

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

## Mémoire de fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie Chimique

*Thème*

*Analyse statistique de transfert de matière dans un réacteur à lit fixe*

**Présenté par :**

BELHOCINE Leila

BENKACI Hassiba

**Soutenu devant le jury composé de :**

Mr M. HAMACH Maitre de conférence Université de Bejaia

Président.

Mme N. CHERCHOUR Maitre de conférence Université de Bejaia

Examinatrice.

Mr A. DIB

Maitre de conférence Université de Bejaia

Encadreur

**Année : 2016-2017**

# *Remerciement*

*Avant tout, nous remercions Allah tout puissant qu'il nous a guidé tout au long de nous vie, qu'il nous a donné courage et patience pour passer tous les moments difficiles, qu'il nous a permis d'achever ce travail et de pouvoir le mettre entre vos mains aujourd'hui.*

*Tout d'abord, nous tenons à remercier notre l'encadreur Mr DIB qui avait confiance en nous et il nous a permis de travailler sur un sujet de mémoire, et qu'il a mis à notre disposition tous les moyens et les ressources nécessaires à sa réalisation.*

*Nous remercions par ailleurs vivement les membres du jury de nous avoir fait l'honneur de juger notre travail et d'assister à la soutenance.*

*Nous remercions les membres des laboratoires du département de Génie des procédés, merci pour votre disponibilité et vos encouragements.*

*Finalement, nous remercions toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la concrétisation de ce mémoire.*

# Dédicaces

*Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.*

*Je dédie ce travail de fin d'études à ma famille au sens large et à tout mon entourage mais tout particulièrement*

*à*

*Ma mère et mon père, pour leur patience, conseils, aide et aussi de m'encourager à la réalisation de ce modeste travail.*

*« Je vous remercie, mes parents »*

*Mes frères et sœurs dont je suis si fière*

*Tous mes amis, tout particulièrement*

*Sisi, Dia, Sylia, Thinhinana, Silia, Touha, Djidji, Boututu, Doudoucha, Phafia, ... merci pour vos conseils et vos encouragements, mais aussi pour les bons moments qui ont contribué à rendre ces années inoubliables. Bonne chance à tous.*

*à mon binôme et toute sa famille.*

*Tous les étudiants de Promotion Génie chimique, qui ont effectué leur stage en même temps que nous.*

*Leila*

# *Dédicace*

*A mes chers parents*

*A ma chère grande mère*

*A tous mes frères et sœurs*

*A ma chère tata et khali et tous les membres de sa famille*

*A toutes mes copines Dida, Bila, katia, ziri, mila, lila,  
delsa, nejla et naima*

*A tous mes amis en particulier Kamel, nabil et khali Samir*

*Je dédie ce modeste travail*

*B. Hassiba*



# Liste des tableaux

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

<b>Tableau I.1 :</b> Teneur en cadmium dans les eaux usées industrielles.....	8
---	---

## Chapitre II : Plans d'expériences

<b>Tableau II.1 :</b> Matrice de planification des expériences d'un plan $2^3$ .....	19
--	----

## Chapitre IV : Résultats et discussion

<b>Tableau IV.1 :</b> Domaine d'expérimentation.....	42
<b>Tableau IV.2 :</b> Matrice des expériences .....	43
<b>Tableau IV.3 :</b> Réponses au centre du domaine.....	44
<b>Tableau IV.4.</b> Matrice des coefficients des effets linéaires .....	45
<b>Tableau IV.5.</b> Matrice des coefficients des effets d'interactions .....	46
<b>Tableau IV.6.</b> Ecart quadratique moyen et valeur de Student tabulée.....	47
<b>Tableau IV.7.</b> Résultats du test de Student.....	48
<b>Tableau IV.8.</b> Résultats du test de Fisher-Snedecor.....	49
<b>Tableau IV.9.</b> Résultats du test de Fisher.....	50
<b>Tableau IV.10.</b> Valeurs des résidus.....	52

# Listes des figures

## Chapitre I : Synthèse bibliographiques

<b>Figure I.1 :</b> Modèle de micro-piles pour la cémentation. Système Cd/Fe [2]...	4
<b>Figure I.2 :</b> Illustration des différentes étapes d'une réaction de cémentation	6

## Chapitre III : Installation expérimentale et techniques de mesure

<b>Figure III.1 :</b> Topographie de l'installation.....	29
<b>Figure III.2 :</b> Détails de la colonne d'essais .....	31
<b>Figure III.3 :</b> Spectrophotométrie d'absorption atomique .....	34
<b>Figure III.4 :</b> Bilan sur un élément de volume.....	36
<b>Figure.III.5 :</b> Mise en évidence du régime quasi-stationnaire .....	36

## Chapitre IV : Résultats et discussion

<b>Figure IV.1 :</b> Diagramme a bar des coefficients des effets moyens et d'interactions.....	49
<b>Figure IV.2 :</b> Comparaison des valeurs prédites et expérimentales .....	51
<b>Figure IV.3 :</b> Diagramme des résidus .....	53

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Définition de la réaction de cémentation .....	4
I.2. Electrochimie des réactions de cémentation .....	5
I.3. Thermodynamique de la réaction de cémentation .....	5
I.4. Méthodes d'études des réactions de cémentation .....	7
I.4.1. Analyse de la solution .....	7
I.4.2. Morphologie des dépôts électrolytiques.....	7
I.5. Cinétique de cémentation.....	8
I.5.1. Influences des paramètres opératoires sur la cinétique de cémentation .....	8
I.5.1.1. Influence de la concentration initial en ions a réduire.....	8
I.5.1.2. Influence du pH.....	8
I.5.1.3. Influence de la température.....	9
I.5.1.4. Influence de l'hydrodynamique .....	9
I.5.1.5. Influence de la concentration en ions fer.....	10
I.6. Facteurs compliquant les études cinétiques en cémentation .....	10
I.6.1. Complication inhérentes à la réaction .....	10
I.6.2. Réactions secondaire.....	10

## Chapitre II : Plans d'expériences

II.1. Introduction .....	16
II.2. Principe.....	16
II.3. Avantages de la méthode des plans d'expérience .....	16
II.4. La modélisation par les plans d'expérience .....	17
II.4.1. Plan factoriel complet a deux niveau .....	18
II.4.1.1. Formule de codage.....	18
II.4.1.2. Analyse matricielle.....	20

II.4.2. Analyse statistique de l'équation de régression .....	21
II.4.2.1. Effets significatifs-test de student .....	21
a) Cas ou chaque essai est répété m fois.....	21
b) Cas ou l'essai au centre est répété m fois.....	21
II.4.2. Validation de l'équation de régression .....	22
a) Recherche de biais du modèle.....	22
b) Test de signification du modèle.....	22
c) Coefficients de détermination.....	23
d) Analyse des résidus.....	23
e) Validation expérimentale par des points au centre du domaine.....	24

### **Chapitre III : Installation expérimentale et techniques de mesure**

III.1. Introduction.....	29
III.2. Description de l'installation.....	29
III.3. Procédure expérimental.....	31
III.4. Conditions opératoires .....	32
III.5. Techniques d'analyse .....	33
III.6. Procédure d'estimation des coefficients de transfert de matières .....	34
III.6.1 Présentation du modèle .....	34
III.6.2. Application du modèle .....	35
III.6.3. Remarque concentrant le coefficient de transfert de matière.....	38

### **Chapitre IV : Résultats et discussion**

IV.1. plans d'expérimentation.....	41
IV.2. Matrice des expériences.....	41
IV.3. Elaboration du modèle mathématique.....	44
IV.4. Calcul des coefficients du modèle .....	44
IV.5. Analyse statistique de l'équation de régression .....	46
IV.5.1. Test de Student .....	46

IV.5.2. Test de Fisher-Snedeco.....	48
IV.5.3. Test de Fisher.....	51
IV.5.4. Coefficient de détermination .....	52
IV.5.5. Analyse des résidus.....	52

## **Conclusion générale**

## **Bibliographie**

## **Annexes**

# Introduction générale

La gestion des rejets industriels métallifères est devenue une préoccupation majeure ces dernières années. En effet, l'expansion industrielle et l'importance sans cesse accrue des polluants qui en résultent peuvent entraîner des risques non négligeables pour l'homme et l'environnement. La hausse du prix des métaux incite les industriels à limiter le caractère polluant de ces déchets, à assurer leur valorisation optimale et leur recyclage. Par conséquent, les rejets industriels métallifères apparaissent comme très représentatifs de ce double enjeu de part leur toxicité (plomb, cadmium, chrome, mercure) et leur possible valorisation (cuivre, argent, or), d'où la nécessité d'introduire une méthode de récupération efficace, économique, écologique et facile à mettre en œuvre. La technique de cémentation s'inscrit dans cette optique et répond parfaitement à ces prérogatives. Elle consiste à réduire spontanément des ions métalliques présents en solution par un métal sous forme massive plus électropositif [1-2].

La cémentation, aussi appelée réaction de déplacement, ou encore réaction de réduction par contact est une opération largement utilisée dans le domaine de métallurgie extractive pour la récupération des métaux précieux tels que l'or et l'argent [3-4]. Ainsi que la récupération des métaux à partir des solutions de lixiviation de minerais, cas des solutions électrolytiques pauvres en ions cuivriques [5]. Les réactions de cémentation sont également utilisées pour la purification des bains électrolytiques, la dépollution d'effluents industriels, elles sont aussi appliquées pour les revêtements métalliques en métal noble dans la protection contre la corrosion. Cette opération est préférée aux autres méthodes du fait de sa simplicité, de sa mise en œuvre et de son faible coût [1-6].

Le présent travail est consacré à la modélisation par la méthode des plans d'expériences de la réaction de cémentation du cadmium par le fer mise en œuvre dans un réacteur à lit fixe, il s'articule autour des quatre chapitres suivants :

Le premier chapitre fait les points bibliographiques sur la thermodynamique et les aspects cinétiques des réactions de cémentation rencontrées dans la littérature.

Le deuxième a pour objectif d'introduire les notions fondamentales relatives aux plans d'expériences. Nous avons mis l'accent sur le plan factoriel complet à deux niveaux afin de déterminer l'équation du modèle décrivant le processus de cémentation du cadmium par le fer dans un réacteur à lit fixe.

Le troisième chapitre décrit le dispositif expérimental mis en place pour l'étude de la réaction de cémentation du cadmium par le fer, les conditions opératoires et la technique de mesure et d'analyse utilisées ainsi que le modèle utilisée pour l'estimation du produit coefficient global de transfert de matière par la surface d'échange .

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation du modèle mathématique d'ordre un obtenu et les effets moyens des paramètres opératoires et leurs interactions qui en découlent.

Ce travail est finalisé par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

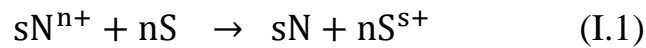


# **Chapitre I**

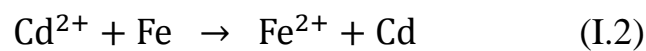
## **Synthèse Bibliographique**

### I.1. Définition

La cémentation est un procédé d'élimination et/ou de valorisation des ions métallique en solution. C'est une réaction électrochimique spontanée qui consiste à faire précipiter les ions  $N^{n+}$  d'un métal noble (N), présents en solution, par un métal moins noble appelé métal sacrificiel (S) [7] :



Dans le cas du procédé de cémentation du cadmium par le fer auquel notre étude est consacrée, la réaction globale est :



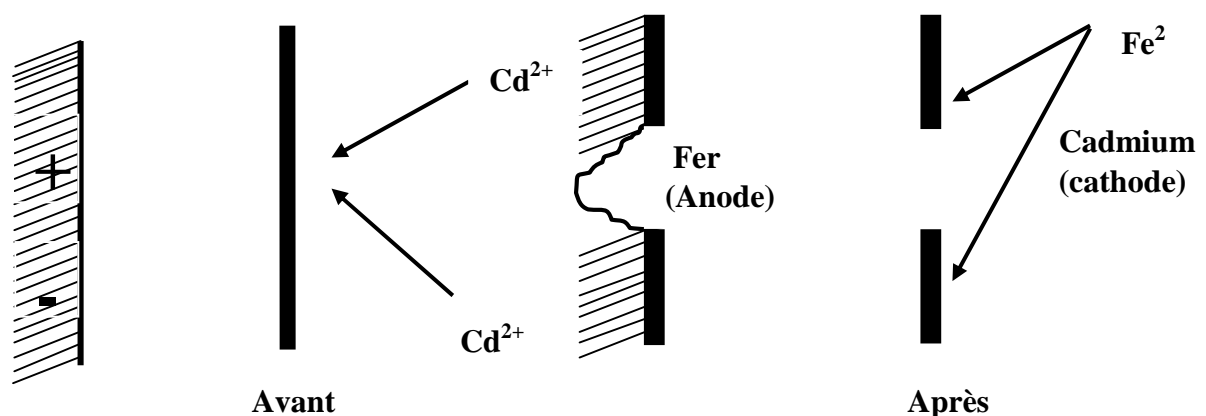
- demi-réaction de réduction :



- demi-réaction d'oxydation :



Le résultat est la formation d'un dépôt métallique du cadmium sur les plages cathodiques au détriment de la dissolution du fer métallique sur les plages anodique, ce qui consiste un système de micro-piles schématisé sur la figure (1.1).



**Figure I.1.** Modèle de micro-piles pour la cémentation. Système Cd/Fe [2]

## I.2. Électrochimie des réactions de cémentation

Le mécanisme de cémentation généralement admis est celui des piles galvaniques en court-circuit, schématisé par la figure (I.1). La réduction et l'oxydation ont lieu sur les sites distincts à la surface du métal sacrificiel : réduction sur les sites cathodiques et oxydation sur les sites anodiques. Ce model implique différentes étapes (voir figure (I.2)), les unes mettant en jeu des phénomènes de surface et les autres des phénomènes de transport de matière [1-5-8].

### Aux sites cathodiques :

1. Transport des ions  $N^{n+}$  hydrate du cœur de la solution à travers la couche limite de diffusion
2. Traversée de la couche diffusion
3. Déshydratation, adsorption, puis transfert de charge
4. Incorporation de l'atome N dans le réseau cristallin

### Aux sites anodiques :

5. Sortie de S de son réseau cristallin pour former un ion
6. Transfert de charge et conduction des électrons à travers la phase métallique
7. Diffusion des ions  $S^{s+}$  à travers la couche de dépôt vers l'interface métal-solution (cette étape est absente au début de cémentation)
8. Désorption, hydratation et traverse de la double couche diffuse par  $S^{s+}$
9. Transfert des ions  $S^{s+}$  vers le cœur de la solution à travers la couche limite de diffusion

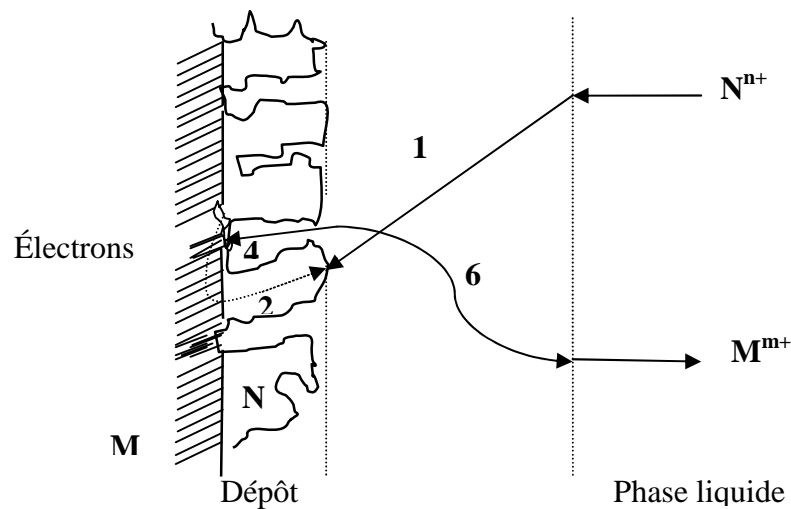
Chacune de ces étapes peut contrôler la vitesse de la réaction. Si le transport des ions du métal noble ou du métal sacrificiel à travers de la couche de diffusion sont nettement les étapes les plus lentes, la réaction est en régime limite diffusionnel .par contre un régime limite réactionnel existe lorsque les phénomènes de surface (transfert d'électrons, adsorption désorption d'ions) imposent leur cinétique à la réaction globale. Enfin on parle de contrôle mixte lorsque les étapes réactionnelles et diffusionnel ont des vitesses comparables.

