

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



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Thème

Modélisation de la surconsommation du métal sacrificiel dans un processus de cémentation par la méthode des plans d'expériences. Application au système Cd/Fe dans un réacteur à lit fixe

Présenté par :
AKROUN Ouarda
TALA IGHIL Nassima

Soutenu le 15.05.2018
Devant le jury composé de :

Mr. M. HAMACHI	Professeur, Université A. Mira Bejaia	Président
Mme. L. OUKIL	Maître de Conférences, Université A. Mira Bejaia	Examinatrice
Mr. A. DIB	Professeur, Université A. Mira Bejaia	Encadreur

Année : 2017-2018

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie, corrosion et Valorisation Energétique

Nous voudrions d'abord exprimer notre très vive reconnaissance à notre promoteur Monsieur Abdelhafid DIB, Professeur à l'Université de Bejaia, pour son aide, ses critiques, son orientation et ses précieux conseils.

Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à Monsieur à Mourad HAMACHI, Professeur à l'Université de Bejaia, pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury de ce mémoire de fin d'études.

Nous adressons nos remerciements à Madame Linda, OUKIL, Maître de Conférences à l'université de Bejaia, pour l'honneur qu'elle nous fait d'avoir accepté de mobiliser son temps afin d'examiner et de juger ce travail.

Nous ne serons jamais assez remercier ROSA pour l'aide efficace et permanente qu'elle n'a cessé de nous apporter tout au long de ce travail.

Pour finir, nous remercions nos familles et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Dédicaces

*Je dédie ce Mémoire de fin d'études à ma famille et tout
particulièrement*

à

*Ma mère et mon père, pour leur énorme patience,
conseils, aide et encouragements.*

*Sans oublier ma sœur Rosa qui c'est donnée à fond pour
moi et mon frère Adem.*

*Mes amis Yasmine, Fahem, mon très cher binôme
Nassima et à toute sa famille.*

Dimia

Dédicaces

*Je dédie ce Mémoire de fin d'études à ma famille et à mon
entourage, tout particulièrement*

à

*Ma mère et mon père, pour leur patience, conseils, aide et
encouragements.*

« Je vous remercie, mes parents »

*Mon cher frère Nassim et sœurs Baya, Lamia et Ghania dont
je suis fière, sans oublier mon cousin Fahem et à Tous mes
amis*

*A mon cher mari qui m'a soutenu tous au long de mon parcours
...merci pour vos conseils et vos encouragements, mais aussi
pour les bons moments qui ont contribué à rendre ces années
inoubliables*

A mon très chère binôme Dimia et à toute sa famille.

Nassima

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	2
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
<u>Section 1</u>	
I.1.1. L'élément du fer	5
I.1.2. L'élément du cadmium	5
I.1.2. a. Origine du cadmium	6
<u>Section 2</u>	
I.2.1 Définition	7
I.2.2 Electrochimie des réactions de cémentation	8
I.2.3 Thermodynamique de la réaction de cémentation	8
I.2.4 Méthode d'étude des réactions de cémentation	10
I.2.4.1 Analyse de la solution	10
I.2.4.2 Morphologie des dépôts électrolytiques	10
I.2.5 Cinétique de cémentation	11
I.2.5.1. Influence de la concentration initiale en ion à réduire	11
I.2.5.2. Influence du Ph	11
I.2.5.3. Influence de la température	12
I.2.5.4. Influence de l'hydrodynamique	12
I.2.5.5. Influence de la concentration en ions fer	12
I.2.6 Facteurs compliquant les études cinétiques en cémentation	13
I.2.6.1 Complications inhérentes à la réaction	13
I.2.6.2 Réactions secondaires	13

Chapitre II : Plans d'expériences

Section 1

II.1.1 Principe des plans d'expériences	16
II.1.2 Définitions et avantages de la méthode des plans d'expériences	17
II.1.2.1 Notion du domaine du facteur	18
II.1.2.2 Notion de surface de réponse	20
II.1.2.3 Notion de modélisation mathématique	21
II.1.2.4 Le modèle de l'expérimentation	22
II.1.2.5 Système d'équations	22
II.1.3 Intérêt des plans d'expériences	23
II.1.4 Modélisation par les plans d'expériences	23
II.1.4.1 Plan factoriel complet à deux niveaux	23
a. Formules de codage (variables centrées réduites)	24
b. Analyse matricielle : calcul des coefficients du modèle	27
II.1.4.2 Analyses statistique de l'équation de régression	27
a. Effets significatifs-test de Student	27
b. Validation de l'équation de régression	28
b.1 Recherche de biais du modèle	28
b.2 Teste di signification du modèle	29
b.3 Coefficient de détermination	29
b.4 Analyse des résidus	29
b.5 Validation expérimentale par des points au centre du domaine	30

Section 2

II.2.1 Introduction	31
II.2.2 Description de l'installation	31

II.2.3 Procédure expérimental	33
II.2.4 Conditions opératoires	34
II.2.5 Techniques d'analyse	35
II.2.6 Procédure d'estimation de la surconsommation du Fer	36

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Plans d'expérimentation	38
III.2 Matrice des expériences	38
III.3 Elaboration du modèle mathématique	40
III.4 Calcul des coefficients du modèle	40
a. Coefficients des effets linéaires	40
b. Coefficients des effets d'interaction	41
III.5 Analyse statistique de l'équation de régression	43
III.5.1 Test de Student	43
III.5.2 Test de Fisher-Snedecor	45
III.5.3 Test de Fisher	45
III.5.4 Coefficient de détermination	47
III.5.5 Analyse des résidus	47

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 résultat, 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, et 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.

La réaction de cémentation du cadmium sur un substrat de fer en milieu acide est accompagnée des réactions secondaires suivantes [1] :

Fer métallique

1. $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$
2. $2Fe + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O$
3. $Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$
4. $2Fe + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2$
5. $4Fe + 3O_2 + 12H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 6H_2O$

Fer soluble

6. $4Fe^{2+} + 4H^+ + 2O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$
7. $2Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2$
8. $2Fe^{3+} + Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2Fe^{2+}$.

Il en résulte que la cémentation du cadmium est interférée par multiples réactions parasites d'oxydation du fer conduisant à sa surconsommation. Cet inconvénient de la surconsommation de fer comprend, donc, le gaspillage du réactif de fer métallique et la production de quantités inutiles de boues de fer lors du traitement par précipitation. Par conséquent, la minimisation de cette surconsommation revêt un intérêt économique et environnemental certain et constitue, ainsi, une préoccupation majeure des industriels en cémentation. En effet, réduire cette surconsommation peut servir, en fait, de masse salariale non négligeable. Notre travail, qui s'inscrit dans cette optique, est dédié à la modélisation de la surconsommation du fer, utilisé comme métal sacrificiel, lors du processus de cémentation du cadmium ayant lieu dans un réacteur à lit fixe. A cet effet, la méthodologie statistique des plans d'expériences a été appliquée. Le succès de la démarche originale

des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental. En effet, la minimisation du nombre d'expériences permet un gain en temps et en coût financier.

Le présent travail s'articule autour des trois 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 second décrit le dispositif expérimental mis en place pour l'étude de la réaction de cémentation, les conditions opératoires et la technique de mesure et d'analyse utilisées ainsi que le modèle utilisée pour l'estimation du taux de surconsommation du fer, mais aussi l'introduction de 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.

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

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

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

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 ainsi que la récupération des métaux à partir des solutions de lixiviation de minerais, cas des solutions électrolytiques pauvres en ions cuivrique [2]. Les réactions de cémentation sont également utilisées pour la purification des bains électrolytiques la dépollution d'effluents industriels [3], 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.

Section 1

I.1.1. L'élément du fer

Le fer est un élément chimique métallique de numéro atomique 26, de symbole Fe. Dans la classification périodique, il se place dans la première série de transition entre le manganèse et le cobalt. Ses propriétés chimiques sont voisines de celles du cobalt. C'est un métal très ductile et malléable qu'on peut modeler sans le fondre. Les propriétés mécaniques dépendent particulièrement de la pureté. Elles peuvent être très améliorées par des traitements thermiques. En outre, le fer subit une importante corrosion, ce qui explique qu'il subsiste peu d'objets anciens façonnés dans ce métal, par comparaison à ceux qui sont en or, en argent ou en cuivre [4].

I.1.2. L'élément du cadmium

Le cadmium (Cd) est un métal blanc bleuâtre, mou et très malléable. Il appartient à la famille des métaux de transition. Il n'existe pas à l'état natif mais est obtenu industriellement comme sous-produit de la métallurgie du zinc, mais aussi présent dans des minerais de plomb et de cuivre. Il se retrouve principalement sous forme de chlorure, d'oxyde, de sulfate, de nitrate ou de sulfure. Il est utilisé dans de nombreux procédés industriels comme par exemple la fabrication des accumulateurs électriques, la production de pigments, les écrans de télévision, la photographie, la métallisation des surfaces, etc. Ses propriétés physicochimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus Le cadmium est aussi présent dans la fumée de cigarette sous forme de très fines particules d'oxyde de cadmium [5].

a. Origine du cadmium

a.1. Dans le sol

- **Source naturelle :**

Le cadmium (stable) est un élément relativement rare présent dans l'écorce terrestre des concentrations faibles (0,1 à 1 mg/kg). Toutefois, certains types de sols peuvent présenter des concentrations largement supérieures (2 à 10 mg/kg).

- **Source anthropique**

Les concentrations de cadmium dans les sols peuvent atteindre des valeurs supérieures à 150 mg/kg dans les horizons supérieurs des sols sur certains sites pollués, suite par exemple à l'épandage de boues contaminées. Certains engrais phosphatés sont également une source de contamination des sols au cadmium.

a.2. Dans l'air

- **Source naturelle**

Mise en suspension à partir des sols ou suite à des éruptions volcaniques.

