

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira-Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière : Sciences et Génie de l'Environnement

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Présenté par

BELABBANI Sonia

MADI Tassadit

Thème

**Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation
du méthylorange par la poudre de dioxyde de manganèse**

Soutenu le 01/07/2018

Devant le jury composé de

M ^f S. FATMI	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Président
M ^{me} K. AOUDIA	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Examinatrice
M ^{me} N. CHERCHOUR	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Encadreur

Promotion 2017-2018

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), de l'Université de Bejaia, sous la direction de Madame N. Cherchour. Maître de Conférences à l'Université de Bejaia.

Nous tenons à affirmer notre profonde gratitude à Madame N. Cherchour, pour nous avoir proposé ce sujet, pour sa disponibilité et avoir mis à notre disposition, toute sa compétence et ses connaissances scientifiques, tout particulièrement pour les nombreux conseils scientifiques qu'elle nous a prodigués. Merci aussi pour la bonne humeur qu'elle nous a assurée tout au long de ce travail.

Nous tenons également à remercier vivement tous les membres du jury, Monsieur S. Fatmi maître de conférences à l'Université de Bejaïa et Madame K. Aoudia pour avoir accepté de juger ce travail.

La petite famille de l'équipe d'Electrochimie-Corrosion qui nous a bien accueilli et intégré pendant toute la durée de notre mémoire mérite bien de grands remerciements de notre part. BENIDIRI (Analyse DRX) ainsi que Madame Amrani (Analyse UV-Visible) et Madame F. Bradai, Ingénieur de Laboratoire, et toute son équipe pour leur aide précieuse et leur gentillesse.

Dédicaces

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté
Pour finir ce modeste travail, que je dédie :

À ma mère ; l'être la plus chère pour moi à laquelle je dois mon existence.

À mon fils Eliane

À mes soeurs : sorya et son fils yanis, lila

À mes frères :Salim et Zahir

À mes chers amis : zahira, tassadit , fahima ,faiza

À toute la promotion 2018 et l'ensemble de mes amis(es) de GP a qui je dois mes plus beaux souvenirs...

Sonia

Dédicace

Je dédie ce mémoire,

A mes chers parents ma mère et mon père,

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur encouragement.

A tout ma famille de proche ou de loin.

A ma sœur Bahdja.

A mes frères Achour et Mohamed.

A tous mes amis.

A tous ceux que je connais et me connaissent et ce que j'aime et qui m'aiment.

A tous ce qui a contribue à la réalisation de ce travail de prés ou de loin.

Son oublier tout les enseignants de Génie des procédé.

A toutes les personnes chères à mon cœur.

Tassadit

Liste des abréviations

A: Absorbance

AMD : Dioxyde de Manganèse Activé

CE : Contre électrode

CMD : Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique

CV : voltampérométrie cyclique

C : Concentration des espèces absorbantes (mol.L^{-1})

DBO : Demande Biologique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DRX : Diffraction des Rayons X

EMD : Dioxyde de Manganèse Electrolytique

ESS : Electrode de référence au sulfate saturée (sulfate de potassium K_2SO_4).

ET : Electrode de travail

I : Intensité de la lumière transmise

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée

l : Distance traversée par la lumière (cm)

NMD : Minerais naturels

MO : méthylorange

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

UV : Ultra-violet

Ref : Electrode de référence

ε : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

Figure I.1 : structure de méthylorange	7
Figure I.2 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles	14
Figure I.3 : Caractéristiques du radical OH.....	14
Figure II.1 : Structure de la bixbyite.....	17
Figure II.2 : Structures de la pyrolusite (1x1) (a), de la hollandite (2x2) (b) et la todorokite (3x3) (c).....	18
Figure II.3 : Structure de la birnessite en couches	19
Figure III.1 : Schéma de principe des plans d'expériences	28
Figure III.2 : Variables centrées réduites	30
Figure III.3 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2 ² (a) et 2 ³ (b).....	32
Figure IV.1 : Allure générale de la courbe voltampérométrique.....	37
Figure IV.2 : Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (EVOLUTION 201)	39
Figure IV.3 : Diffraction des Rayons X (PANalyticalX'pert Pro MPD).....	40
Figure IV.4 : (a) Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques et (b) son schéma.....	42
Figure V.1 : Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane en présence de MnSO ₄ .H ₂ O (0,3M), pH 1,8, V _b = 10 mV/s et T = 21°C.	43
Figure V.2 : Chronoampérogramme correspondant à l'électrodépôt de MnO ₂ /Ti.....	44
Figure V.3 : Diffractogrammes, (a) : poudre MnO ₂ commerciale et poudre MnO ₂ /Ti.	
(b) Agrandissement du diffractogramme relatif à la poudre MnO ₂ /Ti.....	45
Figure V.4 : Image de la solution du MO à pH : 0,98 (a), 2 (b), 3,5 (c), 5 (d), 5,28 (e) (pH naturel) et 6,02 (f)	46
Figure V.5 : (a) Effet de la concentration initiale en MO sur le taux de sa dégradation en fonction du temps, (b) ln([MO] ₀ /[MO]) en fonction du temps : pH =2, (a) m _{MnO₂} =2 mg, (c) Images des solutions avant et après traitement	47
Figure V.6 : (a) Effet du pH sur la dégradation de MO, (b) : ln([MO] ₀ /[MO]) en fonction du temps : [MO] ₀ = 1,52.10 ⁻⁵ M, m _{MnO₂} = 2 mg. (c) Images des solutions avant et après traitement	48
Figure V.7 : (a) Effet de la masse du dioxyde de manganèse sur la dégradation du MO, (b) : ln([MO] ₀ /[MO]) en fonction du temps : [MO] ₀ = 1,52.10 ⁻⁵ M, pH = 2, (c) Images des solutions avant et après traitement	49