## I.3.Thermodynamique de la réaction de cémentation

Pour une réaction de cémentation de type (I.1) entre les cations  $N^{n+}$  et un métal sacrificiel S différence  $\Delta E$  des potentiels électrochimiques des éléments N et S est donnée par la loi de Nernst :

$$\Delta E = E_N^0 - E_S^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{[N^{n+}]}{[S^{s+}]} \quad (I.5)$$

R est constante des gaz parfait (8.314 j/mol.k) ; F est la constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>) ; T est la température (k), n le nombre d'électrons échangés et  $E^0$  est le potentiel standard.



**Figure I.2.** Illustration des différentes étapes d'une réaction de cémentation [1-9-10]

- Si  $\Delta E$  est positif, la réaction de cémentation aura lieu spontanément entraînant la dissolution du métal sacrificiel Fe aux sites anodiques et le dépôt du métal noble Cd sur les sites cathodiques. La réaction se poursuivra jusqu'à l'équilibre thermodynamique caractérisée par la constante d'équilibre suivante :

$$K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]} = \exp\left(nF \cdot \frac{E_{Cd}^0 - E_{Fe}^0}{R.T}\right) \quad (I.6)$$

dont l'ordre de grandeur est de  $10^{-29}$  à 25°C, ce qui conduit à l'inégalité suivante :

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]} < 10^{-29}.$$

Cette inégalité montre que la présence des ions fer ( $Fe^{2+}$ ) en forte concentration dans la solution n'as aucune influence thermodynamique sur la réaction de cémentation du cadmium qui reste spontanée et irréversible dans tous les cas. L'équilibre est atteint lorsque  $\Delta E = 0$ , ce qui signifie thermodynamiquement que la réaction s'arrête lorsque :

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]} = 10^{-29}.$$

Ce résultat permet de dire qu'il n'y a aucune limitation thermodynamique à la récupération du cadmium et elle reste valable pour la plupart des systèmes en cémentation [5].

## I.4. Méthode d'étude des réactions de cémentation

La cinétique des réactions de cémentation est étudiée par diverses méthodes, nous citons ici les plus importantes :

### I.4.1. Analyse de la solution

La méthode la plus utilisée pour suivre la cinétique de la réaction consiste à prélever des échantillons de la solution à intervalles de temps réguliers. Les solutions sont dosées à la fois en ion  $N^{n+}$  du métal noble et en ion  $S^{S+}$  du métal sacrificiel. La méthode la plus indiquée pour l'analyse est la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

La cémentation est effectuée à partir des solutions diluées contenant le plus souvent de 1 à 500  $\text{mg.l}^{-1}$  en ion du métal noble [11]. Elle est pratiquée dans des solutions sulfuriques ou chlorhydriques dont le pH est imposé entre 2 et 5. La température de travail est généralement peu élevée pour éviter une consommation énergétique inutile. Les paramètres principaux de la cémentation sont [1-5] :

- composition de la solution : concentration en ions  $N^{n+}$ ,  $S^{S+}$ ,  $H^+$ , et en oxygène
- la nature de l'agent cimentant : type, granulométrie
- les paramètres opératoires : température, temps de séjour, pH

### I.4.2. Morphologie des dépôts électrolytiques

Dans la plupart des cas, on cherche à obtenir un dépôt métallique de structure dense, compacte et faible rugosité superficielle, mais ce n'est pas toujours le cas. La morphologie des dépôts cathodiques a des effets considérables sur la cinétique. En effet, lorsque le dépôt est dendritique, les vitesses de cémentations sont élevées. Le phénomène est expliqué par le fait que la surface spécifique de ce type de dépôt soit très élevée et également par l'effet hydrodynamique lié au développement de micro-turbulence au voisinage de la surface. Ceci conduit à une accélération du transfert de matière. Cependant, si le dépôt est couvrant et compact, il conduit au ralentissement de la cinétique. Lors de la cémentation du cuivre par le zinc, il a été noté que lorsque la vitesse de transport des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à la surface du zinc est lente et très uniforme, les particules de zinc se recouvrent totalement de cuivre métallique. C'est le phénomène du blinding ; la réaction anodique ne peut plus se produire et la réaction globale s'arrête [1].

## I.5. Cinétique de cémentation

### I.5.1. Influence de la concentration initiale en ion à réduire

Dans la pratique industrielle la concentration en ion à réduire peut varier à tous moment (tableau I.1) Il est important donc d'évaluer l'influence que peut avoir cette concentration sur la vitesse de cémentation.

Sources industrielles	Concentration ( $\mu\text{g/l}$ )
Minerais brut	40.0
Minerais marchand	45.0
Boues décantées	17.5
Eau de lavage	14.0

**Tableau I.1.** Teneur en cadmium dans les eaux usées industrielles [12]

Pour une réaction sous contrôle diffusionnel la constante cinétique est proportionnelle au coefficient de transfert de matière et est en principe indépendante de la composition de la solution et on s'attend à ce que la constante cinétique reste invariable au cours de la réaction dans la mesure où l'hydrodynamique et la température du système restent inchangées (dans le domaine qui ne soit pas suffisamment large pour affecter les propriétés physiques comme la diffusivité ou la viscosité). Effectivement, tel est le cas pour différents systèmes comme Cu/Fe en réacteur agité [13], Cu/Fe en réacteur à lit fixe [14] et Pb/Fe en réacteur à lit fixe [2]. Mais pour d'autres systèmes la constante de la réaction de cémentation est fonction de la concentration initiale en cations métalliques, la loi de variation peut être décroissante : Cu/Fe rapporté par [15] ou croissante : Cu/Zn en réacteur à lit fluidisé [16], sur disque tournant [15] et en réacteur agité [2] et Ag(I)/Cu sur disque tournant [17]. Les auteurs évoquent toujours une influence de la concentration initiale en ion à réduire sur la morphologie du dépôt.

### I.5.2. Influence du pH

Le contrôle du pH de la solution dans les procédés de cémentation industriels est important : il faut, en effet, minimiser la surconsommation du métal sacrificiel par corrosion acide et éviter la précipitation d'oxydes qui risqueraient de bloquer la surface de l'agent cimentant et conduire ainsi

à l'arrêt du processus de cémentation. L'effet favorable de l'augmentation de l'acidité sur la cinétique de cémentation est justifié, en général, par la dissolution rapide des films d'oxydes présents à la surface du métal sacrificiels. Ceci conduit à la libération des sites actifs supplémentaires pour la cémentation. En revanche, la diminution de la vitesse de cémentation, lorsque l'acidité augmente, est attribuée à une diminution du nombre de sites cathodiques disponibles pour la décharge des ions du métal cimenté du fait qu'une partie de ces sites est le siège de la réduction des ions  $H^+$ . On peut penser alors que l'hydrogène formé ralentirait la vitesse de cémentation par désorption lente [1].

### I.5.3. Influence de la température

L'effet favorable de la température sur la vitesse d'un processus peut être évalué par la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$ . Cette dernière est déterminée en portant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température (loi d'Arrhénius) :

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} \quad (I.7)$$

K : constante de vitesse ,

$E_a$  : énergie d'activation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),

T : température en  $^{\circ}\text{K}$ ,

R : constante des gaz parfait ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

On admet habituellement que si  $E_a < 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la réaction est limitée par la diffusion des ions dans la solution, sinon, la vitesse de la réaction est contrôlée par un autre processus qui peut être réactionnel [1].

### I.5.4. Influence de l'hydrodynamique

L'influence de l'hydrodynamique est un deuxième critère utilisée pour déterminer le type de contrôle cinétique en cémentation. En général, lorsque la réaction étudiée est sous contrôle diffusionnel, la constante cinétique augmente avec la vitesse d'écoulement ou d'agitation, c'est le cas du système  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}$  [1-18] en réacteur agité et en lit fixe,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}$  en réacteur à plaque parallèle [19], à lit fixe [11-22] sur cylindre tournant [21-22],  $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}$  sur disque tournant [23]. Il en ressort que pour déterminer le mécanisme limitant en cémentation, il est important d'utiliser simultanément les deux critères : influence de l'hydrodynamique et influence de la température, en tenant compte de la morphologie du dépôt lors de l'interprétation des résultats, car la présence d'un dépôt a une influence profonde sur la cinétique de cémentation.

### I.5.5. Influence de la concentration en ions fer

Dans l'industrie, les ions du métal sacrificiel sont présents en fortes concentrations suite à l'attaque par corrosion du métal réducteur contenu dans des solutions agressives. Pour cette raison l'influence de la concentration en ion  $S^{s+}$  est souvent étudiée.

Les expressions thermodynamique de la cémentation montrent que la présence des ions  $Ss+$  en fortes concentrations n'a pas d'incidence thermodynamique sur la réaction de cémentation. Cependant, des effets cinétiques sont souvent rapportés. Ainsi, pour le système Cu/Zn étudié sous argon sur électrodes fixe et tournante, Zaghib [15] a constaté dans les deux cas une diminution notable de la constante cinétique lorsque la concentration en ion  $Zn^{2+}$  augmente. Le même effet a été observé sur disque tournant pour les couples Co/Zn [9] et Ag/Cu [24]. Les auteurs, [15-24-25-26] attribuent la diminution de la constante vitesse, en présence d'une forte concentration en ion du métal cimentant, à une diminution du coefficient de diffusion des ions nobles liée à une augmentation de la viscosité de la solution.

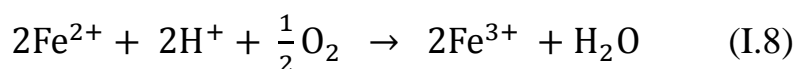
## I.6. Facteurs compliquant les études cinétiques en cémentation

### I.6.1. Complications inhérentes à la réaction

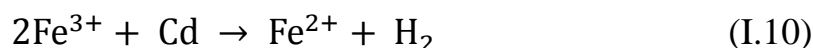
La variation de nombres de sites potentiels (sites actifs) initiaux, la variation des aires cathodiques et anodiques en cours de cémentation conséquemment à la dissolution du métal sacrificiel et à la déposition du métal cimenté, sont autant des spécificités des réactions de cémentation qui en compliquent les études quantitatives [1].

### I.6.2. Réactions secondaires

✓ **Action de l'oxygène :** L'oxygène participe à un certain nombre de réactions, dont l'oxydation de  $Fe^{2+}$  suivant la réaction suivante :



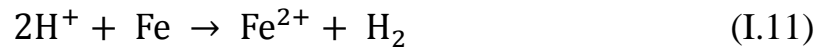
L'ion ferrique  $Fe^{3+}$ , à son tour, peut oxyder le fer métallique et le cadmium métallique suivant les deux réactions suivantes :





Ces réactions entraînent une surconsommation du fer métallique sans production du cadmium et de plus entraînent du ciment (Cd).

✓ **Action de l'hydrogène :** Le fer peut réduire les ions  $H^+$  en hydrogène par corrosion acide suivant la réaction suivante :



La réaction (I.11) est théoriquement toujours présente en cémentation ce qui entraîne une consommation du fer sans production de cadmium suite à la diminution des sites anodiques.

# **Références bibliographiques**

- [1].**A.Berkani**, « Etude de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc en réacteur agité », Thèse de doctorat, I.N.P. de Grenoble, France (1992).
- [2].**T.Agelidis, K.Fytianos et G.Vasilikiotis**, « Lead removal from wastewater by cementation utilising a fixed bed of iron spheres, Environmental pollution, 50,(1998),pp 243.
- [3]. **C.C Kenna, I.M.Richie et P.Singh**, « Hydrometallurgy, 23, (1990), pp 263.
- [4].**G.Puvvada et T.Tran**, Hydrometallurgy 37, (1995), 193.
- [5].**M.Fouletier, J.B Mathieu, P.Noual**, « Les application de l'électrochimie à l'hydrometallurgie », édition pluradis, (1980).
- [6].**D.Amoura**, « Modélisation d'un réacteur a lit fixe par la méthode des plans d'expériences. Application la cémentation du cuivre par la poudre de zinc », Thèse de Magister, (2001).
- [7].**S.Bouchelaghem**, « Modélisation cinétique d'une réaction liquide-solide en réacteur agité ouvert. Application à la cémentation du système Cd/Zn », mémoire de fin d'étude, 2015.
- [8].**R.S.Rickard et M.C.Fuerstenau**, « An electrochemical investigation of copper cementation b iron», Trans, Met, Soc of Aime, 242, (1968), pp 1487.
- [9].**J.Besson**, «Précis de thermodynamique et de cinétique électrochimiques», Edition Marketing (ellipses), Paris, (1984).
- [10].**W.Fisher**, «Fluidized cathode cementation of copper», hydrometallurgy, 16, (1986), pp 55.
- [11].**N.K.Amin, E-S.Z.El-Ashtouky, O.Abdelwaheb**, « Rate of cadmium ions removal from dilute solutions by cementation on zinc using a rotating fixed bed reactor», hydrometallurgy 89, (2007), pp 224.
- [12].**L.Moctar. Bawa, Gbandi Djanaye-Boundjou, Yaya Boukari**, «Caractérisation de deux effluents industriels au Togo : étude d'impact sur l'environnement»,Afrique(2006), pp 57.
- [13].**J.W.Patterson et W.A.Jancuk**, « Cementation of copper in wastewater», Proceeding of 32<sup>nd</sup> industrial waste conference, Lafayette (Ind, USA), 10-12 may, (1977), pp 853.
- [14].**K.Kubo, A.Mishima, T.Aratani, T.Yano**, «Copper recovery from wastewater by cementation utilising packed bed of iron spheres, J Chem. Eng of Japan, 12, 6, (1979), pp 495.
- [15].**K. Zaghib**, « Analyse de la cinétique de cémentation du cuivre par le zinc en milieu sulfate ». Thèse de Doctorat, I.N.P. de Grenoble, France, (1990).