- **Source anthropique**

Raffinage de métaux non ferreux, combustion du charbon et des produits pétroliers, incinérateurs d'ordures ménagères, métallurgie, de l'acier, etc.

a.3. Dans l'eau

- **Source naturelle**

Suite à l'altération des matériaux composant la croûte terrestre, l'érosion des sols des retombées atmosphériques.

- **Source anthropique**

Décharges industrielles, engrais du sol, eaux usées, retombées atmosphériques d'activités industrielles.

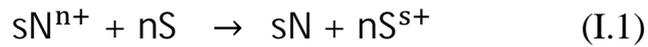
a.4. Dans les aliments

Les aliments constituent la source principale d'exposition au cadmium pour la population générale des non-fumeurs. Le groupe scientifique de l'EFSA a évalué en 2009 les risques associés au cadmium dans les aliments. Il a établi une dose hebdomadaire tolérable (DHT) de 2,5 microgrammes par kilo de poids corporel ($\mu\text{g}/\text{kg pc}$) [6].

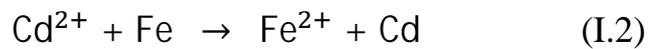
Section 2

I.2.1. 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, 8] :



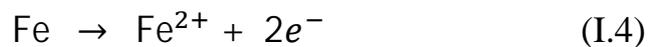
Dans le cas du procédé de cémentation du cadmium par le fer auquel notre étude est consacrée, la réaction globale est :



- 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 anodiques, ce qui consiste un système de micro-piles schématisé sur la figure (I.2.1).

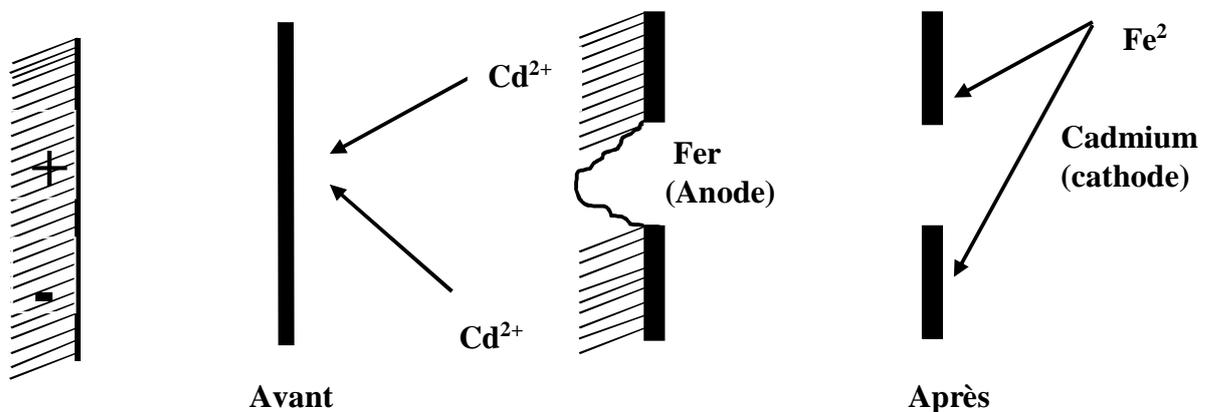


Figure I.2.1 Modèle de micro-piles pour la cémentation. Système Cd/Fe [7, 8]

I.2.2. Électrochimie des réactions de cémentation

Le mécanisme de cémentation généralement admis est celui des piles galvaniques en court-circuit, schématisé par la figure (I.2.1). 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.2.2), les unes mettant en jeu des phénomènes de surface et les autres des phénomènes de transport de matière [7, 9].

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 la couche de diffusion, qui est l'étape la plus lente, 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.2.3. 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, la différence ΔE 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 la constante des gaz parfait (8.314 j/mol.k) ; F est le nombre de Faraday (96500 C) ; T est la température (k) et n est le nombre d'électrons échangés.

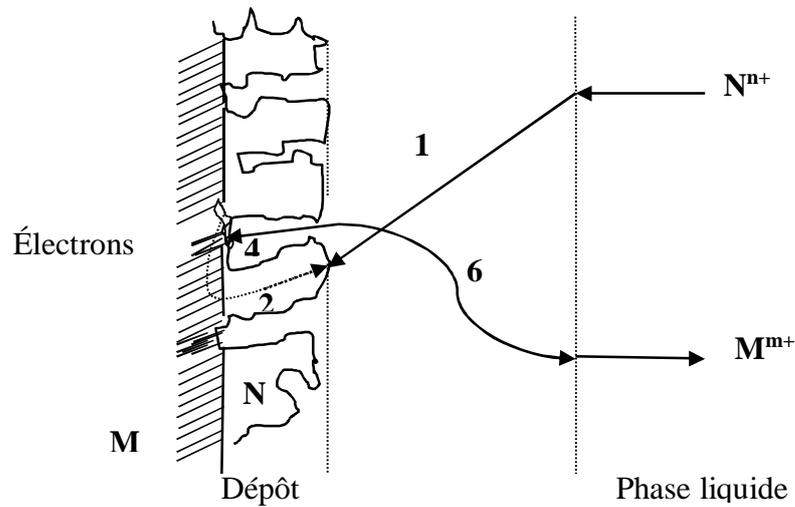


Figure I.2.2. Illustration des différentes étapes d'une réaction de cémentation [10, 11]

- Si ΔE 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 :

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

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

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

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 :

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

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 [7].

I.2.4. 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.2.4.1. 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 ions N^{n+} du métal noble et en ions 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 $mg.l^{-1}$ en ions 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 [7, 9] :

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

I.2.4.2. 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 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 [9].

I.2.5. Cinétique de cémentation

I.2.5.1. 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.2.1) 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.2.1. 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 inchangés (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 [15]. Mais pour d'autres systèmes la constante de la réaction de cémentation est en fonction de la concentration initiale en cations métalliques, la loi de variation peut être décroissante : Cu/Fe [16] ou croissante : Cu/Zn en réacteur à lit fluidisé [17], sur disque tournant [16] et en réacteur agité [2] et Ag(I)/Cu sur disque tournant [18]. Les auteurs évoquent toujours une influence de la concentration initiale en ion à réduire sur la morphologie du dépôt.

I.2.5.2. 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 cémentant 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 sacrificiel. 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 cémenté 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 [9].

I.2.5.3. 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 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 [9].

I.2.5.4. 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 Cu^{2+}/Zn [9, 19] en réacteur agité et en lit fixe, Cu^{2+}/Fe en réacteur à plaque parallèle [20], à lit fixe [21, 22] sur cylindre tournant [23, 24], Cu^{2+}/Al sur disque tournant [25]. 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 à une influence profonde sur la cinétique de cémentation.

I.2.5.5. 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 ions S^{s+} est souvent étudiée.

Les expressions thermodynamiques de la cémentation montrent que la présence des ions S^{S+} 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 électrode fixe et tournante, [16] a constaté dans les deux cas une diminution notable de la constante cinétique lorsque la concentration en ions Zn^{2+} augmente. Le même effet a été observé sur disque tournant pour les couples Co/Zn [10] et Ag/Cu [25]. Les auteurs, [16, 26, 27] attribuent la diminution de la constante vitesse, en présence d'une forte concentration en ions du métal cémentant, à une diminution du coefficient de diffusion des ions nobles liée à une augmentation de la viscosité de la solution.

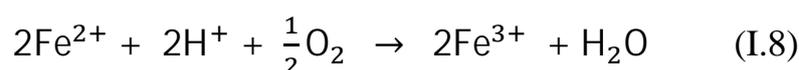
I.2.6. Facteurs compliquant les études cinétiques en cémentation

I.2.6.1. Complications inhérentes à la réaction

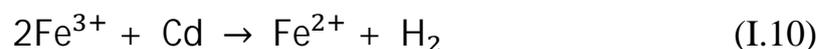
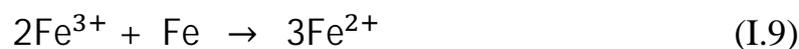
La variation de nombres de sites potentiels (sites actifs) initiaux, la variation des aires cathodiques et anodiques en cours de cémentation conséquemment à la dissolution du métal sacrificiel et à la déposition du métal cémenté, sont autant des spécificités des réactions de cémentation qui compliquent les études quantitatives [9].

I.2.6.2. 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 :

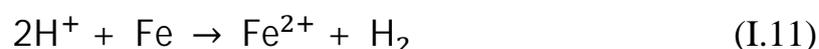


L'ion ferrique Fe^{3+} , à son tour, peut oxyder le fer métallique et le cadmium métallique suivant les deux réactions suivantes :



Ces réactions entraînent une surconsommation du fer métallique sans production du cadmium (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.

Chapitre II

Plans d'expériences

Introduction

Dans toutes les disciplines, il est fréquent de souhaiter étudier un phénomène dépendant de différents paramètres. La méthode traditionnelle (intuitive) qui, consiste généralement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile, n'est pas toujours la meilleure. Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faudra, donc, répéter cette technique pour chaque paramètres ce qui présente un travail gigantesque et souvent irréalisable. Un moyen de résoudre ce problème, consiste à adopter la méthode des plans d'expériences, qui est une démarche rigoureuse dans la réalisation des essais. Cette méthode repose sur des bases statistiques permettant d'organiser au mieux ces derniers. La différence principale avec la méthode intuitive vient du fait que l'on fait varier tous les niveaux à la fois à chaque expérience. Cette méthode conduit à établir un plan comportant le minimum d'expériences, tout en apportant le maximum de précision dans les résultats

De manière générale, la méthode des plans d'expériences cherchera à déterminer et à établir les liens existant entre deux types de variables :

- **la réponse** : grandeur physique étudiée ;
- **les facteurs** : grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, sensées influé sur les variations de la réponse.

