapport du coefficient β_i à son écart-type σ_{β_i} (ch. chapitre 2). Les résultats de la p-value sont portés dans le tableau ci-dessous.

TABLE 3.3 – Test de Student

Modèles	β_i	σ_{β_i}	t_i	<i>P.value</i>
Langmuir	0.0068	0.0004	16.0780	0.0005
	0.0273	0.0014	18.8625	0.0003
Freundlich	3.8015	0.1775	21.4195	0.0002
	0.7195	0.0950	7.5749	0.0048
Temkin	28.3968	3.0272	9.3806	0.0026
	8.3105	1.5652	5.3095	0.0130

A partir du tableau des résultats, on remarque que pour la constante β_1 , pour le modèle de Langmuir, par exemple, sa p-value est égale à 0.0005. Cela signifie que ce coefficient a 5 chances sur 10000 d'avoir une valeur égale à zéro. Il est par conséquent significativement différent de zéro. Il faut donc le conserver dans le modèle prédictif. On peut également interpréter ce résultat en disant que la présence ou l'absence de ce coefficient dans le modèle prédictif a un effet significatif sur la réponse. Par ailleurs, les coefficients du tableau présentent des p.values inférieures au seuil 5% (rejet de l'hypothèse nulle et acceptation de l'hypothèse alternative \mathbb{H}_1), par voie de conséquence tous ces coefficients sont significatifs. Ils seront donc conservés dans les modèles prédictifs. Ces derniers s'écrivent :

$$y_{Lang} = 0.007 (\pm 2 \sigma_{\beta_1}) x + 0.027 (\pm 2 \sigma_{\beta_2}) \quad (3.2)$$

$$y_{Freund} = 3.801 (\pm 2 \sigma_{\beta_1}) x + 0.719 (\pm 2 \sigma_{\beta_2}) \quad (3.3)$$

$$y_{Temk} = 28.397 (\pm 2 \sigma_{\beta_1}) x + 8.310 (\pm 2 \sigma_{\beta_2}) \quad (3.4)$$

Jusqu'à maintenant nous n'avons pas encore identifié le meilleur modèle en terme de prédiction. Le test de Fisher précédent permet juste de valider ou non la régression linéaire. Afin de dégager le meilleur modèle prédictif, nous avons choisi de mener un test de comparaison de corrélations.

3.4.2 Test de comparaison de corrélations

En examinant les coefficients de corrélation linéaire on s'aperçoit que les modèles de Langmuir et de Temkin présentent respectivement des valeurs de 0.99 et 0.90. Afin de trancher quel est le modèle le plus représentatif des données expérimentales, nous devons réaliser un test de comparaison de corrélations pour un même échantillon. La démarche consiste à répondre à la question : est-ce que la différence $|0.99 - 0.90|$ est significative ou non ?. L'hypothèse nulle du test est :

$$\mathcal{H}_0 : R_{yx} = R_{yz}$$

La statistique de Williams est calculée selon [24] :

$$w = (R_{yx} - R_{yz}) \times \frac{(n-1) \times (1 + R_{xz})}{2 \left(\frac{n-1}{n-3} \right) \times |R| + \left(\frac{R_{yx} + R_{yz}}{2} \right) \times (1 - R_{xz})^2} \quad (3.5)$$

La grandeur y étant la quantité adsorbée à l'équilibre. La variable x est la concentration à l'équilibre (C_e) pour le modèle de Langmuir. La variable z est la concentration à l'équilibre ($\log(C_e)$) pour le modèle de Temkin. Avec $|R|$ est le déterminant de la matrice des corrélations entre les variables. Analytiquement, ce quantité est obtenue selon :

$$|R| = 1 - (R_{yx}^2 + R_{yz}^2 + R_{xz}^2) + 2 R_{yx} R_{yz} R_{xz} \quad (3.6)$$

Notons que ce test est robuste notamment pour $n \geq 20$. Numériquement, nous avons $n = 5$, $R_{yx} = 0.99$, $R_{yz} = 0.90$, $R_{xz} = 0.94$, $|R| = 0.0014$ et $w = 2.6424$. La quantité statistique w suit une loi de Student à $(n - 3)$ degrés de liberté. Au risque 5%, la p-value du test de Student est égal à 0.1183, soit 12 %, conduisant ainsi à l'acceptation de l'hypothèse nulle. En conclusion, nous affirmons que la quantité adsorbée est identiquement corrélée à C_e et à $\log(C_e)$. A la lumière de ce résultat, nous pouvons conclure que les deux modèles de Langmuir et de Temkin collent identiquement aux données expérimentales. Ce résultat suggère que la surface du solide est hétérogène en terme de porosité. Sur la surface du matériau, il existe des

régions où les sites d'adsorption sont homogènes en terme de chaleur d'adsorption (Hypothèse de Langmuir), la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide. Nous avons aussi d'autres régions où les sites d'adsorption sont hétérogènes en terme de chaleur d'adsorption (Hypothèse de Temkin), une décroissance exponentielle entre la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement de la surface du solide.