- [16].**Y.A.El-Tawil**, «Cementation of cupric ions from copper sulphate solution using fluidized bed of zinc powder », *Z.Metallkd*, 79, 8, (1988), pp 544.
- [17].**G.Puvvada, T.Tran**, « The cementation of Ag (I) ions from sodium chloride solutions onto a rotating copper disc, hydrometallurgy, 3, (1978), pp 7.
- [18].**G.H.Sedahmed et I.A.S.Mansour**, «Effect of drag-reducing polymer on the rate of mass transfert in fixed-bed reactors», *journal of applied electrochemistry* 17, (1987), pp 583.
- [19].**R.Ketrane**, «Cémentation du cuivre par le fer en réacteur électrochimique à plaques parallèles a recyclage, Corrélation du transfert de matière », mémoire de magister, université de Bejaia, (2000).
- [20].**F.Gros, S.Baup et M.Aurrousseau**, «Récupération intensifiée de métaux en solution, cémentation en lit fixe ou fluidisé sous champ électromagnétique », récent progrès en génie des procédés, numéro 92. Edition SFGP, Paris, France, (2005), pp 1.
- [21].**M.El Batouti**, « Cementation reaction in the presence of nitrogen compounds », *journal of colloid and interface surface* 263, (2003), pp 548.
- [22].**M.El Batouti**, «Recovery of copper from industrial waste solution by cementation reciprocating horizontal perorated zinc disc», *journal of colloid and interface surface* 283, (2005), pp 123.
- [23].**B.Donmez, F.Servim et H.Sarac**, « A kinetic study of the cementation of copper from sulfate solution onto a rotating aluminum disc», *hydrometallurgy* 52, (1999), pp 145.
- [24].**L. Makhloufi, S. Bourouina, S. Haddad**, « Cémentation de l'argent par le cuivre en milieu concentré de chlorures ». *Electrochimie. Acta* 37, 10, (1992), pp 1989.
- [25].**L. Makhloufi**, « Influence de la nature du réducteur et de son mode de dissolution sur laréaction de cémentation électrochimique de l'argent par le cuivre en milieu concentré de chlorure ». Thèse de doctorat, Université de Sétif, (1996).
- [26].**F. Lawson, Le ThiNhan**, « Kinetics of removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes by cementation ». *Hydrometallurgy* 81, Manchester (U.K), (1981).

# **Chapitre II**

## **Les plans d'expériences**

## II.1. Introduction

Les plans d'expériences sont utiles à toutes les personnes qui entreprennent des recherches scientifiques ou des études industrielles. Ils sont applicable à toutes les discipline et toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt  $y$  et des variables  $x[j]$  qui peuvent modifier la valeur de  $y$ . Dès que l'on s'intéresse à la fonction  $y=f(x[j])$  on pense alors aux plans d'expériences qui servent à optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour l'obtention du maximum de renseignement pour un minimum d'expériences avec une meilleure précision possible sur les réponses calculées avec le modèle. Cet objectif est atteint si l'on suit les règles établies mathématiquement et si l'on adopte une démarche rigoureuse adaptée au cas rencontré par l'expérimentateur [1, 2].

## II.2. Principe des plans d'expériences

Le principe des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre d'une part de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part à détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats.

On peut diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

La méthodologique suivie s'articule autour des points suivants :

- Définition des objectifs et critères,
- Définition des facteurs à étudier et du domaine expérimental,
- Construction du plan d'expérience,
- Expérimentation,
- Analyse des résultats,
- Conduite éventuelle d'essais supplémentaires,
- Validation des résultats,
- Conclusion de l'étude.

## II.3. Avantages de la méthode des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont les suivant [3]:

- Diminution du nombre d'essais ;
- Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- Détection des interactions entre les facteurs ;
- Modélisation des réponses étudiées ;
- Précision optimale des résultats.

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié [4], pour cela quelques termes utilisés sont définis comme suit [4, 5] :

- **La réponse** : grandeur physique étudiée ;
- **Les facteurs** : grandeurs physiques, sensées influencer les variations de la réponse. On peut distinguer deux types de facteurs :
  - ✓ **Les facteurs contrôlables** : ce sont des facteurs modifiables (réglage) par l'expérimentateur leur valeur varie de façon programmée d'un essai à l'autre ;
  - ✓ **Les facteurs non contrôlables** : leurs niveaux varient de façon anarchique d'un essai à l'autre lors de l'expérimentation.
- **Domaine expérimental** : délimite la zone d'étude des facteurs qui peuvent éventuellement influencer le système.
- **Effet d'un facteur** : l'effet d'un facteur sur la réponse s'obtient en comparant les valeurs prises par la réponse quand il passe du niveau minimal au niveau maximal.
- **Interaction entre deux facteurs** : il y a interaction entre deux facteurs si l'effet d'un facteur sur la réponse dépend du niveau de l'autre facteur ou inversement.

#### II.4. Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation est l'objet même du plan d'expériences, elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver la forme de cette influence et l'équation qui décrit les variations du phénomène étudié en fonction des facteurs influents [6, 7]. Toute réponse expérimentale peut être écrite par une fonction  $f$  sous la forme suivante :

$$Y = f(z_1, z_2, \dots, z_k) + \varepsilon \quad (\text{II.1})$$

Où  $Y$  représente la réponse expérimentale,  $z_1, z_2, \dots, z_k$  les facteurs influents et  $\varepsilon$  l'erreur expérimentale commise.

### II.4.1. Plan factoriel complet à deux niveaux

Il existe actuellement un nombre important de plans d'expériences qu'on peut adapter à tous les cas rencontrés par les expérimentateurs. Chacun par ces propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. Par ailleurs, cette section est limitée à la présentation des plans factoriels complets à deux niveaux pour lesquels notre étude est consacrée. Le choix est motivé du fait de leurs simplicités et leurs rapidités de mise en œuvre. Ils permettent de détecter les facteurs et les interactions qui ont une influence sur le phénomène étudié et de quantifier éventuellement cette influence.

Ces plans sont basés sur le principe que dans bien des cas, on admet que la réponse est linéaire quand un facteur passe d'un niveau minimal à un niveau maximal. Il suffit alors d'étudier seulement ce qui se passe aux bords du domaine de variation du facteur [4, 8, 9].

Lorsqu'on utilise les méthodes statistiques, le modèle mathématique se présente sous forme d'un polynôme du premier degré qui a une troncature d'un développement de Taylor. Du fait que dans le processus réel, il existe toujours des variables qui ne peuvent être commandées ni contrôlées, la variation de la grandeur  $Y$  présente un caractère aléatoire. On obtient donc, en traitant les données expérimentales des coefficients  $b_0, b_j, b_{uj} \dots$  dit coefficients de régression, qui constituent des évaluations des coefficients théoriques. L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{Y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \dots \quad u \neq j \quad (\text{II.2})$$

$\hat{Y}$  : valeur de la réponse prédite par le modèle.

$b_0$  : valeur moyenne de la réponse.

$b_j$  : coefficients des effets linéaires.

$b_{uj}$  : coefficient des effets d'interactions, qui peuvent être double ou triple

$x_i$  : coordonnées des facteurs  $Z_i$  exprimées en variables centrées réduites (voire section ci-dessous).

#### II.4.1.1. Formules de codage (variables centrées réduites)

La notation de YATE permet une représentation simple des combinaisons des niveaux et permet un calcul aisé des effets et des interactions [1, 10]. Grâce à cette modélisation les différentes variables sont transformées en variables centrées réduites ce qui permet de comparer des variables



de grandeurs totalement différentes. La formule qui permet le passage des variables courantes aux variables centrées réduites est la suivante :

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z} \quad ; \quad \begin{cases} z_j^0 = \frac{z_{j\max} + z_{j\min}}{2} \\ \Delta z = \frac{z_{j\max} - z_{j\min}}{2} \end{cases} \quad j = 1, 2 \dots k \quad (\text{II.3})$$

$x_j$  : variable centrée réduite correspondant à  $z_j$ ,

$z_j$  : variable réelle,

$z_{j\max}$  : valeur maximale de la variable réelle,

$z_{j\min}$  : valeur minimale de la variable réelle,

$z_j^0$  : valeur moyenne des variables réelles,

$\Delta z$  : intervalle de variation suivant  $z_j$ .

L'intérêt des variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude considérés et quels que soient les facteurs et leurs unités: centrées pour indiquer le changement d'origine et réduite pour signaler la nouvelle unité [4, 10, 11, 12]. Par conséquent, il est maintenant possible d'introduire la matrice d'expériences qui permet de déterminer les essais ou les simulations à réaliser.

Valeurs réelles des facteurs				valeur fictive	Valeurs centrées réduites des facteurs			Réponses
Essai n°	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y$
1	$Z_{1\min}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\min}$	1	-1	-1	-1	$Y_1$
2	$Z_{1\max}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\min}$	1	1	-1	-1	$Y_2$
3	$Z_{1\min}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\min}$	1	-1	1	-1	$Y_3$
4	$Z_{1\max}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\min}$	1	1	1	-1	$Y_4$
5	$Z_{1\min}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\max}$	1	-1	-1	1	$Y_5$
6	$Z_{1\max}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\max}$	1	1	-1	1	$Y_6$
7	$Z_{1\min}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\max}$	1	-1	1	1	$Y_7$
8	$Z_{1\max}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\max}$	1	1	1	1	$Y_8$

**Tableau II.1.** Matrice de planification des expériences d'un plan  $2^3$  [13].

### II.4.1.2. Analyse matricielle : calcul des coefficients du modèle

Calcul simple des coefficients du modèle provient des propriétés algébriques de la matrice  $[X]$  des effets des plans factoriels. Fisher et Yate [1, 13, 14] ont montré qu'une matrice orthogonale conduit à l'indépendance des estimations des coefficients du modèle. Hadamard quant à lui a démontré l'égalité suivante [1-3]:

$$[X]^T \cdot [X] = N[I] \quad (\text{II.4})$$

$[I]$  est la matrice identité et  $N$  le nombre d'expériences et  $[X]^T$  est la matrice transposée de  $[X]$ . La matrice inverse  $[X]^T \cdot [X]^{-1}$  est appelée aussi matrice de dispersion et s'écrit comme suit:

$$[X^T \cdot X]^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & \dots & 0 \\ \dots & 1/N & \dots \\ 0 & \dots & 1/N \end{bmatrix} \quad (\text{II.5})$$

Ce qui revient à calculer, pour chaque coefficient le produit scalaire de la colonne  $Y$  par la colonne  $x_j$  correspondante, divisé par le nombre d'essais  $N$ . Ainsi pour les effets linéaires, les valeurs des coefficients sont déterminées par [11, 13, 15, 16, 17] :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ij} y_i \quad , j = 1 - k \quad (\text{II.6})$$

celles des coefficients d'interaction double par:

$$b_{uj} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_u x_j)_i y_i \quad ; j = 1 - k ; u = 1 - k , j \neq u \quad (\text{II.7})$$

et celles des coefficients d'interaction triple par :

$$b_{ujf} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_u x_j x_f)_i y_i \quad ; j = 1 - k ; u = 1 - k ; f \neq u \neq j \quad (\text{II.8})$$

Plus grande est la valeur absolue d'un coefficient au sein de l'équation d'un modèle, plus forte est l'influence du facteur correspondant sur la réponse. Le signe (+) d'un coefficient du modèle signifie que la réponse augmente quand le facteur correspondant passe du niveau (-1) au niveau (+1) et inversement.

## II.4.2. Analyses statistique de l'équation de régression

### II.4.2.1. Effets significatifs-test de Student

**a) cas ou chaque essai est répété m fois :** on détermine la moyenne arithmétique des résultats des essais parallèles [1, 14, 18] :

$$\bar{Y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m Y_{iu}}{m}, i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II.9})$$

puis la variance de sondage :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (Y_{iu} - \bar{Y}_i)^2}{m-1}, i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II.10})$$

m est le nombre de répétition pour chaque essai et N est le nombre d'expériences. Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{II.11})$$

**b) cas ou l'essai au centre est répété n fois :** Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental [1, 3, 18] :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (Y_i - \bar{Y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{II.12})$$

$Y_i$  est la réponse de l'essai i au centre du domaine expérimental,  $\bar{Y}_0$  est la moyenne arithmétique des réponses des essais réalisés au centre du domaine et  $n_0$  le nombre d'expériences réalisées au centre du domaine expérimental. La moyenne  $\bar{Y}_0$  est calculée comme suit:

$$\bar{Y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} Y_i}{n_0}. \quad (\text{II.13})$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des effets moyens des facteurs et leurs coefficients dans l'équation de régression par le test de Student. Ce dernier permet, en fait, de vérifier l'hypothèse  $H_0: b_j = 0$  contre l'hypothèse  $H_0: b_j \neq 0$  pour un risque donné  $\alpha$ , si un coefficient est significativement différent zéro ou non. Pour ce faire, on calcule d'abord le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{sys}} \quad (II.14)$$

ou  $b_j$  représente le  $j^{\text{ème}}$  coefficient de l'équation de régression et  $S_{sys}$  est l'écart quadratique moyen défini par :

$$S_{sys} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (II.15)$$

On utilise ensuite la table de Student pour déterminer la valeur  $t(\alpha, f)$  pour un niveau de signification  $\alpha = 0.05$  et un nombre de degré de liberté  $f = n_0 - 1$ . L'ordre de grandeur de la valeur  $t(\alpha, f)$  relative à un test bilatéral permet de déduire ce qui suit [18, 19] :

- si  $t_j > t(\alpha, f)$ , on rejette  $H_0$  au risque accepté.
- Si  $t_j < t(\alpha, f)$ , on accepte  $H_0$  au risque accepté.

Si l'hypothèse  $H_0$  est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque  $\alpha$  et par conséquent la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse [20, 21].

#### II.4.2.2. validation de l'équation de régression

Avant d'accepter le modèle postulé, il est impératif de vérifier que ce dernier décrit correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs et cela en effectuant les tests suivants :

**a) Recherche de biais du modèle :** Afin de chercher la nature des erreurs qui peuvent être engendrées par les variables non contrôlées, nous avons eu recours à la comparaison de la variance résiduelle, caractérisant la différence entre les valeurs mesurées et celle calculées, avec la variance de reproductibilité qui caractérise la dispersion maximum [20, 22]. L'égalité ou non des deux variances résiduelle et reproductible est décédé sur la base du test de Fisher Snedecor qui s'énonce comme suit :

Pour un nombre de coefficients significatifs  $\ell$  :

$$\text{si } F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F(0.95, N - \ell, n_0 - 1) \left\{ \begin{array}{l} S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} \\ S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (Y_i - \bar{Y}_0)^2}{n_0 - 1} \end{array} \right. \quad (II.16)$$

alors la variance résiduelle peut être considéré comme non significativement différente de la variation aléatoires au centre du domaine, cela est signe de l'absence de biais traduisant ainsi que la part des variations de la réponse non expliquées par le modèle est aléatoire [18, 23].