Plus précisément, elle vise aussi bien à comprendre les relations liant la réponse avec les facteurs, que les facteurs entre eux.

Section 1

II.1.1. 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 méthodologie 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.1.2. Définitions et avantages de la méthode des plans d'expériences

Un plan d'expériences (Design Of Experiments (DOE)) n'est pas une série d'essais au hasard ni sélectionnés par la seule intuition, mais une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais. D'une manière plus générale un plan d'expériences adapté est celui qui fournit l'information désirée avec l'effort expérimental minimal.

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié, et ces principaux avantages sont les suivants :

- ✓ la diminution du nombre d'essais
- ✓ la possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs
- ✓ la connaissance des effets des paramètres et détection des interactions entre facteurs
- ✓ la modélisation mathématique des réponses étudiées
- ✓ la précision optimum des résultats
- ✓ la prédiction et l'optimisation

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs [28, 29]

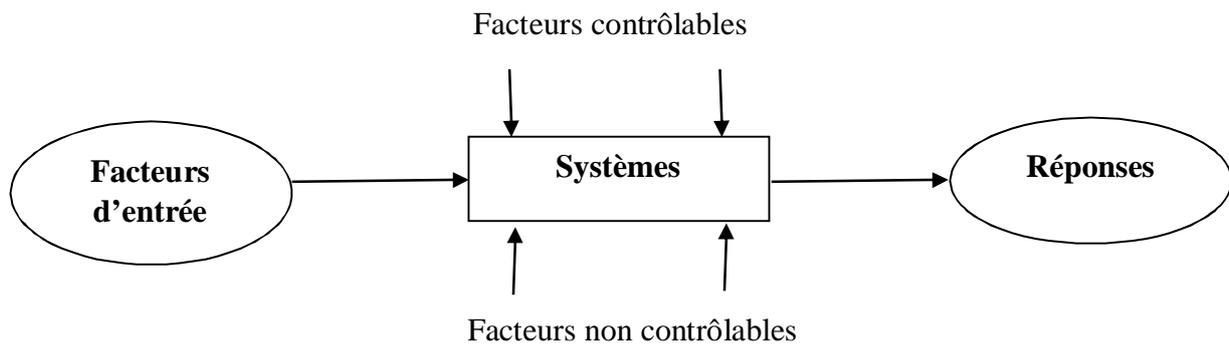


Figure II.1.1. Système de boîte noire

Parmi les facteurs on distinguera :

- les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix du technicien (pression, température, matériaux ...)
- les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation...)
- les facteurs d'entrés dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement ...)
- La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai ; le plan vise à déterminer quel facteur influe et son évolution.

II.1.2.1. Notion du domaine du facteur

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la *réponse*, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme *variable* on utilisera le mot *facteur*. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure II.1.2). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée *niveau*. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut [29].

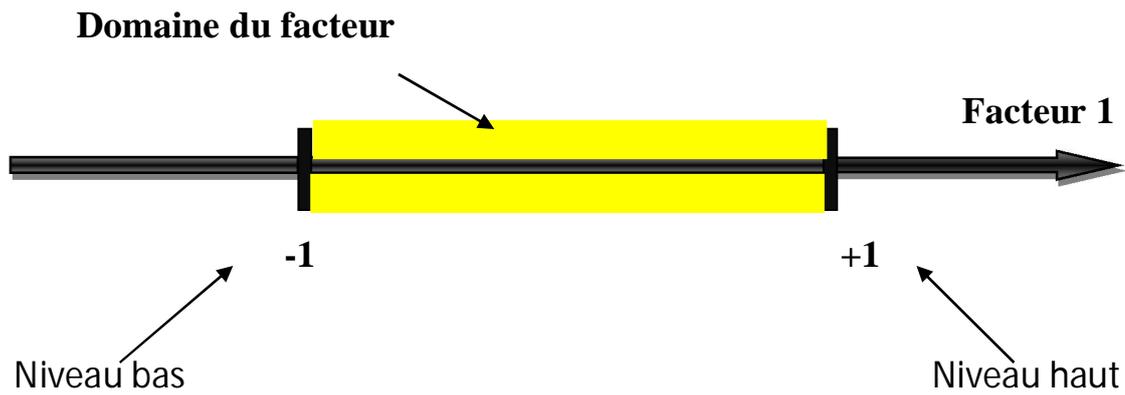


Figure II.1.2. Domaine du facteur

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental (figure II.1.3)

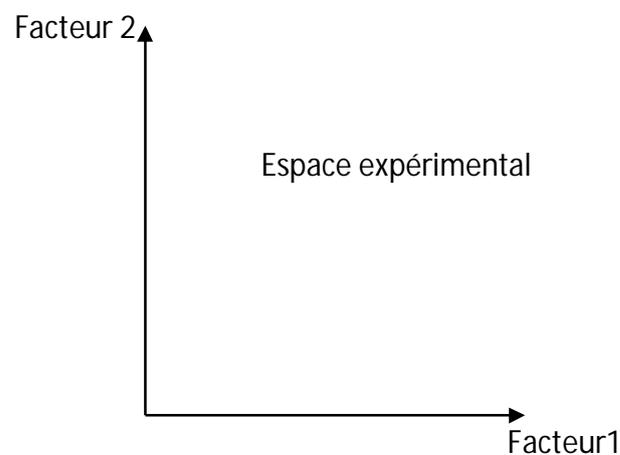


Figure II.1.3. Espace expérimentale

Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental. Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Par conséquent, un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux, comme la figure (II.4) ci-dessous le montre. Cet ensemble de points définit ce qu'on

appelle le domaine d'étude qui représente l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais.

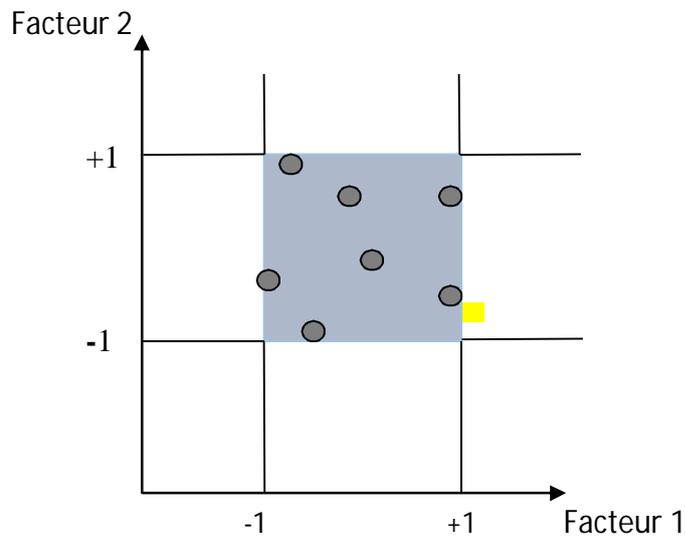


Figure II.1.4. Domain d'étude

Les définitions qui ont été données s'appliquent bien aux variables continues. Mais il existe d'autres types de variables. Il y a les variables discrètes comme par exemple des personnes. On peut encore parler d'espace expérimental mais il n'aura pas les mêmes propriétés que l'espace des variables continues. Il y a également les grandeurs ordonnables comme, par exemple, des distances qui peuvent être courtes, moyennes et longues. Là aussi, la notion d'espace expérimental existe toujours mais cet espace possède des propriétés différentes des deux premiers.

II.1.2.2 Notion de surface de réponse

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond à une réponse. L'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond à un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (figure II.1.5). Le nombre et l'emplacement des points est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

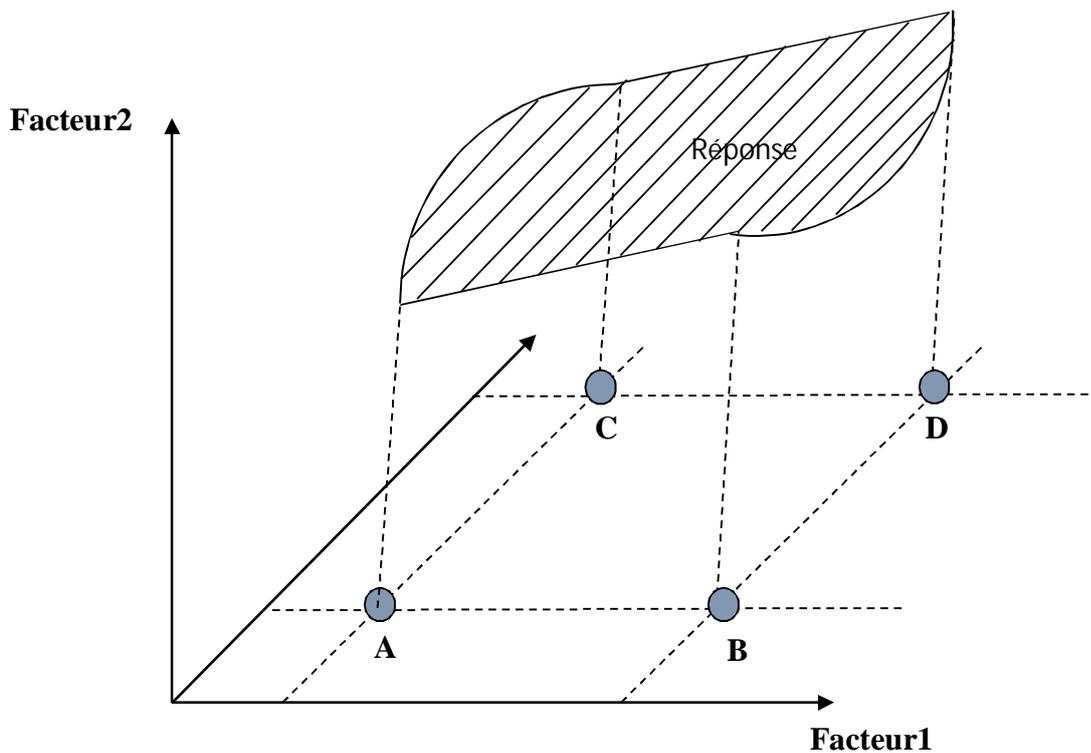


Figure II.1.5. Illustration de la surface de réponse

II.1.2.3 Notion de modélisation mathématique

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

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + a_{ij\dots z} X_i X_j \dots X_z$$

- Y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- x_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori, ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle à priori".