Figure V.8 : (a) Taux de dégradation du MO, (b) $\ln([MO]_0/[MO])$ en fonction du temps : $[MO]_0 = 2,29 \cdot 10^{-5} M$, pH 3,5 et masse de MnO_2/Ti et MnO_2 commerciale = 3 mg, (c) Images des solutions avant et après traitement..... 50

Tableau I.1 : Principaux groupement chromophores et autochromes.....	4
Tableau I.2 : Valeurs limites de quelques paramètres de rejets d'effluents liquide de l'industrie textile	9
Tableau I.3 : Comparaison des principaux procédés d'oxydation avancée	14
Tableau V.1 : Valeur de la constante de vitesse apparente K_{app}	51
Tableau V.2 : Valeurs des paramètres opératoire à différents niveaux.....	51
Tableau V.3 : Matrice des essais du plan factoriel complet à deux niveaux.....	52
Tableau V.4 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression	52
Tableau V.5 : valeurs des t_j	53

Introduction 1

Chapitre I

Procédés de traitement des colorants textiles

I.1.Généralités sur les colorants 3

 I.1.1. Historique des colorants..... 3

 I.1.2. Couleur et structure chimique 3

 I.1.3. Utilisation et application de colorants..... 4

 I.1.4. Classification des colorants..... 4

 I.1.4.1. Les colorants azoïques 5

 I.1.4.2. Les colorants anthraquinoniques 5

 I.1.4.3. Les colorants indigoïdes 5

 I.1.4.4. Les colorantes xanthines 5

 I.1.4.5. Les phtalocyanines 5

 I.1.4.6. Les colorants nitrés et nitrosés 6

 I.1.4.7. Les colorants triphénylméthanes 6

 I.1.4.8. Le colorant étudié..... 6

 I.1.5. Impact des colorants sur l'environnement 7

 I.1.6. Toxicité des colorants 7

 I.1.7. Les dangers à long terme 9

 I.1.8. Législation sur l'environnement 9

I.2.Traitement des colorants textiles 10

 I.2.1. Procédés classiques de traitement des colorants 10

 I.2.1.1. Méthodes biologiques 10

 I.2.1.2. Méthodes physiques 11

 I.2.1.3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation 11

Sommaire

I.2.1.4.	Méthodes chimiques.....	12
I.2.2.	Procédés modernes de traitement des colorants textiles	12
I.2.3.	Comparaison des procédés d'oxydation avancée	14

Chapitre II

Généralités sur le dioxyde de manganèse

II.1.	Oxydes de manganèse.....	16
II.2.	Familles des oxydes de manganèse	16
II.2.1.	Structure compact	17
II.2.2.	Structure de type "tunnel" ou les tectomanganates	17
II.2.3.	Les phyllomanganates.....	19
II.3.	Propriétés du dioxyde de manganèse.....	19
II.3.1.	Propriétés physiques	19
II.3.2.	Propriétés chimiques	20
II.3.3.	Propriétés électrochimiques	20
II.3.4.	Propriétés d'échange d'ions	20
II.3.5.	Propriétés d'adsorption	21
II.3.6.	Propriétés catalytique.....	21
II.4.	Différentes sources de dioxyde de manganèse	22
II.4.1.	Minerais naturels (NMD).....	22
II.4.2.	Dioxyde de manganèse activé (AMD).....	22
II.4.3.	Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD).....	22
II.4.4.	Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD).....	24
II.5.	Domaine d'application 10	26
II.5.1.	Systèmes de stockage d'énergie.....	26
II.5.2.	Capteurs pH	26
II.5.3.	Dépollution	26

Chapitre III

Les plans d'expériences

Sommaire

III.1.Définition	28
III.2.Formules de codage.....	29
III.3.Modélisation par les plans d'expérience	30
III.3.1. Plans factoriels complets à deux niveaux	31
III.3.1.1. Calcul des coefficients du modèle.....	32
III.3.1.2. Analyse statistique.....	32
III.3.1.2.1. Vérification de la signification des coefficients.....	32
III.3.1.2.2. Validation du modèle.....	34
III.3.1.2.3. Coefficient de détermination.....	35
III.3.1.2.4. Analyse des résidus.....	36

Chapitre IV

Techniques et conditions expérimentales

IV.1. Techniques électrochimiques	37
IV.1.1. Voltampérométrie cyclique.....	37
IV.1.2. Chronoampérométrie	38
IV.2. Méthodes d'analyse.....	38
IV.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	38
IV.2.2. Analyse par des Diffraction des Rayons X (DRX).....	39
IV.3. Cellule électrochimique et mode opératoire.....	41
IV.3.1. Cellule électrochimique	41
IV.3.1.1. Electrodes utilisées	41
IV.3.1.2. Produits et réactifs utilisés.....	41
IV.3.1.3. Montage électrochimique	42
IV.3.2. Mode opératoire.....	42

Chapitre V

Résultats et discussion

Sommaire

V.1. Synthèse électrochimique des poudres de dioxyde de manganèse.....	43
V.1.1. Mécanisme réactionnel de formation de MnO ₂ par voltampérométrie cyclique.....	43
V.1.2. Synthèse des poudres de dioxyde de manganèse.....	44
V.1.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	44
V.2. Cinétique de dégradation du colorant méthylorange par la poudre de MnO ₂	46
V.2.1. Influence des paramètres opératoires.....	47
V.2.1.1. Influence de la concentration initiale en méthylorange	47
V.2.1.2. Influence de pH	48
V.2.1.3. Influence de la masse du dioxyde de manganèse.....	49
V.2.2. Interaction des poudres MnO ₂ /Ti et MnO ₂ commerciale avec le colorant MO.....	49
V.3. Modélisation du procédé de dégradation du MO	51
V.3.1. Plan d'expérimentation	51
V.3.2. Elaboration de l'équation du modèle	52
V.3.2.1. Calcul des coefficients de l'équation de régression	53
V.3.2.2. Analyse statistique de l'équation de régression	53
V.4. Optimisation	58
Conclusion.....	60
Références bibliographiques	
Annexe	