**b) Test de signification du modèle :** Lorsque le modèle est sans biais, il est possible d'effectuer le test de signification de la régression. En effet le teste de student permet d'alléger le modèle mathématique en éliminant les facteurs et les interactions qui n'ont pas conséquence significative sur la réponse [24]. Nous pouvons maintenant juger si la part de la dispersion de la réponse expliqué par le modèle est grande devant la dispersion résiduelle en comparant les variances correspondantes par un test de Fisher :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / \ell - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - \ell} \quad (\text{II.17})$$

$\bar{y}$  Dans l'expression (II.17) représente la moyenne des produits  $ka_c$  des essais donnée par :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{II.18})$$

Si la valeur de F calculée ( $F_{\text{calculée}}$ ) est supérieur à celle tabulée du test de Fisher  $F_\alpha(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification  $\alpha = 0.05$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = \ell - 1$  et  $f_2 = N - \ell$ , dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble un effet significatif sur y et l'équation est adéquate [18, 23].

**c) Coefficient de détermination :** Le coefficient de détermination appelé aussi coefficient de corrélation  $R^2$  est défini par :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II.19})$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degré de liberté de l'échantillon  $f = N - \ell$  et est plus petit. La formule de correction est la suivante [18, 25] :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} \quad (\text{II.20})$$

Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est représentatif c'est-à-dire, meilleur.

**d) Analyse des résidus :** Lorsqu'on utilise le modèle pour estimer la réponse, on mesure généralement un écart appelé résidu défini comme la différence entre la valeur mesurée et la valeur prédite par le modèle, soit :

$$e = y_i - \hat{y}_i. \quad (\text{II.21})$$

Si la moyenne des erreurs commises entre la vitesse de cémentation  $k_a$  donné par le modèle et celui mesuré n'atteint pas 5% ce alors l'équation du modèle simule parfaitement l'expérience. Le calcul de la moyenne des résidus se fait de la manière suivante [15, 16, 20] :

$$\bar{e}_i = \frac{\sum_{i=1}^N (e_i)}{N} \quad (\text{II.22})$$

**e) Validation expérimentale par des points au centre du domaine :** On contrôle la validité et stabilité des plans factoriels en ajoutant des points d'expériences situé au centre du domaine. Ces points sont importants et ils ont plusieurs rôles parmi lesquels on peut citer [5, 26] :

- Ils servent à vérifier l'hypothèse de linéarité ;
- Ils permettent d'obtenir une estimation de l'erreur expérimentale ;
- Ils diminuent l'erreur de prédiction près du point du centre.

# **Références bibliographiques**

- [1]. **J. Goupy**, « Introduction aux plans d'expériences ». Ed. Dunod, Paris, (2001).
- [2]. **J. Goupy**, « Modélisation par plans d'expériences ». Technique de l'ingénieur. R275.
- [3]. **j.goupy**, « les plans d'expérience ». Revue MODULAD, (2006).
- [4]. **F. Gillon**, « Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à communications électroniques ». Thèse de doctorat, université de Lille, France, (1997).
- [5]. **G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter**, « Statistics for experimenters ». Edition Wiley Interscience, (1978).
- [6]. **Faucher**, « Des plans d'expériences pour le réglage de commandes base de logique floue ». Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique.
- [7]. **J. Goupy**, « Outliers and experimental designs ». Chemometrics and intelligent laboratory systems **33** (1996), pp 145.
- [8]. **W. Joudi**, « Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2005).
- [9]. **F. Picaud**, « Méthodologie expérimentale : les plans d'expériences ». Cours de 2ème année IUT chimie (2001).
- [10]. **A. Danion**, « Développement d'un réacteur à base de fibres optique photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau ». Thèse de doctorat, école doctorale de chimie, Lyon, (2004).
- [11]. **P. Ozil**, « Plan d'expériences : méthode de Taguchi ». E.N.S d'électrochimie et d'électrometallurgie.
- [12]. **N. Hamaïdi**, « Étude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif. Modélisation par les plans d'expériences ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2002).
- [13]. **P. Ozil, J. P. Caire**, « Initiation aux plans d'expériences ». Institut National Polytechnique de Grenoble, France, (1986).
- [14]. **G. Sado, M. C. Sado**, « Les plans d'expériences et l'expérimentation à l'assurance qualité ». Ed. Afnor technique, (1991).
- [15]. **I. Yahyaoui**, « Etude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent dans un réacteur à lit fixe ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2007).
- [16]. **W. Joudi**, « Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2005).
- [17]. **D. Benoit, Y. Tourbier, S. Germain**, « Plans d'expériences, construction et analyse ». Technique et documentation. Ed. Lavoisier, Paris, (1994).
- [18]. **V. Kafarov**, « Méthode cybernétique et technologie chimique ». Ed. Mir Moscou. (1974).



- [19].**C.Scheidt**, « Analyse statistique d'expériences simulées : Modélisation adaptative de réponses non-régulières par krigeage et plans d'expérience. Application à la quantification des incertitudes en ingénierie des réservoirs pétroliers ».Thèse de Doctoral, Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [20].**M. Feinberg**, « Validation des méthodes d'analyses ». Ed. Dunod, Paris, (2004).
- [21].**M. Neully et Cetama**, « Modélisation et estimation des erreurs de mesure ». Ed. Lavoisier, Paris, (1993).
- [22].**M. Neully**, « Vocabulaire de l'analyse. Erreurs de mesures ». Technique de l'ingénieur. P100.
- [23].**G.Sado et M.C.Sado**, »Les plans d'expérimentation à l'assurance qualité »Edition AFNOR , (2000).
- [24].**A. Ait Ouahman, A. Ibourek et A.Rharrassi**, « Optimisation pour plans d'expériences combinés à des règles de lecture des cartes de contrôle ». Revue MODULAD, (2010).
- [25].**J. Goupy**, « Factorial experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram » Chemometrics and intelligent laboratory systems **80** (2006), pp 156.
- [26].**J. Goupy**, « Plans d'expériences pour surfaces de réponses ». Ed. Dunod, Paris, (1999).

# **Chapitre III**

## **Installation expérimentale et techniques de mesure**

### III.1.Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de l'installation expérimentale et la procédure suivie pour la réalisation des expériences de cémentation du cadmium sur un garnissage ferreux. Les techniques de mesure et la méthode d'analyse utilisée sont également exposées.

### III.2. Description de l'installation

L'installation réalisée et conçue (voire figure III.1) pour l'étude de la réaction de cémentation de cadmium par le fer est constituée de :

- (1) Un réservoir d'alimentation destiné à contenir la solution de sulfate de cadmium ( $\text{CdSO}_4$ ) préparée à une concentration et un pH bien déterminés ;
- (2) Une pompe qui résiste aux solutions corrosives et assure la circulation ascendante de la solution électrolytique contenue dans le réservoir d'alimentation ;

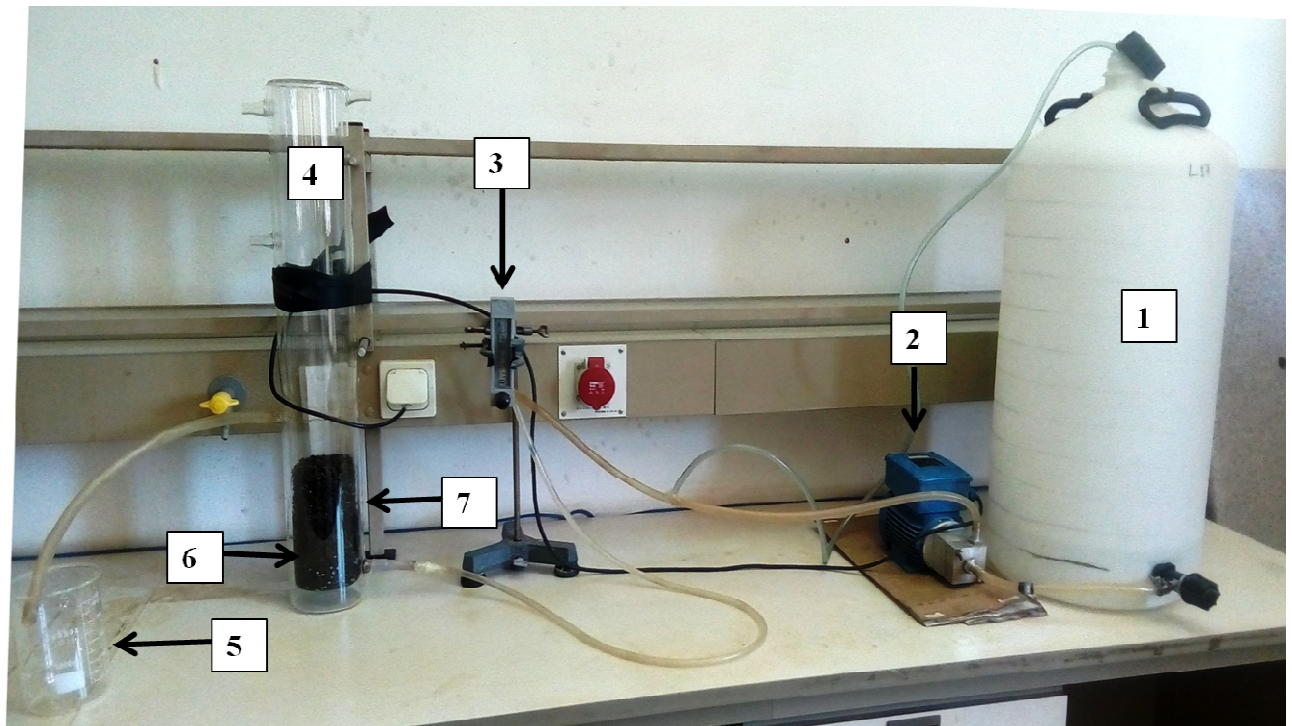


Figure III.1. Topographie de l'installation

- (3) Un débitmètre à eau qui servant à régler et contrôler le débit volumique de la solution traversant le réacteur à lit fixe ;
- (4) Une colonne en verre constituant le réacteur, siège de la réaction électrochimique de cémentation ;
- (5) Un réservoir de récupération utilisé pour récupérer la solution à la sortie du réacteur ;
- (6) Un garnissage en plastique constituant la zone calmante du réacteur ;
- (7) Garnissage ferreux constituant le métal sacrificiel.

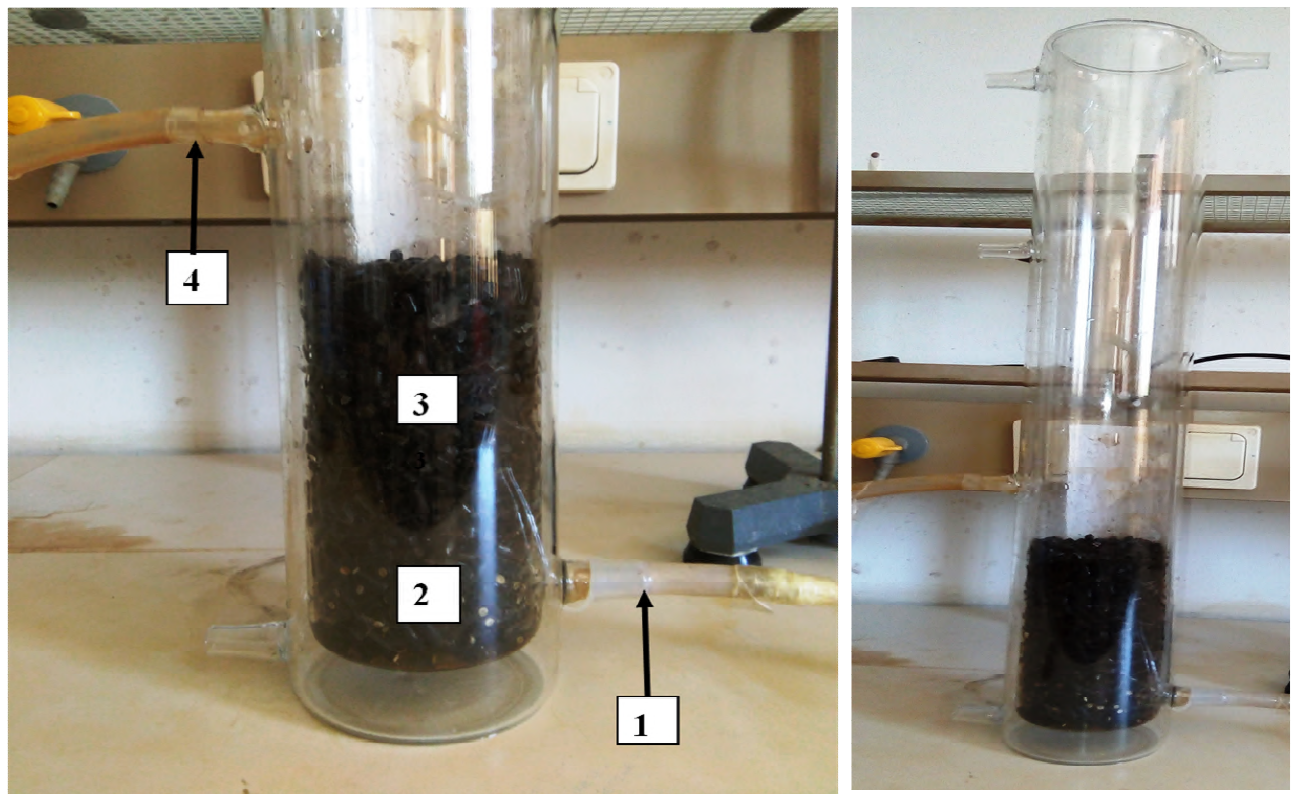
✚ **Circuit d'alimentation :** Les canalisations du circuit d'alimentation ont été réalisées à partir des tuyaux en plastique (flexible) comme la figure III.2 le montre, en amont du débitmètre, on a placé une vanne permettant d'alimenter en continue le réacteur.

✚ **Le réservoir d'alimentation :** C'est un fut en plastique de forme cylindrique gradué, de 65 litre de volume et ouvert à l'atmosphère.

✚ **Le réservoir de récupération :** C'est un fut en plastique permettant l'évacuation de la solution à la sortie du réacteur.

✚ **Le réacteur électrochimique :** Le réacteur est une colonne en verre pyrex à double paroi ayant diamètre externe de 11 cm, un diamètre interne de 9 cm et une hauteur de 76 cm. Cette colonne est munie de plusieurs sorties permettant ainsi de varier la hauteur du garnissage (figure III.2) et elle comporte également :

- Une zone dite calmante (2) qui s'étend sur 40 mm de hauteur. Elle est remplie de petit cylindre en plastique de 10 mm de hauteur et 4mm de diamètre, permettant ainsi de préparer l'écoulement
- Une zone réactionnelle (3) comportant le métal sacrificiel en fer dit garnissage ferreux.



**Figure III.2. Détails de la colonne d'essais**

### III.3. Procédure expérimental


On commence d'abord par la préparation de la solution électrolytique qui consiste à :


1. Remplir le réservoir d'alimentation (1) à une graduation donnée avec volume d'eau de robinet.
2. Ouvrir le robinet du réservoir d'alimentation pour remplir préalablement la pompe d'eau afin qu'elle ne tourne pas à vide.
3. Ajouter une masse de sulfate de cadmium penta hydraté nécessaire à la préparation d'une solution à une concentration donnée.
4. Ouvrir la vanne d'alimentation à fond et mettre en marche la pompe pour réaliser un circuit fermé. Ce dernier permet une dissolution parfaite du sulfate de cadmium et un ajustement du pH à la valeur voulue par ajout de l'acide sulfurique concentré.
5. Introduire le garnissage à l'intérieur du réacteur en commençant par celui en plastique constituant la zone calmante.
6. Ouvrir le robinet du bac d'alimentation et faire passer la solution électrolytique, dans le circuit hydraulique tout en vérifiant l'absence des bulles d'air contenus dans les tuyaux.