II.1.2.4 Le modèle de l'expérimentation

Deux compléments doivent être apportés au modèle précédemment décrit. Le premier complément est le "manque d'ajustement". Cette expression traduit le fait que le modèle a priori est fort probablement différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Il y a un écart entre ces deux modèles. Cet écart est le manque d'ajustement

Le second complément est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse. En effet, si l'on mesure plusieurs fois une réponse au même point expérimental, on n'obtient pas exactement le même résultat. Les résultats sont dispersés. Les dispersions ainsi constatées sont appelées erreurs expérimentales.

Ces deux écarts, manque d'ajustement et l'erreur expérimentale, sont souvent réunis dans un seul écart, notée e . Le modèle utilisé par l'expérimentateur s'écrit alors :

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + e$$

II.1.2.5 Système d'équations

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. A la fin du plan d'expériences, on a un système de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi a priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle

$$Y = X a + e$$

- Y est le vecteur des réponses.
- X est la matrice de calcul, ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan du modèle postulé.
- a est le vecteur des coefficients.
- e est le vecteur des écarts.

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues. Il y a n équations et $p + n$ inconnues. Pour le résoudre, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients que l'on note \hat{a} :

Le résultat de ce calcul est :

$$\hat{a} = (X' X)^{-1} X' Y$$

Formule dans laquelle la matrice X' est la matrice transposée de X . De nombreux logiciels exécutent ce calcul et donnent directement les valeurs des coefficients [28].

Deux matrices interviennent constamment dans la théorie des plans d'expériences :

- La matrice d'information $X'X$
- La matrice de dispersion $(X'X)^{-1}$

II.1.3 Intérêt des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche-développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels. On peut notamment citer :

- industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques
- industries mécaniques et automobiles
- industries métallurgiques

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé
- optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure
- prédiction par modélisation du comportement d'un procédé

Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité. Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier. Il faut néanmoins comprendre que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné à priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié [30].

II.1.4. 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 [31, 32]. 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 représentent la réponse expérimentale, z_1, z_2, \dots, z_k les facteurs influents et ε l'erreur expérimentale commise.

II.1.4.1. 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 [28, 33, 34].

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).

a. 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 [30, 35]. 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,

Δz : 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 [28, 35-37]. 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 _{1min}	Z _{2min}	Z _{3min}	1	-1	-1	-1	Y ₁
2	Z _{1max}	Z _{2min}	Z _{3min}	1	1	-1	-1	Y ₂
3	Z _{1min}	Z _{2max}	Z _{3min}	1	-1	1	-1	Y ₃
4	Z _{1max}	Z _{2max}	Z _{3min}	1	1	1	-1	Y ₄
5	Z _{1min}	Z _{2min}	Z _{3max}	1	-1	-1	1	Y ₅
6	Z _{1max}	Z _{2min}	Z _{3max}	1	1	-1	1	Y ₆
7	Z _{1min}	Z _{2max}	Z _{3max}	1	-1	1	1	Y ₇
8	Z _{1max}	Z _{2max}	Z _{3max}	1	1	1	1	Y ₈

Tableau II.1.1. Matrice de planification des expériences d'un plan 2³**b. Analyse matricielle : calcul des coefficients du modèle**

Le calcul des coefficients du modèle provient des propriétés algébriques de la matrice $[X]$ des effets des plans factoriels. Fisher et Yates [30, 38, 39] ont montrés qu'une matrice orthogonale conduit à l'indépendance des estimations des coefficients du modèle. Hadamard quant à lui a démontré l'égalité suivante [30, 40]:

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

$[I]$ 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 correspondant, divisé par le nombre d'essais N . Ainsi pour les effets linéaires, les valeurs des coefficients sont déterminées par [36, 38, 40-42] :

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

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.1.4.2. Analyses statistique de l'équation de régression

a. Effets significatifs (test de Student)

a) **cas ou chaque essai est répété m fois** : on détermine la moyenne arithmétique des résultats des essais parallèles [30, 39, 43] :

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

Puis la variance de sondage :

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

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 [30, 43] :

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

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 α , si un coefficient est significativement différent de zéro ou non. Pour ce faire, on calcule d'abord le rapport :

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

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

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

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 [41, 42] :

- 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 α et par conséquent la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse [43, 44].

b. 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 :

b.1. 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 maximal [45, 46]. L'égalité ou non des deux variances résiduelles et reproductible est décidé sur la base du test de Fisher Snedecor qui s'énonce comme suit :

Pour un nombre de coefficients significatifs ℓ :

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

Alors la variance résiduelle peut être considéré comme significativement non différente de la variation aléatoires au centre du domaine, cela est signe de l'absence de biais traduisant, ainsi que la partie des variations de la réponse non expliquées par le modèle est aléatoire [43, 46].

b.2. 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 de conséquence significative sur la réponse [47]. 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 le 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 Scf des essais donnés 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 l'ensemble un effet significatif sur y et l'équation est adéquate [41, 45].

b.3. 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 $f = N - \ell$ est plus petit. La formule de correction est la suivante [41, 47] :

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

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

b.4. Analyse des résidus : Lorsqu'on utilise le modèle pour estimer la réponse, on mesure généralement un écart appelé résidu définit comme la différence entre la valeur mesurée et la valeur prédite par le modèle, soit :

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

Si la moyenne des erreurs commises entre la surconsommation donnée par le modèle et celle mesurée n'atteint pas 5% alors l'équation du modèle simule parfaitement l'expérience. Le calcul de la moyenne des résidus se fait de la manière suivante [41, 48] :

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

b.5. Validation expérimentale par des points au centre du domaine : On contrôle la validité et stabilité des plans factoriels en ajoutant des points d'expériences situés au centre du domaine. Ces points sont importants et ils ont plusieurs rôles parmi lesquels on peut citer [48] :

- 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.

Section 2

II.2.1. 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.

II.2.2. Description de l'installation

L'installation réalisée et conçue (voire figure II.2.1.) 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 (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 ;
- (3) Un débitmètre à eau qui sert 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), 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 un 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 II.2.2) et elle comporte également :