Introduction

Introduction

Le plus grand danger pour l'environnement et la dégradation des écosystèmes est la pollution des eaux. Quelle soit accidentelle ou volontaire, cette pollution est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, l'industrie textile en particulier, constitue une source importante des effluents liquides chargés de polluants à cause du grand volume d'eau et de substances colorantes et non colorantes utilisées au cours des opérations d'impression, de teinture et de finissage. De plus, il a été estimé en 2010 que 28.10^4 tonnes de colorants textiles sont rejetés annuellement à l'environnement dans le monde. Les effluents contenant ces colorants sont hautement colorés, ce qui rend la couleur le premier contaminant des effluents [1]. Les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile dont la plus grande partie est constitués de colorants azoïques et anthraquinoniques (65-75 % des colorants), représentent ce type de contaminants [2].

La nécessité de les traiter avant leurs rejets dans les écosystèmes, est assurée par leur élimination par clivage des groupements chromophores ou par transformation des cycles aromatiques [3]. Actuellement, les procédés disponibles sont divers. En général, les procédés conventionnels sont classés comme traitements : physiques, chimiques et biologiques. L'incapacité de ces procédés réside dans la transformation inefficace des molécules réfractaires ou toxiques et dans la production d'une nouvelle pollution [4]. Face à ce problème, de nouveaux procédés servant à éliminer plusieurs produits est la preuve que de nouveaux systèmes efficaces de traitement sont nécessaires [2].

Les procédés récents de traitement des colorants, tels que ceux d'oxydation avancée apportent une solution efficace. Ces procédés permettent une décoloration et une minéralisation partielle ou complète en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement par la formation de radicaux extrêmement réactifs: le radical hydroxyle. Cependant, ces procédés peuvent conduire à la formation des produits toxiques et à la génération d'une autre forme de pollution. Face à cette situation, des tentatives de couplage aux procédés biologiques permettant une minéralisation des colorants azoïques a attiré l'attention des chercheurs. Cependant, les procédés biologiques sont appliqués soit en amont ou en aval du procédé, et peuvent être inefficaces surtout envers les molécules non biodégradables et présentent un inconvénient lié à leur coût [2].

Dans le cadre du développement de nouvelles techniques respectueuses de l'environnement, une méthode simple et intéressante a été étudiée dans cette étude. Le méthylorange a été choisi comme colorant textile pour étudier sa dégradation en utilisant le dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique. Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés au Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) sur le traitement de composés organiques [5]. L'objectif recherché est de modéliser et d'optimiser, par la méthode des plans d'expériences, le procédé de dégradation du méthylorange par le dioxyde de manganèse.

Ce travail se compose de cinq chapitres :

Le premier chapitre comprend des généralités sur les colorants suivies des procédés de traitement des colorants textiles.

Le deuxième chapitre développe une synthèse bibliographique sur le dioxyde de manganèse, ses propriétés, les procédés de synthèse et les domaines d'application de ce matériau.

Dans le troisième chapitre, sont introduites les notions fondamentales relatives aux plans d'expériences incluant les plans factoriels complets à deux niveaux.

Le quatrième chapitre, présente les techniques et conditions expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.

Le dernier chapitre est subdivisé en deux parties. La première partie, regroupe les résultats liés à la synthèse et caractérisation du dioxyde manganèse et à la cinétique de dégradation du colorant méthylorange. La seconde partie est consacrée à l'élaboration du modèle et l'optimisation du procédé proposé.

Une conclusion résumant les résultats de cette étude termine ce mémoire

Chapitre I

Chapitre I

Procédés de traitement des colorants textiles

I.1. Généralités sur les colorants

I.1.1. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [6].

I.1.2. Couleur et structure chimique

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores (site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse). Ces groupes comportent généralement des hétéroatomes (N, O, etc.) [7]. Le groupe responsable de l'interaction avec le substrat à teindre est l'autochrome, qui rehaussant la coloration et dont les doublets libres participent également au système conjugué entraînant ainsi un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde [7,8]. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, autochromes et de structures

aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Parmi les groupes autochromes les plus importants : $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$ et $-\text{OCH}_3$. Par conséquent, la coloration et l'intensité de couleur, les propriétés et l'application des colorants sont liées à leur constitution chimique [9]. Les principaux groupes chromophores sont détaillés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Principaux groupement chromophores et autochromes [9]

Groupements chromophores	Groupements autochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulfure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupes donneurs d'électrons

I.1.3. Utilisation et application de colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [10]:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.1.4. Classification des colorants

Les colorants sont des molécules organiques insaturées qui possèdent une affinité pour les fibres sur lesquels sont appliquées. Ces interactions peuvent être de nature physique ou chimique. Les

matières colorantes peuvent être classées selon plusieurs voies, textiles deux sont utilisées : d'après leur structure chimique ou selon leur méthode d'application [11].

I.1.4.1. Les colorants azoïques

Les colorants « azoïques » sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryyles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo [11].

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité [12].

I.1.4.2. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [11].

I.1.4.3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [11].

I.1.4.4. Les colorantes xanthines

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [11].

I.1.4.5. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [11].

I.1.4.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrode donneur (hydroxyle ou groupes aminés)[11].

I.1.4.7. Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [11].