7. Fermer le robinet du bac d'alimentation.
8. Brancher le tuyau à l'entrée du réacteur.
9. Ouvrir le robinet du bac d'alimentation, brancher la pompe et faire passer la solution électrolytique.
10. Ouvrir la vanne de réglage du débitmètre et faire passer la solution électrolytique afin d'avoir un débit bien déterminé.
11. Quand le liquide traverser la moitié du lit de garnissage on commence à chronométrer.


Le suivi de l'évolution de la concentration en ions métalliques du fer est effectué en prélevant, au cours du temps des échantillons à la sortie du réacteur qu'on verse dans des fioles, puis dilués, scellés avec du parafilm et garder au frais pour être enfin analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A). Un calcul préalable, nous a permis d'estimer le volume de solution à prélever ainsi que le volume d'eau distillée servant à la dilution, de telle sorte que la concentration à déterminer se situe dans la gamme préconisée par le constructeur du spectrophotomètre.

#### III.4. Conditions opératoires

 La mesure du débit de la solution électrolytique est assurée par le débitmètre, étalonné préalablement (annexe B) La méthode d'étalonnage consiste à récupérer, dans une éprouvette graduée, un certain volume du liquide à noter le temps de remplissage pour les différentes positions du flotteur. Le débit volumique est déduit des deux mesures (volume et temps). Cette procédure est répétée cinq à six fois pour chaque graduation.

 La détermination du pH se fait par l'intermédiaire d'un pH -mètre de marque HANNA instrument (pH 211) étalonné à chaque expérience. La procédure d'étalonnage est basée sur l'utilisation de solution étalon acide, neutre et basique afin de ramener le pH donné par l'instrument au pH de chacune de ces dernières.

 La préparation de la solution électrolytique du cadmium se fait dans le réservoir d'alimentation préalablement gradué. Les graduations ont été déterminées en utilisant une éprouvette de deux litres remplie d'eau puis versée dans le réservoir. Une fois le niveau d'eau est stable dans le fut, il est délimité tout en notant le volume correspondant. Cette opération est répétée jusqu'à la dernière graduation correspondante à 65 litres.

 Le dosage des éléments a été effectué sur un spectrophotomètre de marque Shimadzu de type AA 6500 assisté par un micro-ordinateur (annexe A). L'étalonnage de l'appareil est effectué par passage de solutions de concentrations connues (solutions étalons). Ces dernières sont préparées par dilution de solution « mère » en sulfate de cadmium ( $\text{CdSO}_4$ ) et en sulfate de fer ( $\text{FeSO}_4$ ) penta hydraté (minimum de pureté de 99.8%). Cette expérience est répétée deux ou trois fois pour chaque



étalon. On a utilisé 7 points d'étalonnage. Les courbes d'étalonnages sont tracées en portant l'absorbance en fonction des concentrations (annexe B). Ces dernières sont exploitées pour convertir les absorbances en concentrations.

✚ Pour la répartition du fer en plusieurs séries d'expérience, nous avons procédé au nettoyage de fer en utilisant l'acide sulfurique pendant une heure à la fin de chaque expérience pour éliminer la quantité du cadmium déposé.

### III.5. Techniques d'analyse

#### ✚ La spectrophotométrie d'absorption atomique

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode quantitative d'analyse pour la détermination des concentrations des éléments métalliques en solution même à l'état de trace en présence d'autres éléments. Le principe de l'absorption atomique consiste à mesurer l'absorbance des ions métalliques, présent à l'état de vapeur atomique, lorsqu'ils sont traversés par un rayonnement monochromatique correspondant à leur propre longueur d'onde précise de résonance. La partie des photons absorbés est proportionnelle au nombre d'atomes présents et elle obéit à la loi de Beer-Lambert [1-2].

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{III.1})$$

A : Absorbance lue sur l'appareil ;

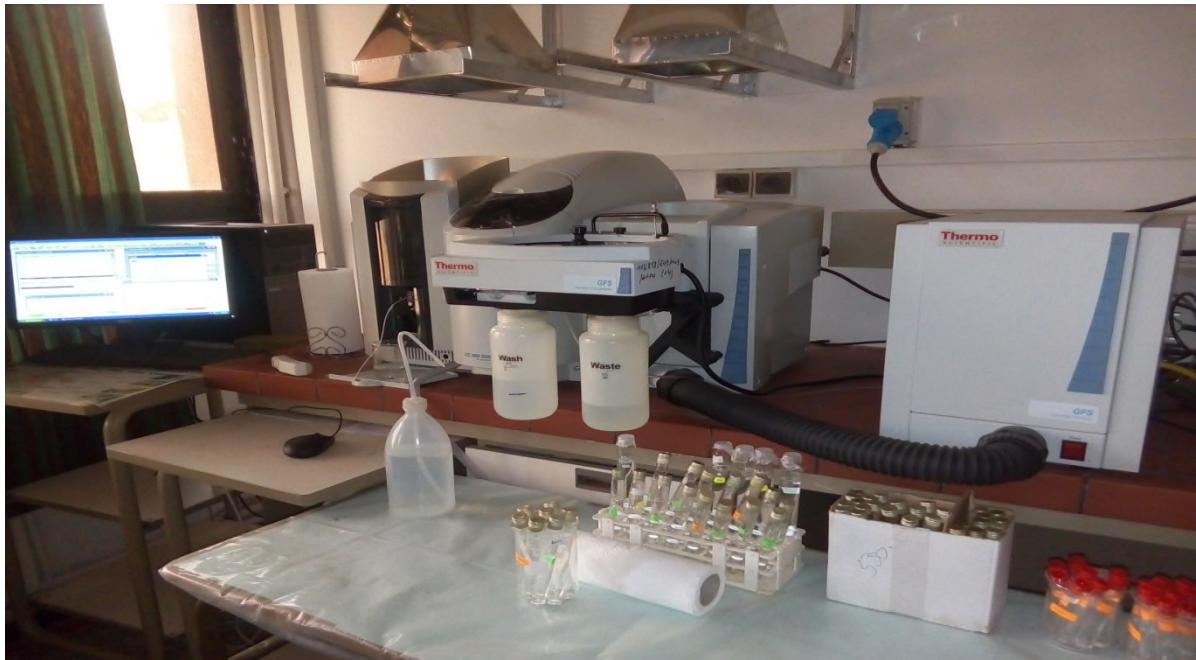
I : Intensité du faisceau lumineux incident de longueur d'onde  $\lambda$  ;

$I_0$  : Intensité du faisceau lumineux après absorption ;

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption spécifique à chaque élément à doser (l/mol. cm) ;

L : Longueur du chemin d'Absorption en cm ;

C : Concentration de l'élément à doser en mol/l.



**Figure III.3. Spectrophotométrie d'absorption atomique**

### **III.6. Procédure d'estimation des coefficients de transfert de matière**

#### **III.6.1 Présentation du modèle**

La seule information utilisée pour la détermination des produits  $ka_c$  est la relation entre les données d'entrées et les données de sortie du réacteur dans lequel se déroule la réaction (boîte noire). Cette relation est déterminée en adoptant un modèle d'écoulement du mélange réactionnel de type piston représentatif du réacteur [3].

L'écoulement piston est un écoulement parfait des fluides, dans lequel toutes les particules s'écoulent à la même vitesse et dans la même direction dans une section de passage donnée. Ce qui exclut le mélange dans le sens de l'écoulement. Le mélange réactionnel progresse, alors, par tranche parallèle et indépendantes, à la manière d'un piston dans un cylindre. Les variables d'états ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace mesuré dans le sens de l'écoulement. Elles sont donc constantes dans toute section droite normale à l'écoulement, sauf au voisinage de la surface siège des gradients de concentration. Une condition nécessaire et suffisante de l'écoulement piston est que toutes les particules entrées ensemble aient le même temps de séjour dans le réacteur.



### III.6.2. Application du modèle

L'électrolyte circule dans le réacteur à lit fixe (figure III.2), la position de l'élément de volume est repérée au moyen de la distance  $z$  et  $z + dz$  par rapport à l'entrée de réacteur. Le bilan de conservation pour l'ion cadmium ayant pour indice  $Cd^{2+}$  dans l'élément de volume de contrôle  $dV$  s'écrit :

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Flux entrant} \\ \text{à travers} \\ \text{la section en } z \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Flux transféré par} \\ \text{réaction} \\ \text{électrochimique} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Flux sortant} \\ \text{à travers la section} \\ \text{en } z + dz \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Accumulation dans} \\ \text{élément de} \\ \text{volume} \end{array} \right]$$

$$N_{Cd^{2+}}|_z + r \cdot dA_e = \left( N_{Cd^{2+}}\Omega|_z + \frac{\partial}{\partial z} (N_{Cd^{2+}}\Omega) dz \right) + \left( \frac{\partial C_{Cd^{2+}}}{\partial t} \right) dV \quad (III.1)$$

en présence d'un électrolyte support permettant de négliger la contribution de la migration des ions de cadmium, le flux  $N_{Cd^{2+}}$  résulte de mouvement convectif sous l'effet de la vitesse moyenne  $U$  et de la dispersion axiale soit :

$$N_{Cd^{2+}} = U \cdot C_{Cd^{2+}} - D_e \left( \frac{\partial C_{Cd^{2+}}}{\partial z} \right) \quad (III.2)$$

$D_e$  est le coefficient de dispersion axiale.

La combinaison des équations(III.1) et (III.2) conduit à :

$$\begin{aligned} -ka_e (C_{Cd^{2+}} - C_{Cd^{2+}}^s) \Omega dz - \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \left[ UC_{Cd^{2+}} - D_e \left( \frac{\partial C_{Cd^{2+}}}{\partial z} \right) \right] \Omega \right\} dz = \\ \left( \frac{\partial C_{Cd^{2+}}}{\partial t} \right) (\Omega dz) \end{aligned} \quad (III.3)$$

En faisant l'hypothèse d'écoulement piston sans dispersion axiale et sachant que la section de passage est constante, le développement de l'équation (III.3) conduit à :

$$-ka_e (C_{Cd^{2+}} - C_{Cd^{2+}}^s) - U \cdot \frac{\partial C_{Cd^{2+}}}{\partial z} = \frac{\partial C_{Cd^{2+}}}{\partial t} \quad (III.4)$$

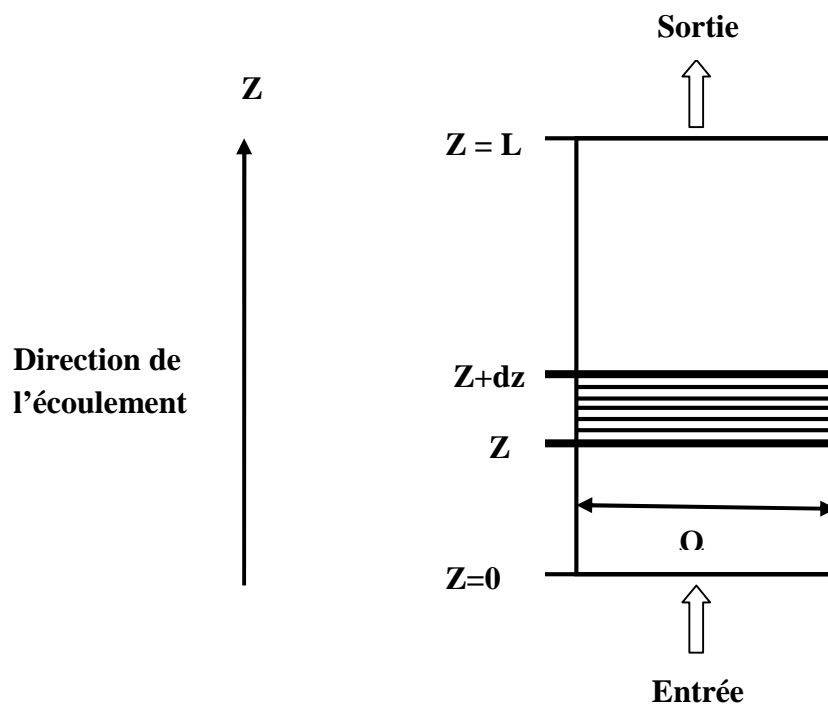


Figure III.4. Bilan sur un élément de volume

L'évolution de la concentration à la sortie du réacteur a révélé que le régime du fonctionnement du réacteur est quasi-stationnaire (figure III.5).

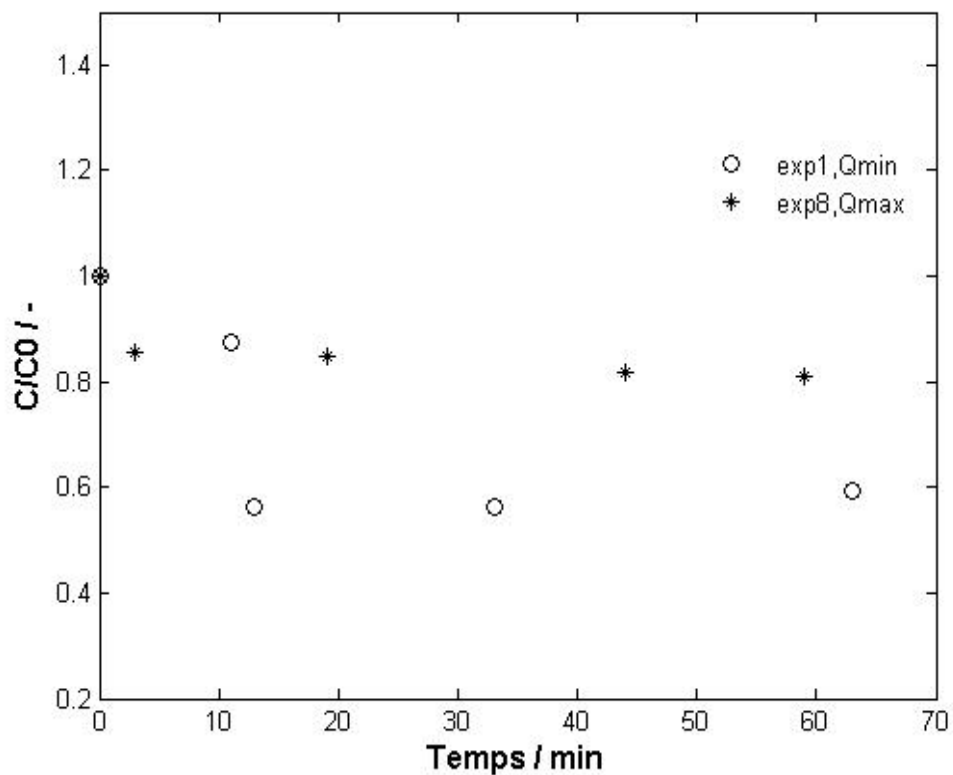


Figure III.5. Mise en évidence du régime quasi-stationnaire



Ce régime est caractérisé par la constance de la concentration à la sortie du réacteur  $\left(\frac{\partial C_{cd^{2+}}}{\partial t} = 0\right)$ .