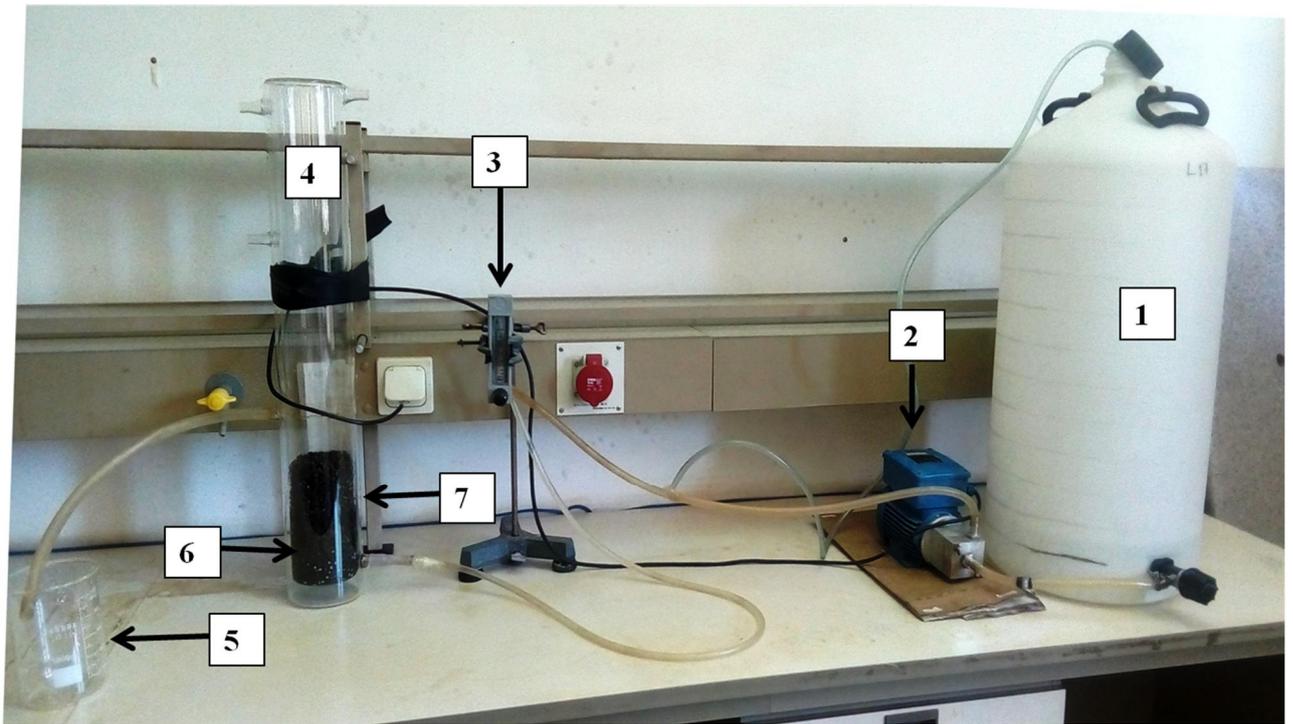


Figure II.2.1. Topographie de l'installation

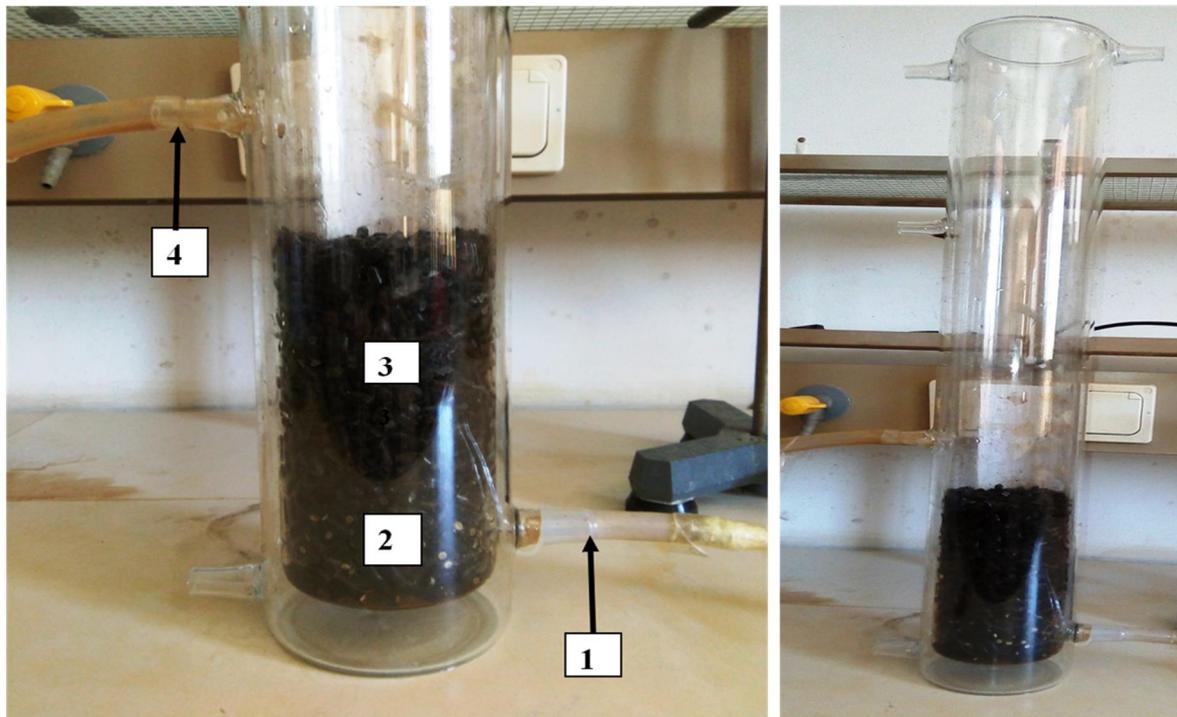


Figure II.2.2. Détails de la colonne d'essais

- Une zone dite calmante (2) qui s'étend sur 40 mm de hauteur. Elle est remplie de petits cylindres 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

II.2.3. 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 un volume d'eau du 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 traverse la moitié du lit du 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.

II.2.4. 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 et 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 est 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 (figure II.2.3). 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 (CdSO_4) et en sulfate de fer (FeSO_4) penta hydraté (minimum de pureté de 99.8%). Cette expérience est répétée deux ou trois fois pour chaque étalon. On a utilisé sept (7) points d'étalonnages. Les courbes d'étalonnages sont tracées en portant l'absorbance en fonction des concentrations (annexe A). Ces dernières sont exploitées pour convertir les absorbances en concentrations.

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

II.2.5. 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 [16, 49].

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{II.23})$$

A : Absorbance lue sur l'appareil ;

I : Intensité du faisceau lumineux incident de longueur d'onde λ ;

I_0 : Intensité du faisceau lumineux après absorption ;

ϵ : 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 II.2.3. Spectrophotométrie d'absorption atomique

II.2.6. Procédure d'estimation de la surconsommation du Fer:

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



La stœchiométrie de cette réaction prévoit une consommation théorique de 0.49 kg de fer pour 1 kg du cadmium cémenté. Par ailleurs, la surconsommation du fer, notée dans ce manuscrit Scf , est déduite en calculant le rapport des concentrations massiques des ions ferreux et cadmium à la fin de l'expérience. Soit :

$$Scf = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]} \quad (\text{II.25})$$

Chapitre III

Résultats et discussion

Afin d'obtenir des informations pertinentes sur la réponse étudiée à savoir la surconsommation du fer, 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 les réactions de cémentation nous ont permis de choisir trois paramètres opératoires: le débit volumique, la surface d'échange et la hauteur du garnissage ferreux.

III.1. Plans d'expérimentation

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

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

Variabes réelles (d'origine)	Symbole	Niveaux Min	Point centrale	Niveaux Max
Le débit volumique / l.min ⁻¹	Z ₁	0,18	0,75	1,32
La longueur de garnissage / cm	Z ₂	0,5	0,75	1
La hauteur de réacteur / cm	Z ₃	9	13,5	18
Variabes centrés réduites	X _{i=1, 2, 3}	-1	0	+1

Tableau III.1. Domaine d'expérimentation

III.2. Matrice des expériences

La matrice des expériences et des réponses, représentées par le tableau (III.2) récapitule l'ensemble des essais réalisés ainsi que les taux de surconsommation du fer obtenus, constituant la réponse à modéliser.

Expérience n°	X ₁	X ₂	X ₃	Scf (%)
1	-1	-1	-1	50,60
2	1	-1	-1	21.78
3	-1	1	-1	33.75
4	1	1	-1	32.77
5	-1	-1	1	52.03
6	1	-1	1	21.61
7	-1	1	1	48.94
8	1	1	1	33.32

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

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 (III.2) correspond à l'ordre de construction de la matrice des expériences.
- La réponse Scf est le taux de surconsommation du fer

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 (II.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 expérimentales est

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 leurs moyennes sont consignées dans le tableau (III.3) suivant :

n₀	Scf (%)
1	22,21
2	29,24
3	22,21
4	29,24
<i>Scf</i>	25,72

Tableau III.3. Réponses au centre du domaine

III.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{Scf} 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:

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

III.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 (III.1) ci-dessus sont obtenues par la somme du produit scalaire (membre par membre) de la dernière colonne du tableau (III.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 :

Expédience n°	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	Scf (%)
1	1	-1	-1	-1	50,60
2	1	1	-1	-1	21.78
3	1	-1	1	-1	33.75
4	1	1	1	-1	32.77
5	1	-1	-1	1	52.03
6	1	1	-1	1	21.61
7	1	-1	1	1	48.94
8	1	1	1	1	33.32

Coefficients b _j	0.3685	-0.0947	0.0034	0.0212
-----------------------------	--------	---------	--------	--------

b) coefficients des effets d'interactions

Les valeurs **Tableau III.4. Matrice des coefficients des effets linéaires** (Tableau III.4) de l'équation de régression (III.1) ci-dessus sont obtenues par la somme du produit scalaire (membre par membre) de la dernière colonne du tableau (III.2) par les colonnes x_{ij} 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°	X ₁₂	X ₁₃	X ₂₃	X ₁₂₃	Scf (%)
1	1	1	1	-1	50.60
2	-1	-1	1	1	21.78
3	-1	1	-1	1	33.75
4	1	-1	-1	-1	32.77
5	1	-1	-1	1	52.03
6	-1	1	-1	-1	21.61
7	-1	-1	1	-1	48.94
8	1	1	1	1	33.32

Coefficients				
b _{uj}	0.0532	-0.0203	0.0180	-0.0163

Tableau III.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 :

$$\widehat{\text{Scf}} = 0.3685 - 0.0947X_1 + 0.0034X_2 + 0.02121X_3 + 0.0532X_1X_2 - 0.0203X_1X_3 + 0.0180X_2X_3 - 0.0163X_1X_2X_3 \quad (\text{III. 2})$$

Il est nécessaire de faire la distinction, entre l'effet moyen d'un facteur et son coefficient. Dans la présente étude, relative au plan factoriel complet à deux niveau, l'effet moyen n'est que le coefficient multiplié par deux [30].

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.

III.5. Analyse statistique de l'équation de régression

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

III.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	$8,2321 \cdot 10^{-04}$
S_{sys}	0.0101
α	0.05
$t_{(0.05, 3)}$	3.18

Tableau III.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 (III.6) qui comporte également les valeurs des coefficients linéaires et d'interactions et ce à titre de comparaison. Pour un intervalle de confiance de 95%, soit un risque de 5%, l'utilisation de la table de Student présentée en annexe (c) conduit à une valeur de 3,18 pour 3 degré de liberté. Comme les valeurs t_2 , t_3 , t_{13} , t_{23} indiquées dans le tableau (III.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.