I.1.4.8. Le colorant étudié

➤ Définition

L'orange de méthyle appelé aussi (L'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO), ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques sa formule chimique est C₁₄H₁₄N₃O₃SNa lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est C₁₄H₁₄N₃O₂S-OH / C₁₄H₁₄N₃O₂S-O⁻. Le pKa de ce couple est 3,39) est un indicateur de pH fréquemment utilisé dans le titrage en raison de sa variance de couleur claire et distincte à différentes valeurs de pH. Parce qu'il change de couleur au pH d'un acide de force moyenne, il est habituellement utilisé dans le titrage des acides. Contrairement à un indicateur universel, le méthylorange n'a pas un spectre complet de changement de couleur, mais il a un point final aigu [13].

➤ Propriété du méthylorange

Le méthylorange (MO) est un indicateur coloré anionique, ayant une masse moléculaire de 327,33 g.mol⁻¹ et de densité 1,28 g.cm⁻¹ ; utilise en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide ou d'un milieu basique. Sa forme acide est p-diméthylamino-azobenzène sulfonique. Il est sous forme de cristaux orange. Sa formule chimique est C₁₄H₄N₃O₃SN dont la structure chimique est représentée sur la Figure I.1 [14].

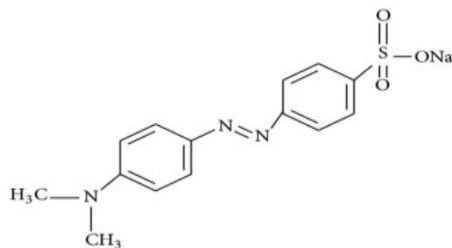


Figure I.1 : Structure chimique de méthylorange [14].

I.1.5. Impact des colorants sur l'environnement

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott *et al.* [15] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^6$ g.L⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Ainsi, les colorants contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [16]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [16].

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahat [15] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [15].

I.1.6. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet multigénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants

commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [17,18]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [19].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg.kg⁻¹. Par conséquent, le risque de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [20]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [21]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues multigéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine. En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [22].

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituant. Elle est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [23]. Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet multigénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet écotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale [24].

I.1.7. Les dangers à long terme

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [25]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

I.1.8. Législation sur l'environnement

En vue de préserver la qualité de l'environnement ainsi que la santé publique, les réglementations du traitement des polluants sont en continuelle évolution en raison de la définition des normes de plus en plus restrictives. Ainsi, les mesures préventives et correctrices prennent aujourd'hui une place de plus en plus importante dans le milieu industriel. L'Algérie est comme tous les pays européens a mis en place une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique [26].

Les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides relatifs à l'industrie textile sont représentées dans le Tableau I.2 suivant :

Tableau I.2 : Valeurs limites de quelques paramètres de rejets d'effluents liquides de l'industrie textile [27] :

Paramètres	Valeur limite
T(°C)	30
pH	6,5-8,5
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	150
DCO (mg.L ⁻¹)	250
Matière décantable (mg.L ⁻¹)	0,4
Matière non dissoute (mg.L ⁻¹)	30
Oxydabilité (mg.L ⁻¹)	100
Permanganate (mg.L ⁻¹)	20

I.2. Traitement des colorants textiles

I.2.1. Procédés classiques de traitement des colorants

I.2.1.1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [28].

➤ Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [28]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [29]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

➤ Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO (Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité)relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des

colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature. Venceslas *et al.* ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques [29].

I.2.1.2.Méthodes physiques

➤ Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [29].

➤ Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran». L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [29].

I.2.1.3.Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont, transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que

l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [29].

I.2.1.4.Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante. Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes biodégradation en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des ; polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant [29].

I.2.2. Procédés modernes de traitement des colorants textiles

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés alternatifs de traitement des effluents en milieux aqueux qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Les effluents des industries textiles sont des liquides fortement chargés en matière polluante, y compris les colorants. La structure des groupements chromophores ainsi que la matrice des colorants, rend ces derniers non dégradables ou partiellement dégradables par les méthodes classiques chimiques voire biologiques en générant des composés intermédiaires plus toxiques. Cependant, les POA conduisent d'une part, en une transformation des polluants organiques en produits facilement biodégradables et d'autre part, en une décomposition partielle voire élimination des groupements chromophores et des structures aromatiques des colorants [30].

Le principe des réactions d'oxydation avancée est basé sur la génération en milieu aqueux des radicaux libres, en particulier HO_2^{\bullet} et OH^{\bullet} , généralement à la température ambiante. Les radicaux hydroxyles HO^{\bullet} (comme oxydant primaire) est l'espèce oxydante la plus réactive, après le fluor ($E^0 = 2,8V/ENH$) [31]. Ces radicaux ne sont pas sélectifs et réagissent rapidement avec les composés organiques en conduisant en une minéralisation complète ou partielle des polluants organiques en CO_2 , H_2O et autres produits inorganiques ; ou en

produits intermédiaires biodégradables, respectivement [31]. Les principaux procédés de production des radicaux hydroxyles sont schématisés sur la Figure I.2. Ces procédés permettent de produire les radicaux hydroxyles, qui sont des espèces oxydants les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le traitement des eaux et des effluents industriels et présente l'avantage de ne pas induire de pollution secondaire, non toxique, non corrosif pour les équipements, être plus rentable possible et être relativement le plus simple à utiliser.

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories [32] :

- Les procédés d'oxydation homogène : les radicaux sont générés par la réaction de fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O .
- La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et /ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux OH^\bullet .
- La photocatalyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions photosélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- La radiolyse : des espèces OH^\bullet , H^\bullet , sont produits par irradiation de forte énergie (rayons γ) des solutions à traiter.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvantaqueux (oxydation anodique de l'eau).