De ce fait l'équation (III.4) devient :

$$U \frac{\partial C_{cd^{2+}}}{\partial z} = -ka_e (C_{cd^{2+}} - C_{cd^{2+}}^s) \quad (III.5)$$

Pour le système Cd/Fe la conversion est contrôlée par le transfert de matière entre le cœur de la solution et la surface de métal, puisque la réaction sur la surface des cylindres est très rapide.

L'équation (III.5) peut être notablement simplifiée en utilisant cette information ( $C_{cd^{2+}}^s = 0$ ), soit :

$$U \frac{\partial C_{cd^{2+}}}{\partial z} = -ka_e (C_{cd^{2+}}) \quad (III.6)$$

### Condition aux limites

$z = 0$ , à l'entrée de réacteur,  $[C_{cd^{2+}}]_{z=0} = [Cd^{2+}]_e$  ;

$z = L$ , à la sortie de réacteur,  $[C_{cd^{2+}}]_{z=L} = [Cd^{2+}]_s$ .

En associant les conditions aux limites ci-dessus à l'équation (III.6), on obtient :

$$ka_e = \frac{U}{L} \cdot \ln \frac{[Cd^{2+}]_e}{[Cd^{2+}]_s} \quad (III.7)$$

L'équation (III.7) permet de calculé le produit( $ka_e$ ), pour les valeurs données de  $U$ ,  $L$ ,  $[Cd^{2+}]_e$  et  $[Cd^{2+}]_s$ .

Les expériences menées au cours de ce travail ont montré qu'au-delà d'une certaine zone de transition (voir figure III.6), la concentration à la sortie de réacteur devient quasi-stationnaire. Nous avons déterminé le produit coefficient transfert de matière par la surface d'échange ( $ka_e$ ) en prenant les valeurs moyennes des concentrations sur les intervalles du temps considérés. Ce qui conduit à

$$ka_e = \frac{U}{L} \cdot \ln \frac{[Cd^{2+}]_e}{[Cd^{2+}]_s} = \frac{U}{L} \cdot \ln[f(t)] \quad (III.8)$$

Les coefficients de la fonction  $f(t)$  sont déterminés par régression linéaire simple après avoir introduit les résultats expérimentaux en utilisant le logiciel matlab. Les produits coefficient de transfert de matière moyen par la surface effective d'échange, estimés pour des intervalles de temps ( $T$ ) s'écrivent alors [7] :

$$\overline{ka_e} = \frac{U}{L} \cdot \ln \left\{ \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(t) dt \right\} \quad (III.9)$$

Sachant que  $(t_0)$  et  $(t_0+T)$  sont les valeurs du temps correspondants respectivement au moment d'apparition du régime quasi-stationnaire (fin de régime transitoire) et en fin d'expérience.

#### III.4.3.Remarque concentrant le coefficient de transfert de matière

Le modèle à écoulement piston permet l'exploitation des résultats expérimentaux cependant, la principale difficulté consiste en le découplage entre le coefficient moyen de transfert de matière  $k$  et l'aire de transfert ( $a_e$ ) dans le produit ( $ka_e$ ).

Il est, donc, nécessaire de distinguer entre la surface géométrique statique initiale des particules ( $a$ ) et la surface effective d'échange ( $a_e$ ). A cet effet, pour découpler les évolutions respectives du coefficient global ( $k$ ) et la surface effective ( $a_e$ ), il serait nécessaire de connaître l'aire ( $a_e$ ), ce qui n'est pas le cas. Cette raison nous a amené à modéliser la vitesse de cémentation par la méthode des plans d'expériences en étudiant les variations de produit ( $\overline{ka_e}$ ).

# **Références bibliographiques**

**[1].M .Denney et B.Thomas**

« Analyse chimique quantitative », Edition de Boeck, (1995).

**[2].S.Audry**

« Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot –Garonne-Gironde », Thèse de doctorat. Université BORDEAUX I France, Octobre (2003).

**[3]. A. Dib**

« Cinétique de cémentation du cuivre par le fer dans un réacteur à lit fixe. Corrélation de transfert de matière ». Mémoire de Magister, université de Bejaia (2001).

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussions**



Afin d'obtenir des informations pertinentes sur la réponse étudiée, un choix judicieux des facteurs et une délimitation du domaine expérimentale sont nécessaires. A cet égard, les expériences préliminaires et la synthèse bibliographique des travaux menés sur la réaction de cémentation nous ont permis de choisir trois paramètres opératoires, à savoir : le débit volumique, la surface d'échange représentée par longueur d'un cylindre constituant le garnissage et la hauteur du garnissage cylindrique ferreux.

#### IV.1. Plans d'expérimentation

Les niveaux des facteurs et leur correspondance en variable centrée réduite ainsi que l'ensemble des expériences réalisées, sont donnés respectivement dans les tableaux (IV.1) et (IV.2). Nos expériences ont été réalisées sous les conditions suivantes :

- ❖ concentration initiale en ion cadmium : 500 mg/l
- ❖ durée de l'expérience : 60 min environ
- ❖ température de travail : 24°C en moyen.

Variables réelles (d'origine)	Symbole	Niveaux Min	Point centrale	Niveaux Max
débit volumique / l.min <sup>-1</sup>	Z <sub>1</sub>	0,18	0,75	1,32
longueur du cylindre constituant le garnissage / cm	Z <sub>2</sub>	0,5	0,75	1
hauteur du garnissage / cm	Z <sub>3</sub>	9	13,5	18
variables centrées réduites	X <sub>i=1, 2, 3</sub>	-1	0	+1

**Tableau IV.1. Domaine d'expérimentation**

#### IV.2. Matrice des expériences

La matrice des expériences et des réponses, représentée par le tableau (IV.2) récapitule l'ensemble des essais réalisés ainsi que les coefficients de transfert moyens obtenus, constituant la réponse à modéliser. Il est important de souligner, que cette dernière est une moyenne temporelle sur un intervalle de temps (T), correspondant à la période de fonctionnement du réacteur en régime quasi-stationnaire pleinement développé (voir figure IV.1). Autrement dit, étant donné les fluctuations que la concentration à la sortie du réacteur

présente en fonction de l'avancement de la réaction, la moyenne temporelle est déterminée comme suit [1] :

$$\overline{\left(\frac{C}{C_0}\right)} = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$$

$C_0$  : Concentration initiale en ions  $cd^{2+}$ .

$\bar{C}$  : Concentration moyenne de la solution cadmium à la sortie.

$L$  : la hauteur de garnissage.

$U$  : la vitesse de l'écoulement.

$T$  : la période de régime quasi-stationnaire.

Par la suite la vitesse de cémentation est calculée comme suit :

$$\overline{ka_e} = \frac{U}{L} \ln \left( \frac{C_0}{\bar{C}} \right)$$

Expérience n°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\overline{ka_e} / h^{-1}$
1	-1	-1	-1	10,73375684
2	1	-1	-1	4,84222997
3	-1	1	-1	1,82583396
4	1	1	-1	23,37221339
5	-1	-1	1	0,56963579
6	1	-1	1	13,96145458
7	-1	1	1	2,93555953
8	1	1	1	11,92592844

Niveau (-1)	0.18	0.5	9
Niveau (1)	1.32	1	18

**Tableau IV.2. Matrice des expériences**

**Remarques :**

- Les niveaux des facteurs sont exprimés en valeur centrées réduites -1 et 1 qui représentent respectivement les niveaux bas et haut du plan factoriel.
- L'ordre des essais indiqués dans le tableau (IV.2) correspond à l'ordre de construction de la matrice des expériences.
- La réponse ( $\overline{ka_e}$ ) à modéliser est la valeur moyenne du produit coefficient de transfère de matière  $k$  par l'aire effective d'échange  $a_e$ .

L'utilisation de l'équation de régression suppose une linéarité du modèle. A cet égard, le centre du domaine joue un rôle capital concernant la vérification de cette hypothèse pertinente d'approximation du modèle réel complexe par un modèle linéaire de type (IV.1). En effet, les valeurs expérimentales obtenues au centre du domaine permettront, dans un premier temps, de vérifier la justesse du modèle ainsi sa précision en appliquant des tests statistiques. Dans un second temps, la confrontation des deux valeurs expérimentale et prédite, en ce point, permet en outre de vérifier l'hypothèse de linéarité. Les résultats des quatre essais réalisés au centre du domaine ainsi que leur moyenne sont consignés dans le tableau (IV.3) suivant :

$n_0$	$\overline{ka_{e0}} / h^{-1}$
1	16,90390756
2	16,75611477
3	14,00312995
4	16,62941831
<b>Moyenne</b> $\overline{\overline{ka_{e0}}}$	16,07314265

**Tableau IV.3. Réponses au centre du domaine**

### IV.3. Elaboration du modèle mathématique

Généralement, on construit préalablement une matrice d'expérience d'un plan factoriel à deux niveaux qui répond aux exigences d'un modèle d'ordre un, basé sur l'hypothèse de linéarité de la réponse  $\widehat{ka_e}$  quand un facteur passe de son niveau minimal au maximal. Il suffit alors d'étudier seulement ce qui se passe aux bords du domaine de variation et de vérifier l'hypothèse suscitée avant d'opter, dans le cas contraire, pour un modèle d'ordre deux.

L'équation du modèle d'ordre un s'écrit comme suit:

$$\widehat{ka_e} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (IV.1)$$

### IV.4. Calcul des coefficients du modèle

#### a) coefficients des effets linéaires

Les valeurs des coefficients  $b_j$  des effets linéaires de l'équation de régression (IV.1) ci-dessus sont obtenues par la somme du produit scalaire (membre par membre) de la dernière colonne du tableau (IV.2) par les colonnes  $x_j$  correspondantes et que l'on divise ensuite par le nombre d'essai  $N$  qui est égal à 8. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Expérience n°	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$\overline{ka_e} / h^{-1}$
1	1	-1	-1	-1	10,73375684
2	1	1	-1	-1	4,84222997
3	1	-1	1	-1	1,82583396
4	1	1	1	-1	23,37221339
5	1	-1	-1	1	0,56963579
6	1	1	-1	1	13,96145458
7	1	-1	1	1	2,93555953
8	1	1	1	1	11,92592844

Coefficients				
$b_j$	8,770826	4,754630	1,244057	-1,422681

Tableau IV.4. Matrice des coefficients des effets linéaires

### b) coefficients des effets d'interactions

Les valeurs des coefficients  $b_{uj}$  des effets d'interactions, qui peuvent être double et/ou triple de l'équation de régression (IV.1) ci-dessus sont obtenues par la somme du produit scalaire (membre par membre) de la dernière colonne du tableau (IV.2) par les colonnes  $x_{uj}$  correspondantes et que l'on divise ensuite par le nombre d'essai  $N$  qui est égal à 8. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Expédience $n^{\circ}$	$X_{12}$	$X_{13}$	$X_{23}$	$X_{123}$	$\overline{ka_e} / h^{-1}$
1	1	1	1	-1	10,73375684
2	-1	-1	1	1	4,84222997
3	-1	1	-1	1	1,82583396
4	1	-1	-1	-1	23,37221339
5	1	-1	-1	1	0,56963579
6	-1	1	-1	-1	13,96145458
7	-1	-1	1	-1	2,93555953
8	1	1	1	1	11,92592844

Coefficients $b_{uj}$	2,879557	0,840916	-1,161457	-3,979919
--------------------------	----------	----------	-----------	-----------

**Tableau IV.5. Matrice des coefficients des effets d'interactions**

A partir des valeurs des coefficients des effets linéaires et d'interactions indiquées dans les tableaux ci-dessus, l'équation de régression générale qui en résulte s'écrit comme suit :

$$\widehat{ka_e} = 8.770826 + 4,754630X_1 + 1,244057X_2 - 1,422681X_3 + 2,879557X_1X_2 + 0,840916X_1X_3 - 1,161457X_2X_3 - 3,979919X_1X_2X_3 \quad (IV.2)$$

Il est nécessaire de faire la distinction, entre l'effet moyen d'un facteur et son coefficient. Dans cette présente étude, relative au plan factoriel complet à deux niveau, l'effet moyen n'est que le coefficient multiplié par deux [4, 5].

A première vue minime, le débit volumique, la surface d'échange et leur interaction favorisent la cémentation du cadmium, contrairement à la hauteur du garnissage ferreux qui demeure défavorable au processus de cémentation du cadmium. Dans ce qui suit on va faire appel aux tests statistiques de Student et de Fisher pour analyser l'équation de régression générale pour rejeter ou accepter l'hypothèse  $H_0$  et par voie de conséquence écarter les termes significativement proche de zéro, c'est-à-dire les termes dont les valeurs sont dues à un bruit.

#### IV.5. Analyse statistique de l'équation de régression

L'analyse de l'équation de régression, fait appel, généralement à trois tests statistiques :

##### IV.5.1. Test de Student

Il permet de rechercher les erreurs en vérifiant la prépondérance ou l'influence relative des coefficients moyens des facteurs et les interactions associées par rapport à l'écart quadratique moyen tabulé ci-dessous.

Variables	Valeurs calculées
$n_0$	4
$S_{rep}^2$	1,91700547
$S_{sys}$	0.489515765
$\alpha$	0.05
$t_{(0.05, 3)}$	3.18

**Tableau IV.6. Ecart quadratique moyen et valeur de Student tabulée**

Les valeurs des coefficients de Student calculées via les relations (II.14) et (II.15) sont récapitulées dans le tableau des résultats (IV.6) suivant [2, 3]. A titre de comparaison, le tableau (IV.6) comporte également les valeurs des coefficients linéaires et d'interactions.