Intercepte	Coefficients linéaires			Coefficient d'interactions			
	t ₁	t ₂	t ₃	t ₁₂	t ₁₃	t ₂₃	t ₁₂₃
36,3311	-9,3450	0,3409	2,0944	5,2543	-2,0018	1,7840	5,2543
b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃
0,3685	-0,0947	0,0034	0,0212	0,0532	-0,0203	-0,0180	-0,0163

Tableau III.7 Résultats du test de Student

Par conséquent, les valeurs qui en résultent sont dues probablement à un bruit. Cependant, les facteurs correspondants aux valeurs t₁, t₁₂, t₁₂₃, indiquées dans le tableau (III.7) sont statistiquement significatives [30, 50]. A partir de ces résultats, l'équation (III.2) devient :

$$\widehat{Scf} = 0,3685 - 0,0947X_1 + 0,0532X_1X_2 - 0,0163X_1X_2X_3 \quad (III.3)$$

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

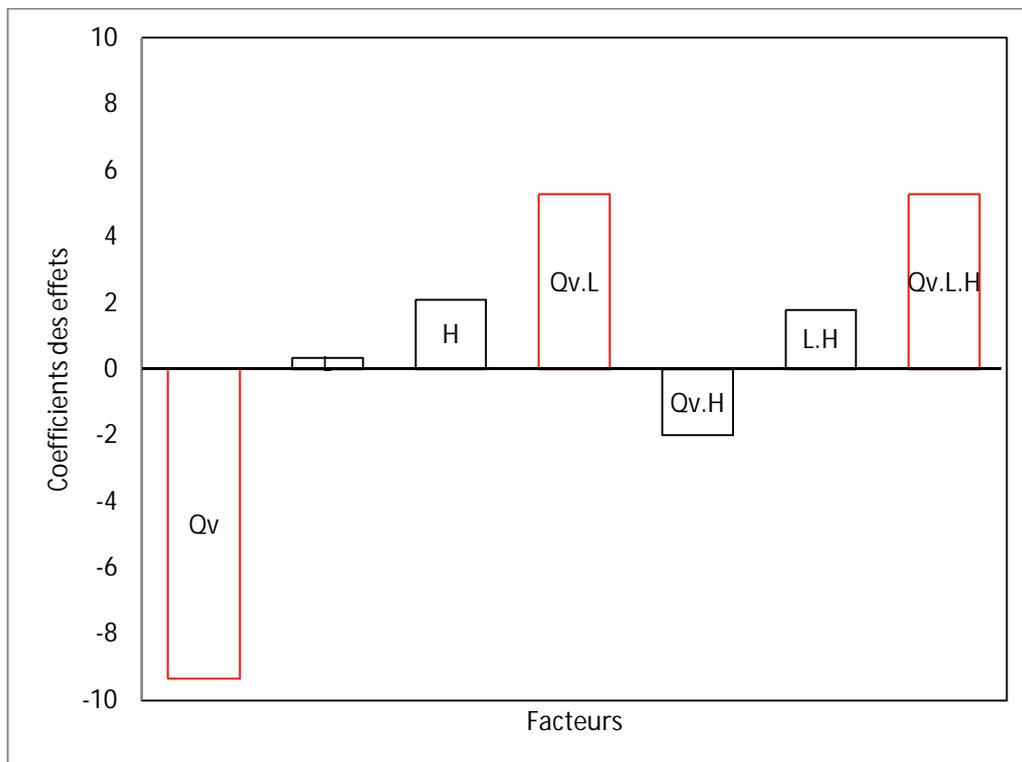


Figure. III.1 Diagramme à barres des coefficients des effets moyens et d'interaction

III.5.2. Test de Fisher-Snedecor

Il permet de chercher les causes d'erreurs en comparant la variance résiduelle $S^2_{\text{rés}}$ 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) [45]. 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 aléatoire 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 (III.8).

Désignation	Notation	Valeur
variance résiduelle	$S^2_{\text{rés}}$	0,0025
variance de reproductibilité	S^2_{rep}	$8,2321 \cdot 10^{-4}$
F de Fisher-Snedecor calculé	F	3,0446063
nombre de coefficients significatifs	ℓ	4
$F_{0,95}(N-\ell, n_0-1)$ de Fisher-Snedecor tabulé	$F_{0,95}(4,3)$	9.12

Tableau III.8 Résultats du test de Fisher-Snedecor

A l'issue des résultats obtenus indiqués dans le tableau (III.8), 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 et les causes d'erreurs non expliquées par le modèle sont aléatoires.

III.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 supérieure à celle tabulée $F_a(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α 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 [45].

Désignation	Notation	Valeur
F de Fisher	F	27.115657
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 III.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 (III.3) est adéquate et le modèle est valide à 95%. La figure (III.2), confrontant la réponse prédite \widehat{Scf} à la réponse expérimentale Scf montre clairement que l'écart est globalement satisfaisant et conforte ainsi les résultats du test de Fisher.

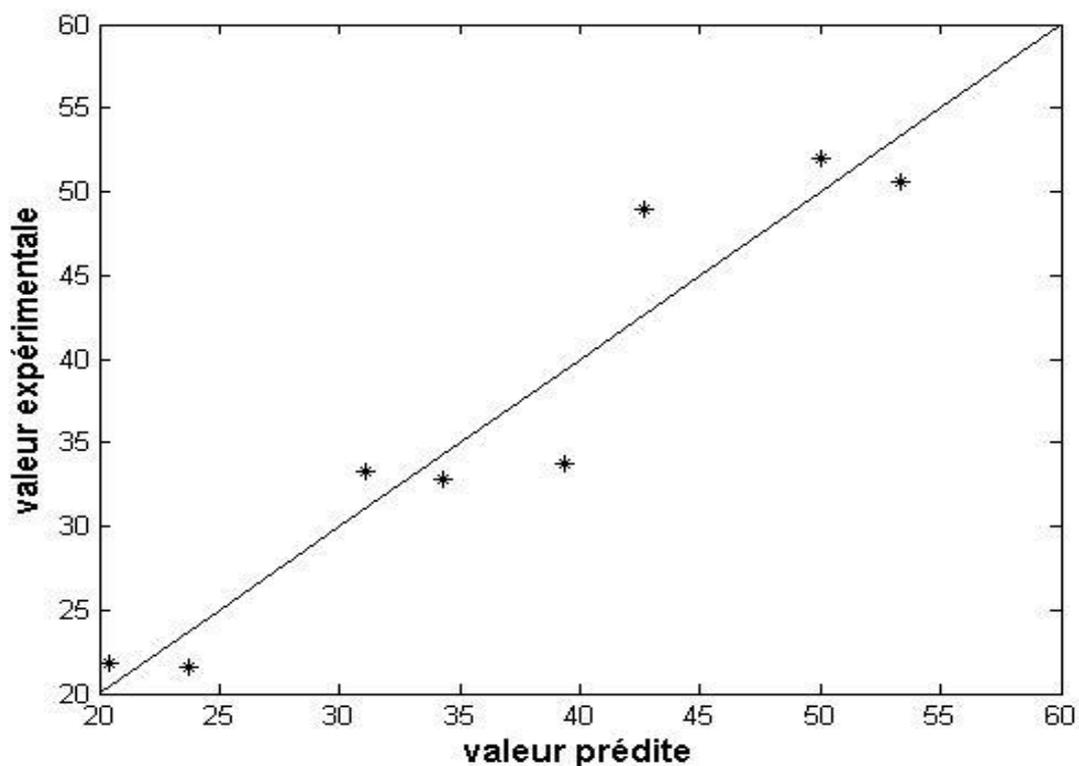


Figure III.2 Comparaison des valeurs prédites et expérimentales

III.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 est de l'ordre de 89 %.

III.5.5. Analyse des résidus

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

Essai	\widehat{Scf}	Scf	Résidus
1	53.30	50.60	0.0269
2	20.41	21.78	-0.0137
3	39.37	33.75	0.0562
4	34.34	32.78	0.0156
5	50.03	52.03	-0.0200
6	23.68	21.62	0.0206
7	42.64	48.95	-0.0631
8	31.07	33.32	-0.0225
Moyenne	36,85	25,72	0

Tableau III.10 Valeurs des résidus

La figure (III.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 nulle de la moyenne des résidus représentée par la ligne droite sur la figure (III.3). . Ce résultat, confirme en outre une distribution normale de nos essais et de ce fait l'équation de régression (III.3) simule bien le procédé.