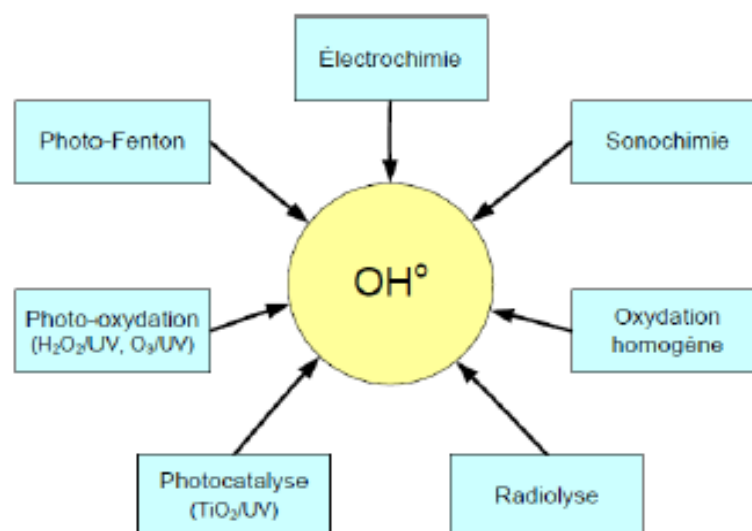


Figure I.2 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [33]

La Figure I.3 illustre les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres OH^\bullet [31].



Figure I.3 : Caractéristiques du radical OH^\bullet [34]

I.2.3. Comparaison des procédés d'oxydation avancée

La comparaison des procédés d'oxydation avancée est illustrée sur la Tableau I.3.

Tableau I.3 : Comparaison des principaux procédés d'oxydation avancée [35]

Technique	Avantages	Inconvénients
O_3 /UV	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant -Production relativement simple -formation de H_2O_2 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement très onéreux - Réaction plus lente que par les radicaux OH^\bullet -Efficacité et durée de vie
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution - Minéralisation des colorants Organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite apport constant en H_2O_2 - Régénération du catalyseur limitée
H_2O_2 /UV, H_2O_2 / Fe^{3+} /UV	<ul style="list-style-type: none"> - Source directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III) - Rendement quantique de la photolyse 	<ul style="list-style-type: none"> -Transport, stockage et manipulation de H_2O_2 - Nécessite ajout réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Coefficient d'absorption H_2O_2 faible - Eaux usées troubles posent des problèmes - Production de sous-produits inconnus

Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> - Installation simple - Dégradation efficace des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Application industrielle, problématique à cause d'une dose quantique faible - Limitation par le transfert de masse - Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction - Colmatage des filtres - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Eaux usées troubles posent des problèmes
Électrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> - Faible quantité de produits chimiques - Élimination efficace des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Production de H₂ à la cathode empêche la matière de précipiter - Agglomération d'hydroxydes insolubles
Les procédés électrochimiques	<p>permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par voie électrochimique. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte</p>	

Chapitre II

Chapitre II

Généralités sur le dioxyde de manganèse

II.1. Oxydes de manganèse

Le manganèse est un élément chimique réactif, à l'état ionique, il est présent majoritairement sous forme Mn^{2+} très mobile, il existe de nombreux degrés d'oxydation (II, III, IV, V, VI et VII). La teneur moyenne de l'écorce terrestre en manganèse est de 0,12% (en masse) [36]. Dans les minerais, il est souvent associé au fer. Ces deux éléments ayant une structure électronique très proche dans les géomatériaux (essentiellement divalent et trivalent), ils ont des propriétés chimiques similaires.

Les minerais dits métallurgiques, de teneurs dépassant les 35% de Mn, sont destinés à la fabrication d'alliages. Les minerais de manganèse sont directement utilisés en sidérurgie pour l'élaboration de produits réfractaires [37]. Le manganèse est tiré des oxydes naturels, métal très employé de nos jours, il est le 4^{ème} métal le plus utilisé dans le monde après le cuivre mais avant le Zinc. Il intervient dans le principal secteur d'activité dans le monde qui est la sidérurgie (90%), puis en chimie (10%). Le manganèse est également utilisé dans la métallurgie non ferreuse, pour les piles, les catalyseurs, dans les céramiques et dans la pharmacie [37]. Dans le domaine des piles on utilise le dioxyde de manganèse [36].

Les oxydes de manganèse, composés stables, sont des minéraux noirs assez communs sur terre. Le manganèse se présente sous différents minerais : sous forme d'oxyde ou hydroxyde (Pyrolusite MnO_2 , hausmannite Mn_3O_4 , manganite $MnOOH$, ...etc.), sous forme de carbonate (rhodocrosite $MnCO_3$) ou encore de silicate (rhodonite $MnSiO_3$, braunite Mn_7SiO_{12}). Tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique. Il existe des oxydes de manganèse de composition simple contenant exclusivement de l'oxygène et du manganèse, et d'autres peuvent contenir différents cations étrangers (Ba, Ca, Co, K, Pb, Na, Mg, Zn, Al, Li) ainsi que des molécules d'eau dans le cas de structure à large tunnel ou en couche [36].

II.2. Familles des oxydes de manganèse

Il existe de nombreuses variétés minéralogiques d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse, une trentaine environ a été identifiée par les minéralogistes et les chimistes. Ces divers minéraux se différencient d'une part par leur composition chimique et d'autre part par leur structure cristalline. La couleur n'est pas un critère de choix pour les distinguer les uns des autres, car

ils possèdent tous une couleur sombre : gris, noir ou brun. Seules la manganosite MnO (verte), la pyrochroïte $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (couleur variable, vert, bleu, brun) et, entre autres, la rhodocrosite, la rhodonite et la sérandite (roses) (en général des composés du $\text{Mn}(\text{II})$) ne sont pas des minéraux noirs et opaques. Le $\text{Mn}(\text{V})$ colore fortement certains minéraux en bleu comme l'apatite [38, 39]. La difficulté de distinguer les différentes variétés allotropiques de MnO_2 est due aux possibilités d'intercroissance entre structures voisines, à la faible cristallinité des minéraux et aux compositions chimiques souvent variables. Une caractérisation minutieuse de ces oxydes est donc primordiale afin de distinguer ces phases les unes des autres et de les identifier [37-40].