Intercepte	Coefficients linéaires			Coefficient d'interactions			
$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{23}$	$t_{123}$
17,91735	9,71292	2,54140	2,906304	5,88246	1,71785	2,37266	8,13031
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
8,77082	4,75463	1,24405	-1,42268	2,87955	0,840916	-1,161457	-3,97991

**Tableau IV.7. Résultats du test de Student**

Pour un intervalle de confiance de 95%, soit un risque de 5%, l'utilisation de la table de Student présentée en annexe conduit à une valeur de 3.18 C pour 3 degré de liberté. Comme les valeurs  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_{13}$ ,  $t_{23}$  indiquées dans le tableau (IV.7) ci-dessus sont inférieures à la valeur tabulée de Student (3.18) alors le test  $H_0$  est accepté et les valeurs des effets moyens des variables correspondantes sont significativement proches de zéro. Par conséquent, les valeurs qui en résultent sont dues probablement à un bruit. Cependant, les facteurs correspondants aux valeurs  $t_1$ ,  $t_{12}$ ,  $t_{123}$ , indiquées dans le tableau (IV.7) sont statistiquement significatives [4-5-6]. A partir de ces résultats, l'équation (IV.2) devient :

$$\widehat{ka_e} = 8,77082 + 4,75463X_1 + 2,87955X_1X_2 - 3,97991X_2X_3 \quad (IV.3)$$

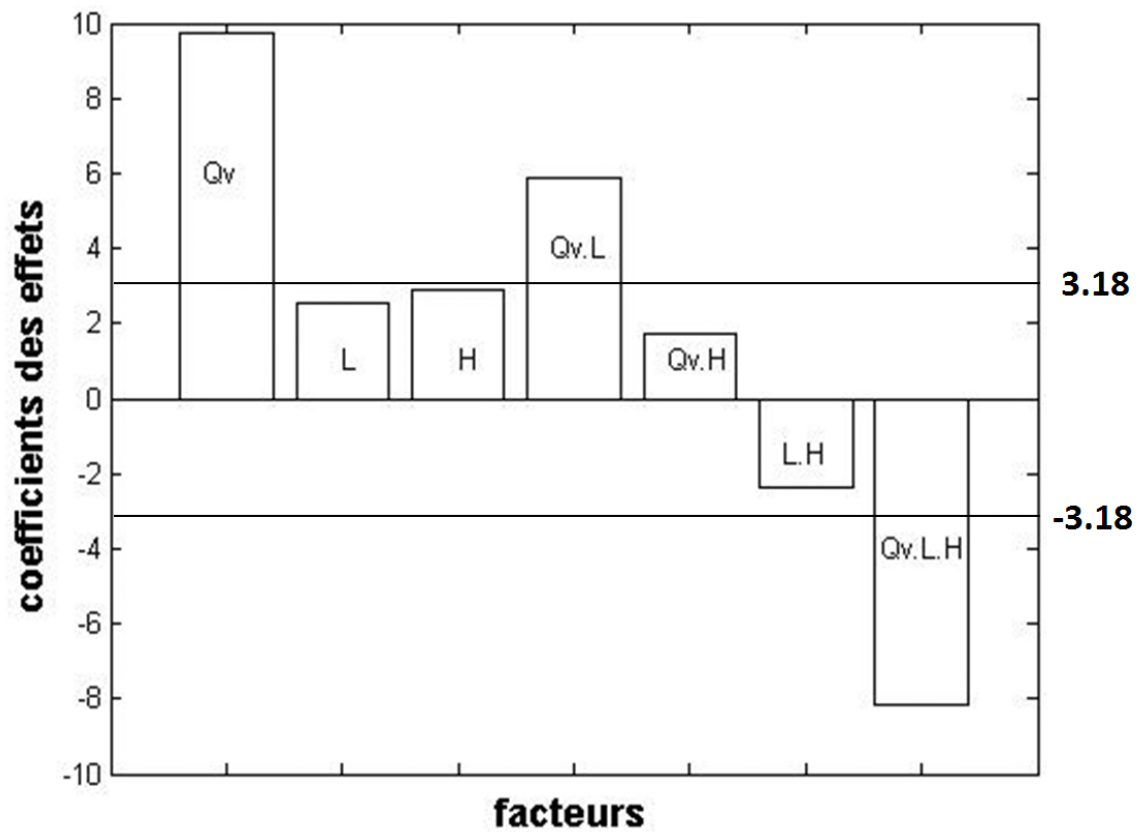
Pour une meilleure illustration du test de Student, un diagramme à barre des coefficients des effets est représenté sur la figure (IV.1).

#### IV.5.2. Test de Fisher-Snedecor

Il permet de chercher les causes d'erreurs en comparant la variance résiduelle  $S^2_{rep}$  à la variance de reproductibilité  $S^2_{rep}$ , par le biais du calcul de F de Fisher-Snedecor, et cela en utilisant les formules (II.16) [7-9].

Si le F de Fisher-Snedecor calculé est inférieur à F tabulé, alors la variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variation aléatoires au

centre du domaine, signe de l'absence de biais ce qui revient à dire que la part des variations de la réponse non expliquées par le modèle est seulement aléatoire. Les résultats du test sont rassemblés dans le tableau (IV.8).



**Figure. IV.1.** Diagramme à barres des coefficients des effets moyens et d'interaction

Désignation	Notation	Valeur
variance résiduelle	$S_{rés}^2$	11.25565618
variance de reproductibilité	$S_{rep}^2$	1,91700547
F de Fisher-Snedecor calculé	F	5.87147836
nombre de coefficients significatifs	$\ell$	4
$F_{0.95}(N-\ell, n_0-1)$ de Fisher-Snedecor tabulé	$F_{0.95}(4,3)$	9.12

**Tableau IV.8.** Résultats du test de Fisher-Snedecor



A l'issue des résultats obtenus indiqués dans tableau (IV.7), on voit clairement que la valeur de  $F$  de Fisher Snedecor calculée est inférieure à celle tabulée en annexe D, donc le modèle est sans biais les causes d'erreurs non expliquées par le modèle sont aléatoires.

#### IV.5.3. Test de Fisher

Lorsque le modèle est sans biais, il est possible d'effectuer le test de signification de la régression de Fisher qui permet de répondre à la question suivante : La part des variations de la réponse expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires ? Pour ce faire, les formules (II.17) et (II.18) ont été utilisées.

Si la valeur de du test de Fisher calculée est supérieur à celle tabulée  $F_a(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  de et les nombres de degré de liberté  $f_1$  et  $f_2$ , dans ce cas, les effets des variables retenues pour la modélisation sont statistiquement significatives et l'équation est adéquate [7-8].

Désignation	Notation	Valeur
F de Fisher	F	11.07309703
Nombre de degré de liberté du numérateur	$f_2 = (\ell - 1)$	3
Nombre de degré de liberté du dénominateur	$f_2 = (N - \ell)$	4
f ( $f_1, f_2$ ) Fisher tabulé	F (3,4)	6.59

**Tableau IV.9. Résultats du test de Fisher**

La valeur de F de Fisher calculée est effectivement supérieure à la valeur tabulée ce qui permet de dire que ce test est significatif. Par conséquent l'équation de régression (IV.3) est adéquate et le modèle est valide à 95%. La figure (IV.2), confrontant la réponse prédite  $\widehat{ka_e}$  à la réponse expérimentale  $\overline{ka_e}$  montre clairement que l'écart est globalement satisfaisant et conforte ainsi les résultats du test de Fisher.

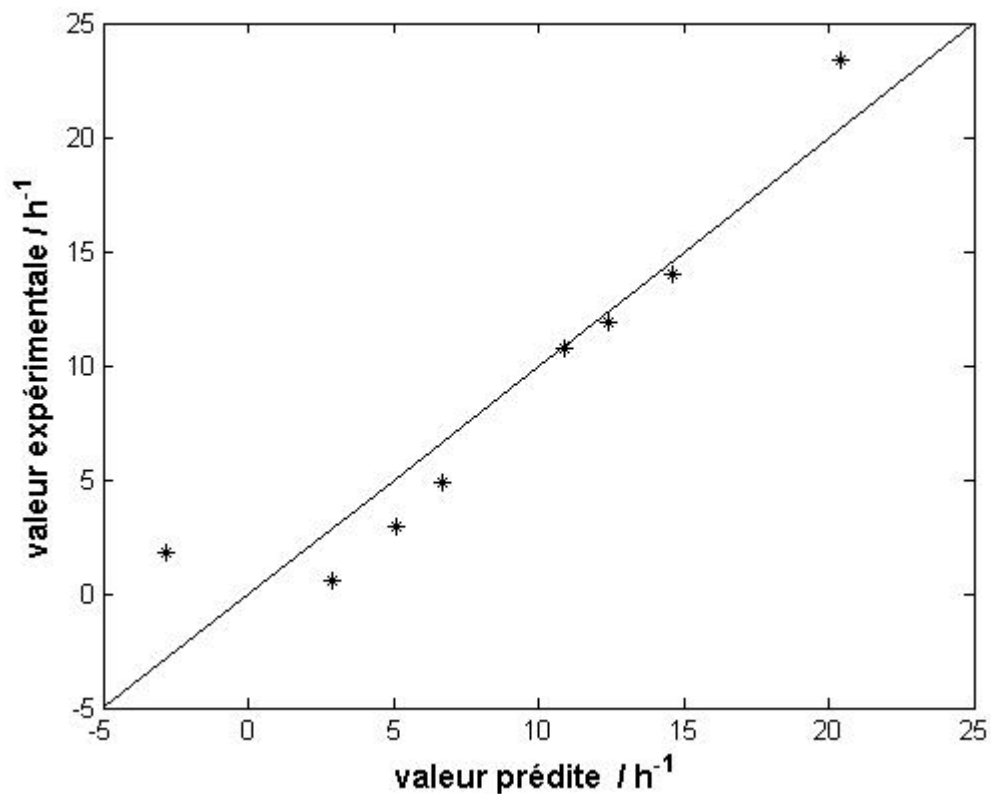


Figure IV.2. Comparaison des valeurs prédites et expérimentales

#### IV.5.4. Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination ou coefficient de corrélation  $R^2$ , défini par la formule (II.19), traduit la qualité d'ajustement. Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est meilleur ce qui est confirmé par la valeur calculée dans la présente étude et qui de l'ordre de 89 %.

#### IV.5.5. Analyse des résidus

La figure (IV.3) présente l'évolution des résidus et leur moyenne lors de l'estimation de la vitesse de cémentation par l'équation du modèle (IV.3). Les formules (II.21) et (II.22) ont été utilisées et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

Essai	$\widehat{ka_e}$	$\overline{ka_e}$	Résidus
1	10,87567310	10,73375684	-0,14191626
2	6,66598002	4,84222997	-1,82375005
3	-2,84328003	1,82583396	4,66911399
4	20,38493317	23,37221339	2,98728022
5	2,91583406	0,56963579	-2,34619827
6	14,62581908	13,96145458	-0,6643645
7	5,11655900	2,93555953	-2,18099947
8	12,42509413	11,92592844	-0,49916569
Moyenne	8.77082656	8.770826567	$-3 \cdot 10^{-8}$

Tableau IV.9. Valeurs des résidus

La figure (IV.3) représente l'évolution des résidus en fonction des valeurs prédites par le modèle. Nous constatons l'absence de trend et une évolution stationnaire en moyenne ; d'où la valeur quasi-nulle de la moyenne des résidus représentée par la ligne droite sur la figure (IV.3). . Ce résultat, confirme en outre une distribution normale de nos essais et de ce fait l'équation de régression (IV.3) simule bien le procédé.

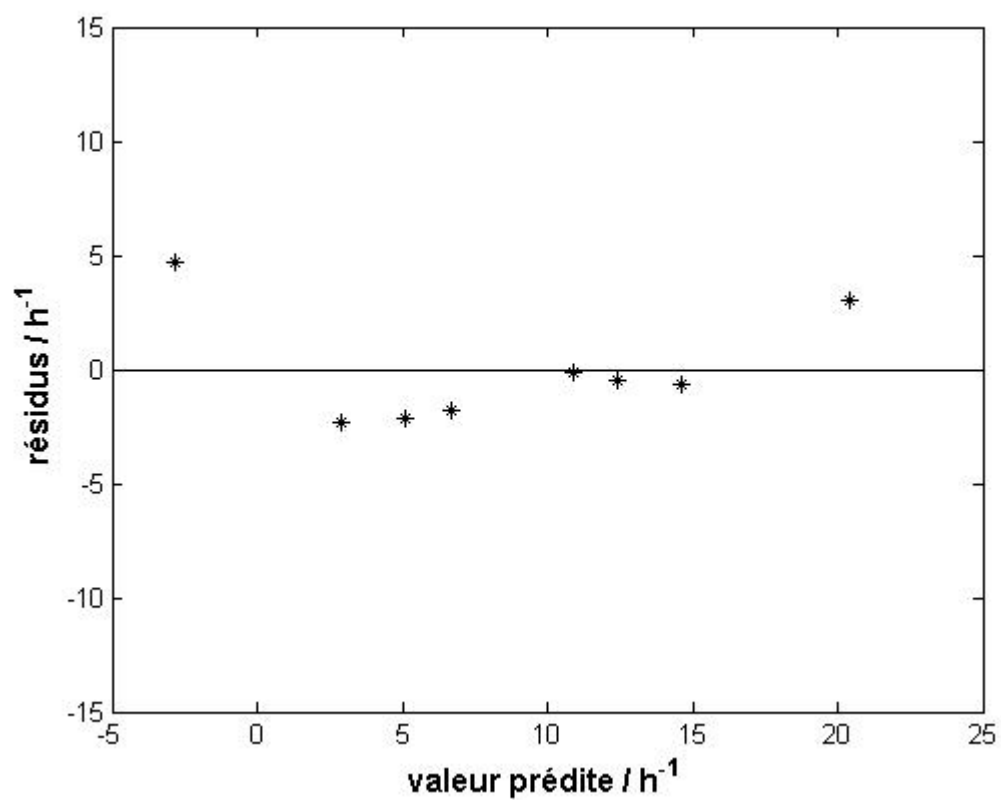


Figure IV.3. Diagramme des résidus

# **Références bibliographiques**

**[1].D.Amoura,** « Modélisation d'un réacteur a lit fixe par la méthode des plans d'expériences. Application la cémentation du cuivre par la poudre de zinc », Thèse de Magister, (2011).

**[2].F. Gillon**

« Modélisation et optimisation par plans d'expériences un moteur a communications électroniques ». Thèse de doctorat, université de Lille, France (1997).

**[3] .I. Yahyaoui**

« Etude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent dans un réacteur à lit fixe ». Mémoire de Magister, université de Bejaia (2007).

**[4]. J. Goupy**

« Introduction aux plans d'expériences ». Ed. Dunod, Paris, (2001).

**[5].J. Goupy**

« Plans d'expériences pour surfaces de réponses ». Ed. Dunod, Paris, (1999).

**[6].P.Dagnelie**

« Analyse statistique a plusieurs variables », les presses agronomiques de Gembloux (Belgique).

**[7] - M. Feinberg**

« Validation des méthodes d'analyses ». Ed Dunod, Paris, (2004).

**[8] - M. Neully et Cetama**

« Modélisation et estimation des erreurs de mesure ». Ed. Lavoisier, Paris, (1993)



# **Conclusion Générale**



Les recherches scientifiques dans le domaine de traitement des eaux contenant des métaux nobles par cémentation nécessitent une amélioration des connaissances concernant les effets des différents paramètres opératoires, les interactions entre ces derniers ainsi que les phénomènes hydrodynamiques qui gouvernent les réacteurs chimiques.

L'objectif principal de ce travail est la modélisation par la méthode des plans d'expériences du processus de cémentation du cadmium par le fer dans un réacteur à lit fixe que nous avons conçu et réalisé.

Nous avons suivi en premier lieu, la cinétique de la cémentation en analysant l'effet de quelques paramètres opératoire (débit volumique, la hauteur du garnissage et surface d'échange). Ceci a nécessité la mise au point d'une méthode d'étude qui consiste en la détermination des variations de la concentration en ion cadmium au cours de l'opération à la sortie du réacteur, celle-ci a été réalisée par la spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A.).

L'évolution temporelle de la concentration à la sortie du réacteur a montré l'existence d'un régime stationnaire au delà d'une période de transition. Le modèle à écoulement piston, représentatif du réacteur, nous permis l'exploitation des résultats expérimentaux et la détermination des produits coefficient de transfert par l'aire effective d'échange  $k_a e$ .

Le modèle élaboré a conduit à une équation du premier degré qui nous a permis de détecter les paramètres opératoires les plus influents et les éventuelles interactions entre les différents paramètres. Il a montré que l'effet le plus influant est le débit volumique de la solution électrolytique, suivi de l'interaction triple (débit volumique x surface d'échange x hauteur du garnissage) puis l'interaction double (débit volumique x surface d'échange). Par ailleurs, le modèle mathématique élaboré a révélé que la hauteur du garnissage et la surface d'échange ont un effet non significatif sur la vitesse de cémentation.