3.5 Détermination de la chaleur d'adsorption

Les deux tests d'adsorption sont conduits à des températures assez voisines $T_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_2 = 30\text{ }^\circ\text{C}$. Dans ces conditions on peut quantifier la chaleur d'adsorption ΔH_{ad} (J/g), en considérant un pas de saturation constant de la surface du solide. En effet, Clausius-Clapeyron ont formulé la relation suivante :

$$\begin{aligned} d\ln C_m &= -\frac{\Delta H_{ad}}{R} \times \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln C_m = -\frac{\Delta H_{ad}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln C_m = +\frac{\Delta H_{ad}}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \\ &\Rightarrow \ln C_m = +\frac{\Delta H_{ad}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \end{aligned} \quad (3.7)$$

Avec, C_m étant la concentration du colorant correspondant à la quantité adsorbée à la saturation de la surface du solide, R est la constante des gaz parfaits valant 8.314 J/K mol et T température absolue (K). Pour $C_m = 0.55\text{ mg/L}$, numériquement la relation (3.7) donne : $\Delta H_{ad} = -11.80\text{ KJ/mol}$ confirmant ainsi qu'il s'agit bien d'une adsorption physique, elle est régie par des forces de Wan Der Waals. Le signe moins exprime la spontanéité du phénomène d'adsorption.

3.6 Conclusion générale

Ce présent manuscrit est organisé en deux grandes parties. Dans la première partie, il a été question de présenter les fondements théoriques du processus d'adsorption et quelques généralités sur la pollution générée par les colorants textiles. Cette partie nous a permis de dégager un état des connaissances général sur les deux premiers chapitres bibliographiques. La seconde partie du mémoire était dédiée, dans un premier temps, à la présentation de tous les protocoles expérimentaux utilisés. Dans un deuxième temps, nous avons procédé à l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus. Cette dernière concerne aussi bien le traitement statistique des résultats ainsi que leur interprétation.

Notre étude a porté sur l'étude statistique de l'adsorption de colorants textiles par le charbon actif commercial. Les colorants méthyle-orange et le bleu de bromothymol étaient pris comme des modèles de pollution en milieu aqueux. Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que le colorant méthyle-orange s'adsorbe assez bien sur le charbon actif en poudre. Dans les conditions expérimentales utilisées, nous avons obtenu une capacité ultime d'adsorption de 37.04 mg/g . Le temps de contact enregistré était de 20 min . La capacité ultime d'adsorption a été quantifiée avec les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. Après modélisation des résultats par ces trois modèles et analyse statistique des qualités d'ajustement. Les modèles de Langmuir et de Temkin sont les plus représentatifs, en terme de prédiction, des données expérimentales. Ce résultat suggère que la surface du solide est hétérogène en terme de porosité. Sur la surface du matériau, il existe des régions où les sites d'adsorption sont homogènes en terme de chaleur d'adsorption (Hypothèse de Langmuir), la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide. Nous avons aussi d'autres régions où les sites d'adsorption sont hétérogènes en terme de chaleur d'adsorption (Hypothèse de Temkin), une décroissance exponentielle entre la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement de la surface du solide.

En guise de perspectives, il serait intéressant de poursuivre cette étude en explorant l'influence d'autres paramètres sur le processus d'adsorption. Ces paramètres peuvent être : la masse du solide, la quantité du soluté, le pH de la solution, le rapport volume solution/masse du solide, la vitesse d'agitation ... etc. Ceci dans le but de consolider les conclusions obtenues au cours de ce travail de Master.

Références

- [1] S. Kenouche, Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène. Notes de cours, Université de Biskra, Année universitaire 2016/2017.
- [2] N. Sedira, Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magistère, Université de Tizi-Ouzou, Année universitaire 2012/2013.
- [3] B.G. Lim, C.B. Ching., R.B.H. Tan, Détermination of compétitive adsorption Isothermes of énantiomères on a dual-site adsorbent. *Séparations Technologie*. 5, 213-228, 1995.
- [4] K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, A. Selvaganapathi, Constrain in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine aqueous solutions by ZnO catalyst. *Dyes and Pigments*, 75, 246-249, 2007.
- [5] R.I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley, New York, 1996.
- [6] S. Samios, A. K. Stubos, N. K. Kanellopoulos, G. K. Papadoploulos, D. Nicholson, F. Rigas, *Fundamentals of Adsorption*, Elsevier, Paris 1998.
- [7] L. Courard, F. Michel, *Énergies libres de surface des liquides et des solides : Une approche de la compréhension des phénomènes interraciaux*, Université de Liège, Belgique 2004.
- [8] C. E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces*, 2ème Ed. augmentée, Office des publications universitaire, Alger 2004.
- [9] J. Comyn, Contact angles and adhesive bonding, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 12, 145-149, 1992.