La famille des oxydes de manganèse se divise en trois groupes : les structures compactes, les structures "tunnel" (tectomanganates) et les structures lamellaires (phyllomanganates).

II.2.1. Structure compact

Parmi les oxydes ayant cette structure on distingue l'akhtenskite MnO_2 , la hausmannite Mn_3O_4 et la bixbyite Mn_2O_3 ou $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$ [40] illustrée sur la Figure II.1. Dans cette dernière, deux types d'octaèdres de Mn^{3+} (distingués par la distance $\text{Mn}-\text{O}$) sont reliés par les sommets, pour former une structure complexe. L'oxyde pur Mn_2O_3 est une phase synthétique pouvant être obtenue par traitement thermique du manganite et de la pyrolusite. À noter que le degré d'oxydation du Mn est III et celui de Fe est III. Le système cristallin de cet oxyde est orthorhombique ou cubique.

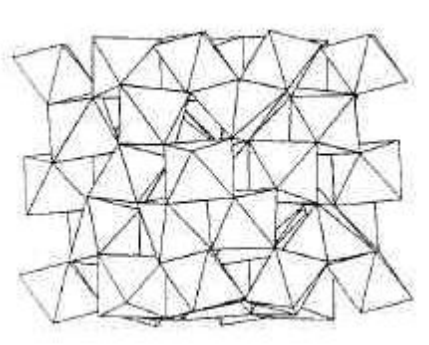


Figure II.1 : Structure de la bixbyite [41]

II.2.2. Structure de type "tunnel" ou les tectomanganates

Les tectomanganates sont aussi appelés structure "tunnel" car les octaèdres de manganèse qui les composent forment des cavités "tunnel". Ces oxydes se différencient par les dimensions de leurs cavités "tunnel" [40]. Par exemple, dans le cas de la pyrolusite $\beta\text{-MnO}_2$, les octaèdres

sont reliés par les arêtes pour former des chaînes qui sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (1x1) (Figure II.2 (a)).

- La ramsdellite-MnO₂ quant à elle est un composé polymorphe de la pyrolusite, cet oxyde possède des tunnels de section (1x2) et une symétrie orthorhombique. Seules la ramsdellite et la pyrolusite sont des composés stœchiométriques, dits simples.
- La nsutite-MnO₂ est également un polymorphe constitué d'une intercroissance de pyrolusite et de ramsdellite. Les segments sont alternés selon une certaine périodicité.

Ces deux minéraux sont considérés comme rares mais peuvent se trouver en mélange avec la pyrolusite ou d'autres oxydes [40].

- Dans la structure de la hollandite (A₁₋₂Mn₈O₁₆, xH₂O (avec A = Ba) ou α-MnO₂), les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes doubles ou triples parallèles [37]. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (2x2) comme illustré sur la Figure II.2 (b). Le degré d'oxydation du Mn : IV, substitué par III et II pour compenser les charges dues aux cations et parfois substitué par d'autres cations de type Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, etc. [40].
- Des tunnels plus larges constituent d'autres oxydes de manganèse comme la todorokite ((Ca, Na, K) (Mn³⁺, Mn⁴⁺)₆O₁₂, x H₂O) qui possède des tunnels de section (3x3) (Figure II.2 (c)). Les tunnels peuvent se remplir de cations de type Ca, K ou Na et de molécules d'eau [40].

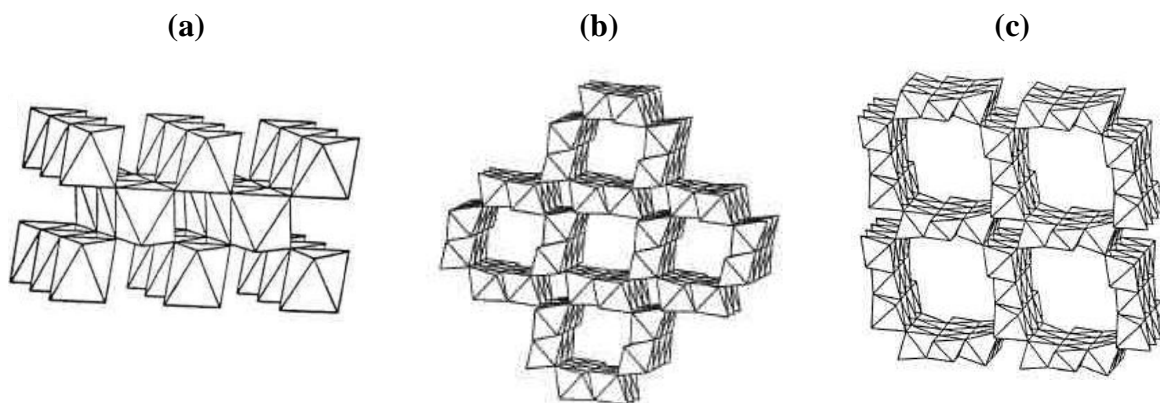


Figure II.2 : Structures de la pyrolusite (1x1) (a), de la hollandite (2x2) (b) et la todorokite (3x3) (c) [40].

II.2.3. Les phyllomanganates

Les phyllomanganates sont des oxydes mixtes également nommés δ - MnO_2 et sont constitués d'une alternance de couches d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$ bien structurées et de couches de nature variable selon le minéral mais plutôt désordonnées (Figure II.3). Les différences de formule chimique proviennent de la nature du cation intercouche, du nombre de molécules d'eau, du taux de lacunes de Mn intracouche et de la valence du Mn. Composés non stoechiométriques, ils sont de composition très variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (IV, III, II) et souvent en mélange [37,40].