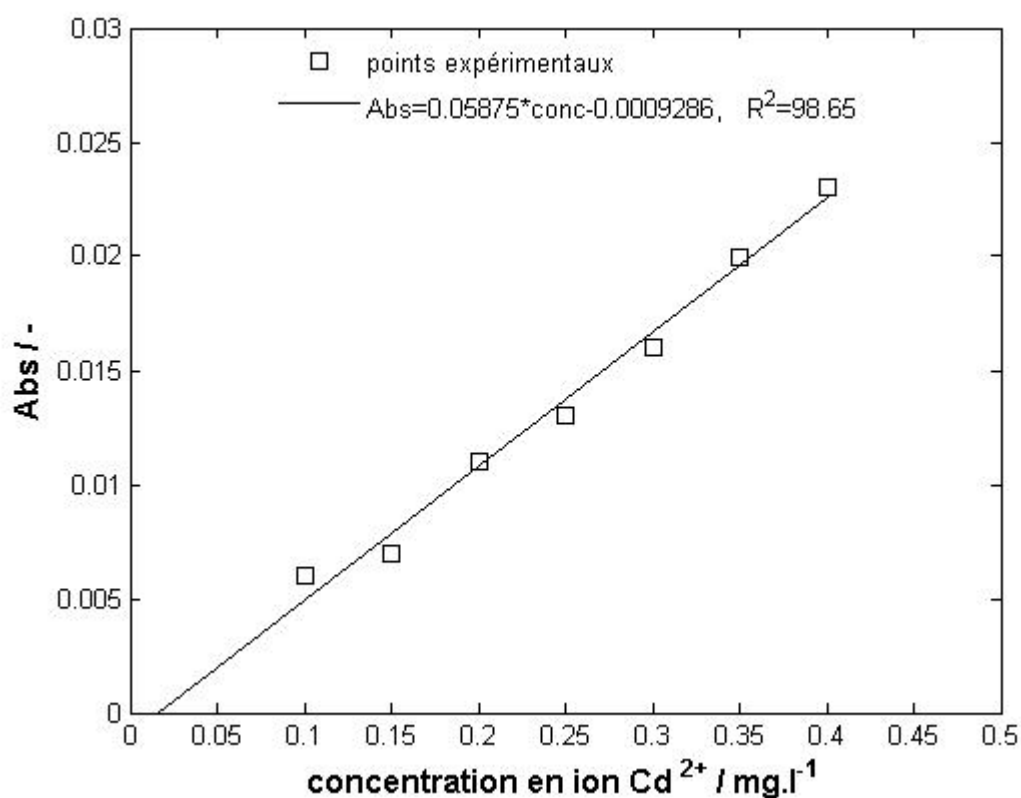


# **ANNEXES**

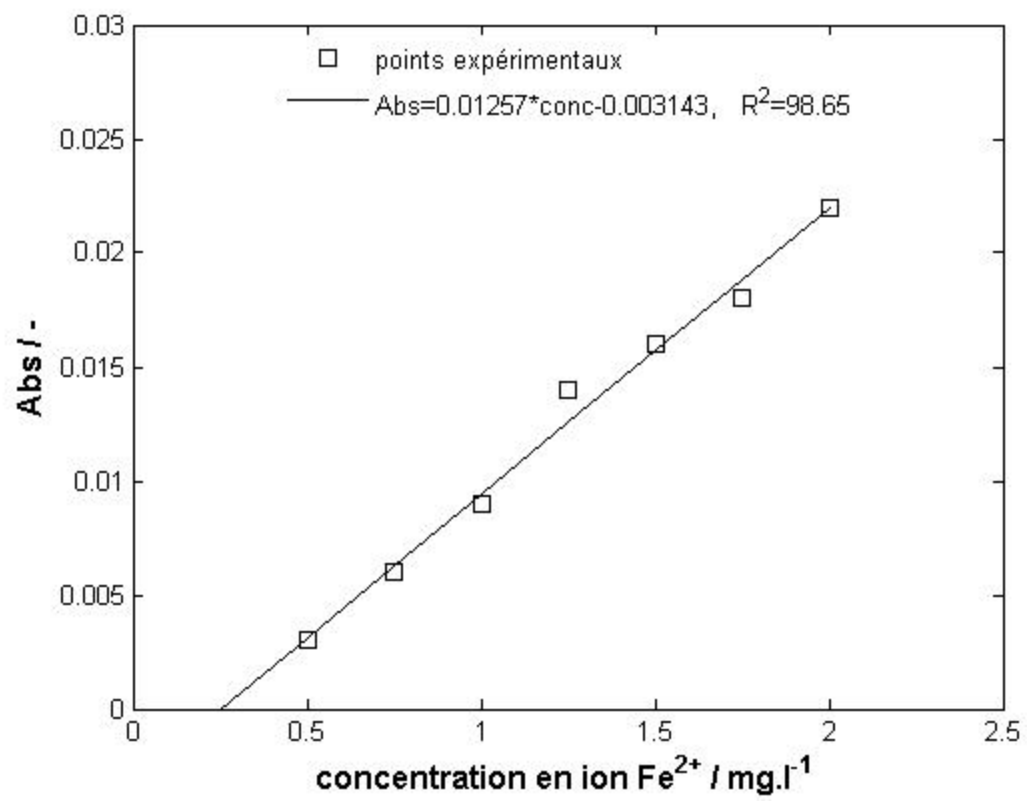
## Annexe A : Etalonnage de la S.A.A

Nos analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre de marque Shimadzu de type AA6500 assisté par micro-ordinateur. L'opération est conduite sous une flamme air-acétylène oxydante sous une longueur d'onde de 328,1 nm. L'appareil est préalablement étalonné avant analyse en faisant passer des solutions étalons de concentrations connus. Pour balayer la gamme des concentrations préconisées par le constructeur sept étalons ont été utilisés.

Le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration des étalons conduit à la détermination de la concentration en ions cadmium et en ions fer durant le processus de cémentation.



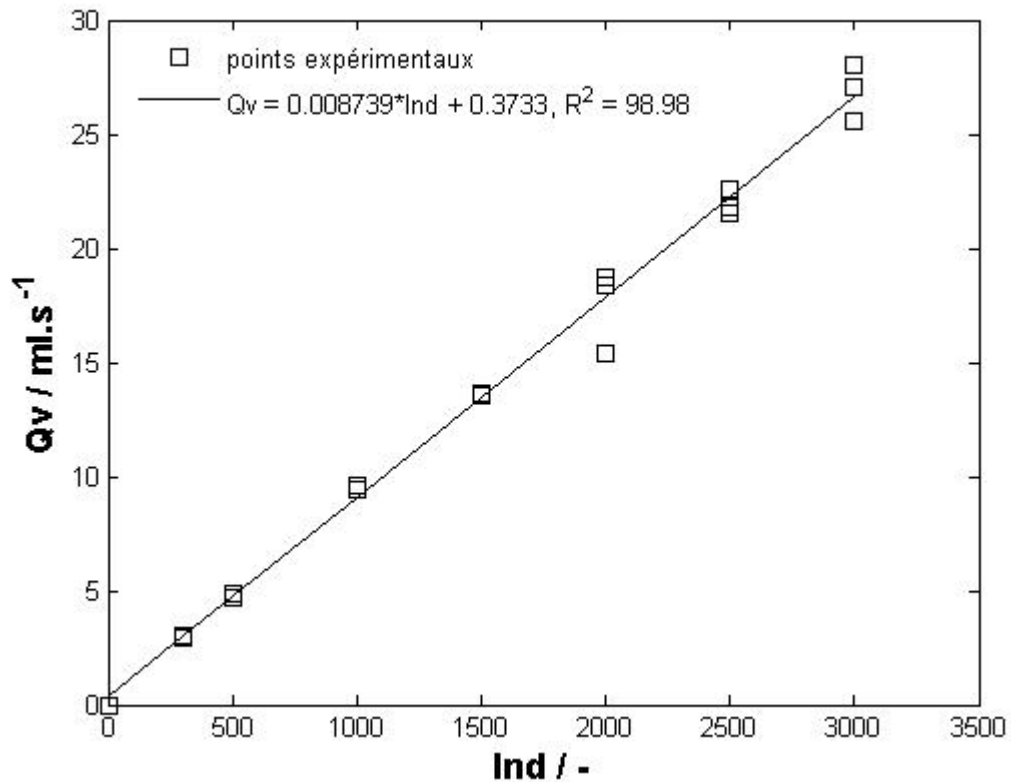
**Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre d'absorption atomique. Cas du cadmium**



**Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre d'absorption atomique. Cas du fer**

## Annexe B : Etalonnage du débitmètre

La méthode d'étalonnage consiste à récupérer dans une éprouvette graduée, un certain volume du liquide et à noter le temps de remplissage pour les différentes positions du flotteur. Le débit volumique est déduit de deux mesures volume et temps. Cette procédure est répétée cinq fois pour chaque position du flotteur. La courbe d'étalonnage du débitmètre est représentée sur la figure suivante :



Courbe d'étalonnage du débitmètre

## Annexe C : Table de Student

$\nu \backslash \alpha$	0,900	0,500	0,300	0,200	0,100	0,050	0,020	0,010	0,001
1	0,1584	1,0000	1,9626	3,0777	6,3138	12,7062	31,8205	63,6567	636,6193
2	0,1421	0,8165	1,3862	1,8856	2,9200	4,3027	6,9646	9,9248	31,5991
3	0,1366	0,7649	1,2498	1,6377	2,3534	3,1824	4,5407	5,8409	12,9240
4	0,1338	0,7407	1,1896	1,5332	2,1318	2,7764	3,7469	4,6041	8,6103
5	0,1322	0,7267	1,1558	1,4759	2,0150	2,5706	3,3649	4,0321	6,8688
6	0,1311	0,7176	1,1342	1,4398	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074	5,9588
7	0,1303	0,7111	1,1192	1,4149	1,8946	2,3646	2,9980	3,4995	5,4079
8	0,1297	0,7064	1,1081	1,3968	1,8595	2,3060	2,8965	3,3554	5,0413
9	0,1293	0,7027	1,0997	1,3830	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498	4,7809
10	0,1289	0,6998	1,0931	1,3722	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	4,5869
11	0,1286	0,6974	1,0877	1,3634	1,7959	2,2010	2,7181	3,1058	4,4370
12	0,1283	0,6955	1,0832	1,3562	1,7823	2,1788	2,6810	3,0545	4,3178
13	0,1281	0,6938	1,0795	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123	4,2208
14	0,1280	0,6924	1,0763	1,3450	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768	4,1405
15	0,1278	0,6912	1,0735	1,3406	1,7531	2,1314	2,6025	2,9467	4,0728
16	0,1277	0,6901	1,0711	1,3368	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208	4,0150
17	0,1276	0,6892	1,0690	1,3334	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982	3,9651
18	0,1274	0,6884	1,0672	1,3304	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784	3,9216
19	0,1274	0,6876	1,0655	1,3277	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609	3,8834
20	0,1273	0,6870	1,0640	1,3253	1,7247	2,0860	2,5280	2,8453	3,8495
21	0,1272	0,6864	1,0627	1,3232	1,7207	2,0796	2,5176	2,8314	3,8193
22	0,1271	0,6858	1,0614	1,3212	1,7171	2,0739	2,5083	2,8188	3,7921
23	0,1271	0,6853	1,0603	1,3195	1,7139	2,0687	2,4999	2,8073	3,7676
24	0,1270	0,6848	1,0593	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,7969	3,7454
25	0,1269	0,6844	1,0584	1,3163	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,7251
26	0,1269	0,6840	1,0575	1,3150	1,7056	2,0555	2,4786	2,7787	3,7066
27	0,1268	0,6837	1,0567	1,3137	1,7033	2,0518	2,4727	2,7707	3,6896
28	0,1268	0,6834	1,0560	1,3125	1,7011	2,0484	2,4671	2,7633	3,6739
29	0,1268	0,6830	1,0553	1,3114	1,6991	2,0452	2,4620	2,7564	3,6594
30	0,1267	0,6828	1,0547	1,3104	1,6973	2,0423	2,4573	2,7500	3,6460
40	0,1265	0,6807	1,0500	1,3031	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045	3,5510
60	0,1262	0,6786	1,0455	1,2958	1,6706	2,0003	2,3901	2,6603	3,4602
80	0,1261	0,6776	1,0432	1,2922	1,6641	1,9901	2,3739	2,6387	3,4163
120	0,1259	0,6765	1,0409	1,2886	1,6577	1,9799	2,3578	2,6174	3,3735
$\infty$	0,1257	0,6745	1,0364	1,2816	1,6449	1,9600	2,3263	2,5758	3,2905

## Annexe D : Table de Fischer

$\nu_1$  degré de liberté au numérateur

$\nu_2$  degré de liberté au dénominateur

$\nu_2 \backslash \nu_1$	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20	30	$\infty$
1	161	200	216	225	230	234	239	242	246	248	250	254
2	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,85	8,79	8,70	8,66	8,62	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,86	5,80	5,75	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,62	4,56	4,50	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	3,94	3,87	3,81	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,64	3,51	3,44	3,38	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,35	3,22	3,15	3,08	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,14	3,01	2,94	2,86	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,98	2,85	2,77	2,70	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,85	2,72	2,65	2,57	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,75	2,62	2,54	2,47	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,77	2,67	2,53	2,46	2,38	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,60	2,46	2,39	2,31	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,54	2,40	2,33	2,25	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,49	2,35	2,28	2,19	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,45	2,31	2,23	2,15	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,41	2,27	2,19	2,11	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,38	2,23	2,16	2,07	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,20	2,12	2,04	1,84
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,30	2,15	2,07	1,98	1,78
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,25	2,11	2,03	1,94	1,73
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,22	2,07	1,99	1,90	1,69
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,29	2,19	2,04	1,96	1,87	1,65
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,16	2,01	1,93	1,84	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,08	1,92	1,84	1,74	1,51
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,13	2,03	1,87	1,78	1,69	1,44
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,10	1,99	1,84	1,75	1,65	1,39
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,06	1,95	1,79	1,70	1,60	1,32
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,03	1,93	1,77	1,68	1,57	1,28
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,94	1,83	1,67	1,57	1,46	1,00



## Résumé

Dans le cadre de la double problématique (valorisation des métaux / dépollution), la cémentation électrochimique s'avère être une technique de choix dans la récupération d'ions métalliques en solution. C'est dans ce contexte que s'inscrit la thématique d'une grande partie de notre travail qui consiste en l'étude de l'influence de paramètres opératoire, dictée sur la base de l'intérêt industriel, à savoir le débit d'écoulement de la solution, la hauteur du lit et la longueur du garnissage sur la vitesse de la réaction de cémentation du cadmium par le fer en milieu acide dans un réacteur à lit fixe fonctionnant en continu. Dans cette étude nous avons mis l'accent sur le plan factoriel complet à deux niveaux afin de déterminer l'équation du modèle mathématique décrivant l'influence des différents paramètres opératoires sur la vitesse de la réaction de cémentation du cadmium par le fer.

**Mots clés :** cémentation, cadmium, fer, plans d'expériences, réacteur à lit fixe.