- [10] A. Clark, *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press, New York, 1970.
- [11] L.M. Sun et F. Meunier, *Adsorption : aspects théoriques*, Techniques de l'ingénieur, 2007.
- [12] E. Koller, *Aide-mémoire Génie chimique*, 2ème Ed. Dunod, 364-366, 2005.
- [13] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1064-1070, 2006.
- [14] P.C. Hiemenz, *Principales of colloid and surface chemistry*. Ed. Marcel Dekker, New York 1986.
- [15] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Ed. Wiley inter-science Wiley & Sons, 1981.
- [16] C. E. Chittour, *Physicochimie des surfaces, L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, 415-17, 2008.
- [17] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, New York 1988.
- [18] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate, *Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon*, *Waste Management*, 27, 1129-1138, 2007.
- [19] O. Joseph, *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par bio-sorption d'effluents pollués*, Thèse doctorat, Université de Lyon, Année Universitaire 2009/2010.
- [20] R. Veysseyre, *Statistique et probabilités pour l'ingénieur*, 2ème édition Dunod, Paris 2006.
- [21] K. Protassov, *Analyse statistique des données expérimentales*, EDP Sciences, Grenoble 2002.
- [22] P. Dagnelie, *Statistique théorique et appliquée. Tome 1. Statistique descriptive et bases de l'inférence statistique*, De Boeck, Bruxelles 2007.
- [23] S. Kenouche, *Introduction à la programmation avec Matlab : calculs numérique et formel*, Ed. Al-Djazair, Alger 2017.
- [24] Y. Dodge, V. Rousson, *Analyse de régression appliquée*, Dunod, 2004.

Annexe - Quantiles de la loi de Student

On rappelle :

$$\mathbb{P}(T > t_{n-2,\alpha}) = 1 - \mathbb{P}(T < t_{n-2,\alpha}) = \alpha$$

Coefficient de Student t	Confiance (%)									
	50	80	90	95	98	99	99,5	99,8	99,9	
Degrés de liberté (taille de l'échantillon moins le nombre de paramètres)	1	1,00	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7	127	318	637
	2	0,82	1,89	2,92	4,30	6,96	9,92	14,1	22,3	31,6
	3	0,76	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84	7,45	10,2	12,9
	4	0,74	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60	5,60	7,17	8,61
	5	0,73	1,48	2,02	2,57	3,36	4,03	4,77	5,89	6,87
	6	0,72	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71	4,32	5,21	5,96
	7	0,71	1,41	1,89	2,36	3,00	3,50	4,03	4,79	5,41
	8	0,71	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36	3,83	4,50	5,04
	9	0,70	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25	3,69	4,30	4,78
	10	0,70	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17	3,58	4,14	4,59
	11	0,70	1,36	1,80	2,20	2,72	3,11	3,50	4,02	4,44
	12	0,70	1,36	1,78	2,18	2,68	3,05	3,43	3,93	4,32
	13	0,69	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01	3,37	3,85	4,22
	14	0,69	1,35	1,76	2,14	2,62	2,98	3,33	3,79	4,14
	15	0,69	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95	3,29	3,73	4,07
	16	0,69	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92	3,25	3,69	4,01
	17	0,69	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90	3,22	3,65	3,97
	18	0,69	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88	3,20	3,61	3,92
	19	0,69	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86	3,17	3,58	3,88
	20	0,69	1,33	1,72	2,09	2,53	2,85	3,15	3,55	3,85
	22	0,69	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82	3,12	3,50	3,79
	24	0,68	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80	3,09	3,47	3,75
	26	0,68	1,31	1,71	2,06	2,48	2,78	3,07	3,43	3,71
	28	0,68	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76	3,05	3,41	3,67
	30	0,68	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75	3,03	3,39	3,65
	40	0,68	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70	2,97	3,31	3,55
	50	0,68	1,30	1,68	2,01	2,40	2,68	2,94	3,26	3,50
	60	0,68	1,30	1,67	2,00	2,39	2,66	2,91	3,23	3,46
	70	0,68	1,29	1,67	1,99	2,38	2,65	2,90	3,21	3,44
	80	0,68	1,29	1,66	1,99	2,37	2,64	2,89	3,20	3,42
90	0,68	1,29	1,66	1,99	2,37	2,63	2,88	3,18	3,40	
100	0,68	1,29	1,66	1,98	2,36	2,63	2,87	3,17	3,39	
200	0,68	1,29	1,65	1,97	2,35	2,60	2,84	3,13	3,34	
300	0,68	1,28	1,65	1,97	2,34	2,59	2,83	3,12	3,32	
500	0,67	1,28	1,65	1,96	2,33	2,59	2,82	3,11	3,31	
1000	0,67	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58	2,81	3,10	3,30	
∞	0,67	1,28	1,64	1,96	2,33	2,58	2,81	3,09	3,29	