Le groupe birnessite (δ - MnO_2) représente la majeure partie des phyllomanganates et apparaît dans une large variété d'environnement géologique. Les birnessites (monoclinique) sont souvent faiblement cristallines ou possèdent des cristaux de très petite taille, ce qui rend leur détermination difficile. Leur composition chimique peut être très variable. Les couches d'octaèdres de Mn alternent avec des couches désordonnées contenant des cations de type Ca, K, Na, Mg, Co, etc. et des molécules d'eau (Figure II.3). Les paramètres de maille dépendent du type de cation présent dans les couches désordonnées. Un certain nombre de ces phyllo manganates est obtenu de manière synthétique et n'existe pas à l'état naturel. On peut citer, entre autres, différents types de birnessite : la buserite, dite birnessite au Na ou encore le manganate à 10Å et des phases telles que ε - MnO_2 ou λ - MnO_2 .

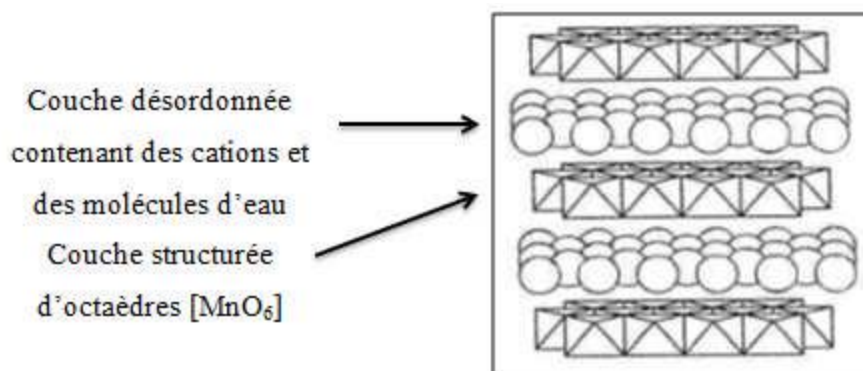


Figure II.3 : Structure de la birnessite en couches [37].

II.3. Propriétés du dioxyde de manganèse

II.3.1. Propriétés physiques

- Le dioxyde de manganèse, de masse molaire $86,94 \text{ g.mol}^{-1}$, existe sous au moins 6 variétés allotropiques distinctes, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents ;

- La variété la plus courante (β), présente dans la pyrolusite naturelle, se caractérise par un haut degré de cristallinité (structure tétragonale), la composition la plus proche de la constitution stœchiométrique et une faible réactivité. Sa coloration est gris acier pour les produits massifs, noir pour les poudres. Sa densité est de 5,026 ;
- Les dioxydes de manganèse sont des semi-conducteurs, l'augmentation de la température fait croître la conductivité électrique ;
- Les dioxydes de manganèse sont des éléments paramagnétique à cause de l'existence de trois électrons célibataires sur la sous couche 3d de l'ion Mn^{4+} [42].

II.3.2. Propriétés chimiques

- Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique ;
- Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore ;
- Le dioxyde de manganèse se décompose vers 535 °C avec dégagement d'oxygène et formation de sesquioxyde de manganèse (Mn_2O_3) ;
- C'est un composé très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant ;
- Il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures, etc. Il joue également un rôle d'oxydant vis-vis de certains acides ;
- Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide peroxosulfuriques peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse [42].

II.3.3. Propriétés électrochimiques

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines, en présence du carbone (graphite naturel ou noir d'acétylène) qui augmente la conductivité électrique [43].

II.3.4. Propriétés d'échange d'ions

D'après la littérature, il a été confirmé que les potentiels d'électrodes de MnO_2 sont reliés à leur propriété d'échange d'ion où les surfaces des particules de MnO_2 peuvent être hydroxylées par hydratation des sites en surface [40].

La présence de groupes hydroxyle sur la surface des particules de MnO_2 favorise la réaction d'échange d'ion, un cation est alors adsorbé et un ion hydrogéné est libéré ; un équilibre de réaction d'échange d'ion s'établit entre le groupement-OH et les ions en solution ; ce

mécanisme d'échange propose ne considéré que l'échange superficiel. La quantité des groupements -OH de surface pourrait influence les propriétés semi-conductrice des électrodes de MnO₂ et donc leurs performance électrochimique plus la surface spécifique des particules MnO₂ est élevée, plus des groupements -OH peuvent être introduit ; c'est peut être une des raisons pour lesquelles les performances de décharge de MnO₂ de taille nanométrique sont améliorées par rapport à celles de MnO₂ de taille normale avec les mémés formes cristallines [40].

II.3.5. Propriétés d'adsorption

Le dioxyde de manganèse possédé une grande capacité d'adsorption des ions métallique et attire ainsi l'intérêt scientifique. Cette propriété est un phénomène important car très présent dans l'environnement. Il se traduit par l'enrichissement en métaux lourds des sédiments riche en manganèse. La birnessite présente une plus grande capacité d'adsorption des métaux lourds (Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺) que d'autres composés du manganèse en raison de leur structure en feuillet (présence de lacunes et de cations hétérovalents de Mn^{IV}, Mn^{III}, Mn^{II}), de leur nature microporeuse et /ou d'une irrégularité de l'empilement de ces feuillets. Le dioxyde de manganèse peut également agir comme adsorbant et oxydant pour de nombreuses espèces organique naturelle ou synthétique. L'adsorption des espèces organique est l'étape initiale conduisant à la réduction des oxydes de manganèse en ions manganoux. Ces transferts d'électrons s'accompagnent de la formation de composés organique carbonylés de faible poids moléculaire tels que l'acide pyruvique (CH₃-CO-COOH), l'acide formique (HCOOH), etc. L'oxyde des matières organique par MnO₂ jouerait un rôle important dans les processus de dégradation des composés organiques [40].