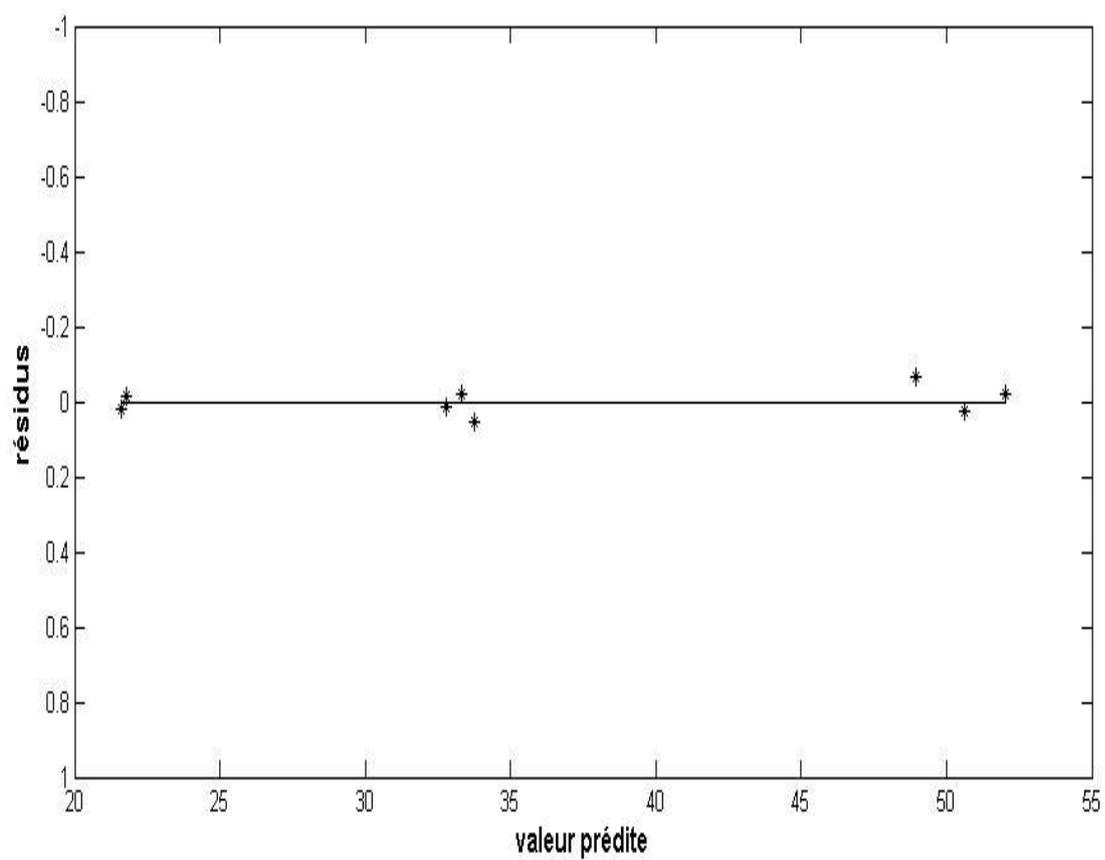


Figure III.3 Diagramme des résidus

Conclusion Générale

Au terme de ce chapitre, nous avons réussi à concevoir un modèle fiable qui décrit l'influence et l'effet des trois paramètres opératoires, à savoir : le débit d'écoulement de la solution électrolytique, la surface d'échange que présente le garnissage ferreux et la hauteur de ce dernier sur la surconsommation du fer durant le processus de cémentation du cadmium mis en œuvre dans un réacteur à lit fixe fonctionnant en continu.

L'analyse des résultats obtenus a montré clairement que l'augmentation de la vitesse d'écoulement est un effet favorable pour le phénomène de la surconsommation dans ce type de réacteur avec un effet moyen relativement important. Cependant, l'analyse statistique a révélé que la surface du garnissage et la hauteur du lit n'ont aucun effet mesurable sur la surconsommation du fer.

Deux interactions, dont l'effet sur la surconsommation du fer est significatif, ont été enregistrées. Une interaction positive ayant un effet moyen est relativement important correspond à l'interaction double débit volumique-surface d'échange. Une interaction négative dont l'effet est relativement faible résulte de l'interaction triple débit volumique-surface d'échange-hauteur du lit.

L'équation du modèle mathématique décrivant la surconsommation du fer en fonction des paramètres opératoires suscités est la suivante :

$$\widehat{Scf} = 0,3685 - 0,0947X_1 + 0,0532X_1X_2 - 0,0163X_1X_2X_3$$

Ce modèle du premier degré montre clairement que la surconsommation du fer est largement affectée par le débit volumique de la solution électrolytique, suivi de l'interaction triple (débit volumique - surface d'échange - hauteur du garnissage) puis l'interaction double (débit volumique - surface d'échange).

Références bibliographiques

Bibliographie

- [1] R.S. Rickard, M.C. Fuerstenau, An electrochemical investigation of copper cementation by iron, Trans. Met. Soc. AIME 242, p.1487, 1968
- [2] A. Dib, L. Makhloufi, Cementation treatment of copper in wastewater: mass transfer in a fixed bed of iron spheres, Chemical Engineering and Processing 43, p.1265, 2004
- [3] A. Dib, L. Makhloufi, Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulfate industrial solution containing copper Part I: Onto rotating zinc electrode disc, Chemical Engineering Journal 130 , p.39, 2007
- [4] S. Talbot-Besnard, FER-L'élément métallique, Encyclopaedia Universalis, <https://www.universalis.fr/encyclopedie/fer-l-element-metallique>
- [5] CECAD - collectif pour l'étude du cadmium, le cadmium en question (le), Edition PARIS CECAD , 1992
- [6] M. Bailly, N. Bonvallot, Cadmium et ses composés, <http://www.cancer-environnement.fr/411-Cadmium-et-ses-composes.ce.aspx>
- [7] M.Fouletier, J.B.Mathieu, P.Noual, Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie, Edition Pluralis, Paris, 1980
- [8] 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
- [9] A. Berkani, Etude de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc en réacteur agité, thèse de Doctorat, I.N.P.G, Grenoble, France, 1992
- [10] J. Besson, Précis de thermodynamique et de cinétique électrochimique, édition marketing (ellipses), Paris, 1984
- [11] W. Fisher, Fluidized cathode cementation of copper, hydrometallurgy, 16, p.55, 1986
- [12] L.Moctar. Bawa, GbandiDjanaye-Boundjou, Yaya Boukari, Caractérisation de deux effluents industriels au Togo : étude d'impact sur l'environnement, Afrique, p.57, 2006

- [13] J. W.Patterson et W.A.Jancuk, Cementation of copper in wastewater, proceeding of 32nd industrial waste conference, Lafayette (Ind, USA), 10-12 may, p.853, 1977
- [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, p.495, 1979
- [15] T. Agelidis, K.Fytianos, G.Vasilikiotis, Lead removal from wastewater by cementation utilizing a fixed bed of iron spheres, environmental pollution, 50, p.243, 1988
- [16] K. Zaghbi, Analyse de la cinétique de cémentation du cuivre par le zinc en milieu sulfate, thèse de Doctorat, I.N.P. de Grenoble, France, 1990
- [17] Y. A.El-Tawil, Cementation of cupric ions from copper sulphate solution using fluidized bed of zinc powder , Z.Metallkd, 79, 8, p.544, 1988
- [18] G. Puvvada, T.Tran, The cementation of Ag (I) ions from sodium chloride solutions onto a rotating copper disc, hydrometallurgy, 3, p.7, 1978
- [19] 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, p.583, 1987
- [20] L. Makhoulfi, S. Bourouina, S. Haddad, Cémentation de l'argent par le cuivre en milieu concentré de chlorures, Electrochimie, Acta 37, 10, p.1989, 1992
- [21].N.K.Amin, E-S.Z.El-Ashtoukhy, O.Abdelwaheb, Rate of cadmium ions removal from dilute solutions by cementation on zinc using a rotating fixed bed reactor, hydrometallurgy 89, p.224, 2007
- [22] 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, p.1, 2005
- [23] M.El Batouti, Cementation reaction in the presence of nitrogen compounds, journal of colloid and interface surface 263, p.548, 2003

- [24] M.El Batouti, Recovery of copper from industrial waste solution by cementation reciprocating horizontal perforated zinc disc, journal of colloid and interface surface, p.123, 2005
- [25] 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, p.145, 1999
- [26] 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
- [27] F. Lawson, Le ThiNhan, Kinetics of removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes by cementation, Hydrometallurgy 81, Manchester (U.K), 1981
- [28] F. Gillon, Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à communications électroniques, thèse de doctorat, université de Lille, France, 1997
- [29] J. Goupy, Modélisation par plans d'expériences, technique de l'ingénieur, R275
- [30] J. Goupy, Introduction aux plans d'expériences, Ed. Dunod, Paris, 2001
- [31] Faucher, Des plans d'expériences pour le réglage de commandes base de logique floue, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique
- [32] J. Goupy, Outliers and experimental designs, chemometrics and intelligent laboratory systems 33, p.14, 1961
- [33] W. Joudi, Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique, mémoire de Magister, université de Bejaïa, 2005
- [34] F. Picaud, Méthodologie expérimentale : les plans d'expériences, cours de 2ème année IUT chimie, 2001
- [35] 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

- [36] P. Ozil, Plan d'expériences : méthode de Taguchi, E.N.S d'électrochimie et d'électrometallurgie
- [37] N. Hamaidi, Étude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif. Modélisation par les plans d'expériences, mémoire de Magister, université de Bejaïa, 2002
- [38] P. Ozil, J. P. Caire, Initiation aux plans d'expériences, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1986
- [39] G. Sado, M. C. Sado, les plans d'expériences et l'expérimentation à l'assurance qualité, Ed. Afnor technique, 1991
- [40] I. Yahyaoui, Etude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent dans un réacteur à lit fixe, mémoire de Magister, université de Bejaïa, 2007
- [41] W. Joudi, Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique, mémoire de Magister, université de Bejaïa, 2005
- [42] D. Benoit, Y. Tourbier, S. Germain, Plans d'expériences, construction et analyse, technique et documentation, Ed. Lavoisier, Paris, 1994
- [43] V. Kafarov, méthode cybernétique et technologie chimique, Ed. Mir Moscou, 1974
- [44] 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
- [45] M. Feinberg, Validation des méthodes d'analyses, Ed. Dunod, Paris, 2004
- [46] M. Neullyet Cetama, Modélisation et estimation des erreurs de mesure, Ed. Lavoisier, Paris, 1993
- [47] G.Sado et M.C.Sado, Les plans d'expérimentation à l'assurance qualité Edition AFNOR, 2000

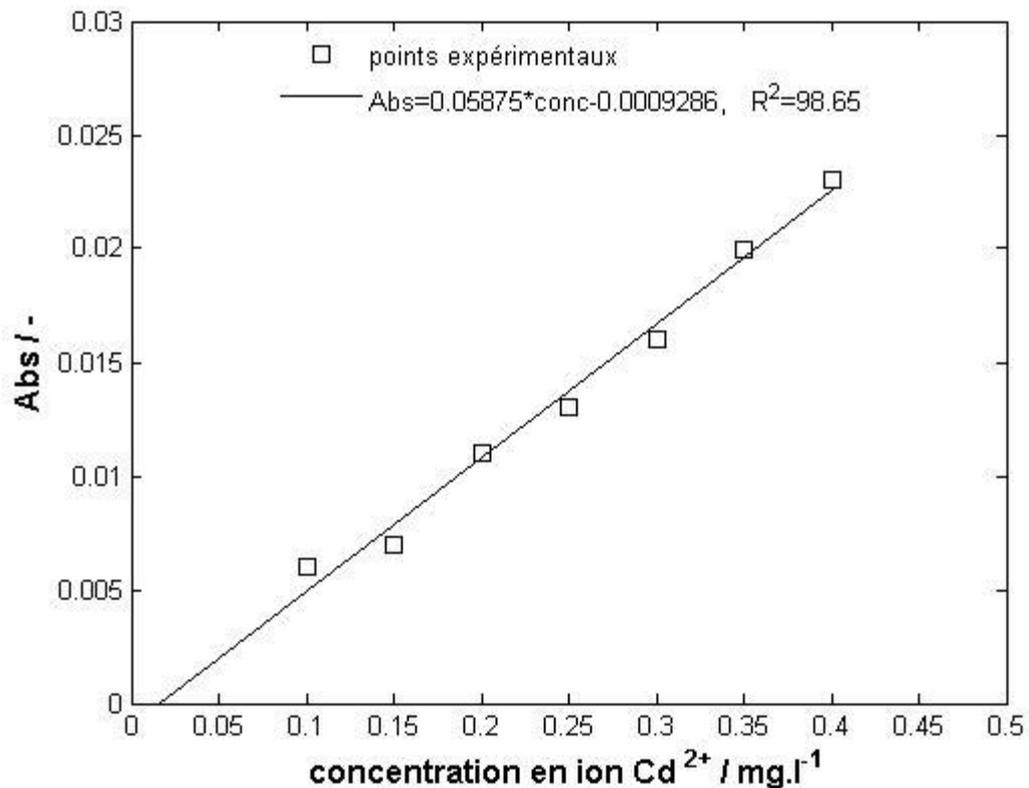
- [48] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponses, Ed. Dunod, Paris, 1999
- [49] A. Dib, Cinétique de cémentation du cuivre par le fer dans un réacteur à lit fixe, corrélation de transfert de matière, mémoire de Magister, université de Bejaia, 2001
- [50] P. Dagnelie, Analyse statistique à plusieurs variables, les presses agronomiques de Gembloux, Belgique

ANNEXES

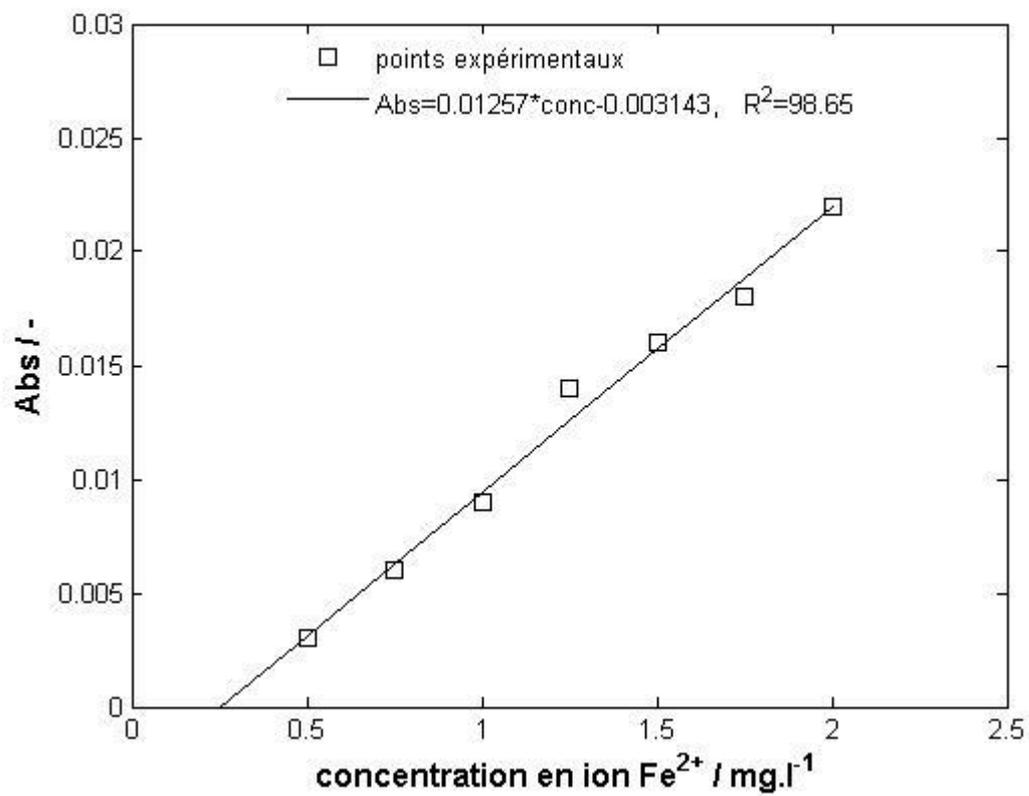
Annexe A : Etalonnage de la S.A.A

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.



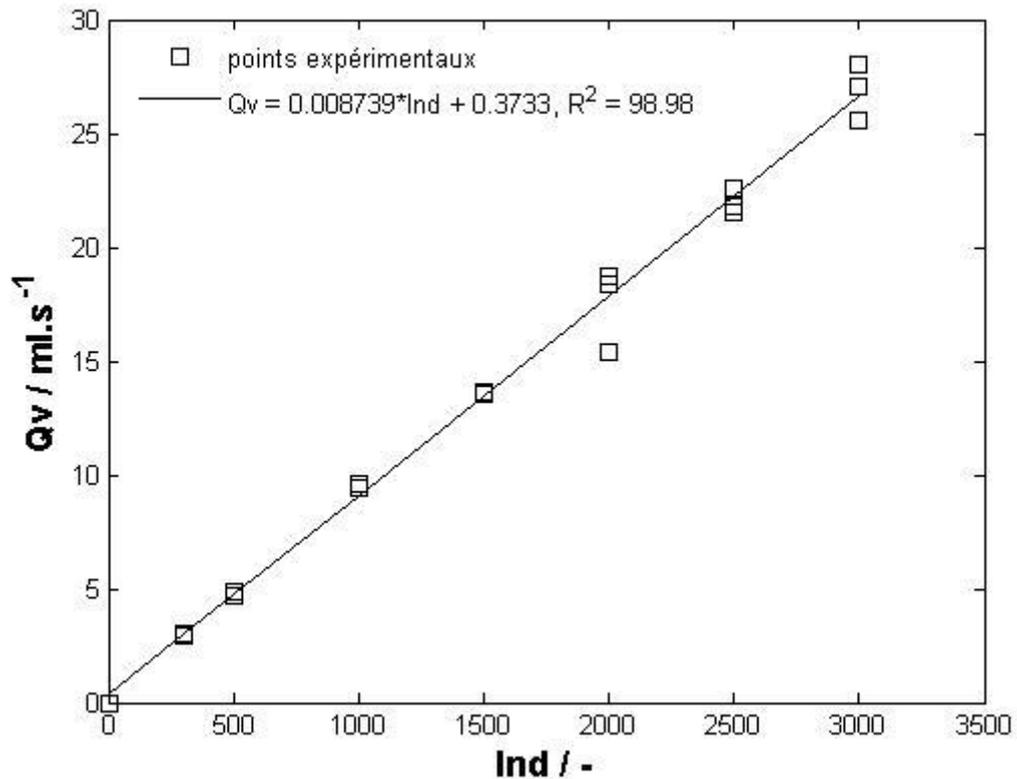
Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre d'absorption atomique. Cas du cadmium



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

Annexe B : Etalonnage du débitmètre à eau

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 à eau

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
∞	0,1257	0,6745	1,0364	1,2816	1,6449	1,9600	2,3263	2,5758	3,2905

Annexe D : Table de Fischer

ν_1 degré de liberté au numérateur

ν_2 degré de liberté au dénominateur

$\nu_2 \backslash \nu_1$	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20	30	∞
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
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,94	1,83	1,67	1,57	1,46	1,00

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.2.1 : Teneur en cadmium dans les eaux usées industrielles	11
--	----

Chapitre II : Plans d'expériences

Tableau II.1.1 : Matrice de planification des expériences d'un plan 2^3	25
--	----

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : Domaine d'expérimentation	38
Tableau III.2 : Matrice des expériences	39
Tableau III.3 : Réponses au centre du domaine	40
Tableau III.4 : Matrice des coefficients des effets linéaires	41
Tableau III.5 : Matrice des coefficients des effets d'interactions	42
Tableau III.6 : Ecart quadratique moyen et valeur de Student tabulée	43
Tableau III.7 : Résultats du test de Student	44
Tableau III.8 : Résultats du test de Fisher-Snedecor	45
Tableau III.9 : Résultats du test de Fisher	46
Tableau III.10 : Valeurs des résidus	47

Listes des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographiques

- Figure I.2.1** : Modèle de micro-piles pour la cémentation. Système Cd/Fe 7
- Figure I.2.2** : Illustration des différentes étapes d'une réaction de cémentation 9

Chapitre II : Plan d'expériences

- Figure II.1.1** : Système de boîte noire 18
- Figure II.1.2** : Domaine de facteur 19
- Figure II.1.3** : Illustration de la surface de réponse 19
- Figure II.1.4** : Topographie de l'installation 20
- Figure II.1.5** : Détails de la colonne d'essais 21
- Figure II.2.1** : Topographie de l'installation 32
- Figure II.2.2** : Détails de la colonne d'essais 32
- Figure II.2.3** : Spectrophotométrie d'absorption atomique 35

Chapitre III : Résultats et discussion

- Figure. III.1** : Diagramme à barres des coefficients des effets moyens et d'interaction 44
- Figure III.2** : Comparaison des valeurs prédites et expérimentales 46
- Figure III.3** : Diagramme des résidus 48