II.3.6. Propriétés catalytique

Le dioxyde de manganèse est souvent utilise comme catalyseur d'oxydation .de nombreuse études ont montré une bonne activité catalytique pour l'oxydation des polluants organiques contenus dans les sols et dans l'environnement aquatique [40]. MnO₂ est aussi utilisé pour la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, la production de chlore par décomposition de l'acide chlorhydrique et comme matériau la filtration catalytique pour l'élimination de fer et du manganèse dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine. Le procédé d'élimination catalytique du fer repose sur un phénomène d'adsorption et d'oxydation des formes dissoutes du Fe²⁺ à la surface du matériau spécifique de filtration. Ce matériau catalytique joue à la fois le rôle d'adsorbant et d'échangeur d'électrons. Les ions manganoux,

présent dans les eaux souterraines, sont oxyde en oxyde de manganèse retenus dans le filtre. Compte tenu du pouvoir oxydant des oxydes de manganèse, les ions iodures sont susceptibles d'être oxyde en iode actif. Les oxydes de manganèse joueraient en effet le rôle de catalyseur en polarisant la molécule d'iode ce qui augmente la réactivité des molécules vis-à-vis des composés organiques. Des réactions d'oxydation peuvent également se produire avec les matières organiques naturelles [40].

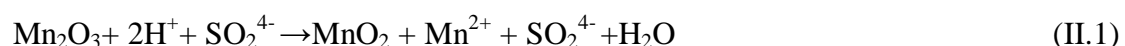
II.4. Différentes sources de dioxyde de manganèse

II.4.1. Minerais naturels (NMD)

Les gisements de manganèse sont relativement importants, les principaux minerais caractérisés par une teneur en MnO_2 élevée existent en Ghana, au Caucase (ex-URSS), en Grèce (mine de Skalistiri), au Maroc (gisement d'Imini et Bourafa), au Mexique (PiedraNegra) et au Gabon (Moanda jusqu'à 80% de γ - MnO_2 [41]).

II.4.2. Dioxyde de manganèse activé (AMD)

Si la teneur en Mn^{4+} du minerai est insuffisante, le composé subit une réduction par traitement chimique entre 600°C et 800°C en présence ou non d'agent réducteur. Les oxydes obtenus Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , sont ensuite solubilisés dans l'acide sulfurique ou perchlorique chaud, la dismutation de solutions aqueuses obtenues entraîne la formation d'un dioxyde électrochimiquement actif et d'un sel manganéux en solution dans l'acide utilisé, cette réaction peut s'écrire [41]:



II.4.3. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD)

Un très grand nombre d'auteurs a synthétisé des oxydes de manganèse par différentes réactions chimiques, les procédés les plus adoptés sont [41] :

a) Dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4

La dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , dont le principe est utilisé pour l'activation des minerais naturels, est également une méthode de synthèse chimique ; Giovanelli *et al.* [41], ont synthétisé des oxydes par dismutation de solution de Mn^{3+} dans un excès d'acide nitrique [41].

b) Oxydation thermique du nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_2$

La synthèse d'un oxyde stoechiométrique par oxydation du nitrate de manganèse est connue depuis fort longtemps. La méthode générale consiste à chauffer du $Mn(NO_3)_2$ dans un four à $180^\circ C$ pendant 48 heures [63]. Du γ - MnO_2 a été synthétisé par décomposition $Mn(NO_3)_2$ dans un courant d'air à une température située entre $150^\circ C$ et $300^\circ C$. Le MnO_2 dopé par des cations tels que Li^+ , Cr^{3+} , V^{5+} , etc. peut être obtenu par la décomposition thermique des nitrates de : Li, Cr, V, Mo [41].

c) Oxydation de l'hydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2$

Plusieurs chercheurs ont synthétisé du MnO_2 par l'oxydation du $Mn(OH)_2$ dans l'air en l'absence de Cl_2 ou l'oxygène gazeux. La méthode adoptée est un bullage du gaz oxydant à travers l'hydroxyde en suspension aqueuse. Le bilan suivant correspond à l'oxydation de l'hydroxyde manganéux par l'oxygène en milieu basique [41].



En 1987, Charton a également utilisé l'oxydation de l'hydroxyde par l'eau oxygénée, réaction peut s'écrire [40]:

**d) Oxydation des sels manganéux**

L'oxydation des sels manganéux en solution aqueuse par divers agents oxydants a été utilisée par de nombreux auteurs pour synthétiser différents dioxydes. Elle est généralement réalisée en milieu acide avec pour agents oxydants des chlorates, des borates, des sulfates. Un procédé de synthèse chimique est basé sur la décomposition thermique du carbonate de manganèse $MnCO_3$. La réaction est réalisée à l'air à des températures voisines de $300^\circ C$ [41].

e) Réduction des permanganates

Un grand nombre de réduction agit sur les permanganates pour former des dioxydes. Des sels manganéux, le peroxyde d'hydrogène et le HCl sont utilisés comme agents réducteurs. Le MnO_2 actif peut aussi être synthétisé par réduction de manganates de potassium avec le tétrahydroborates de sodium ($NaBH_4$) en milieu alcalin. Sachant que chaque méthode de synthèse conduit à un dioxyde de manganèse « légèrement différent ». Un très grand nombre de CMD est donc disponible, leurs caractéristiques tant structurales que physico-chimiques sont différentes, rendant leur classification très ardue [44].

II.4.4. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD)

La méthode de synthèse électrochimique a fait l'objet de plusieurs travaux. Le MnO_2 peut être obtenu par une oxydation anodique des sels de manganèse en milieu acide (H_2SO_4 , HCl et HNO_3). Les sulfates de manganèse $MnSO_4$ sont d'abord préparés à partir d'un minerai de $MnCO_3$. Le minerai subit une opération de broyage et de séchage. Par la suite, le contenu est dissous dans l'acide sulfurique selon la réaction suivante [44]:



Les conditions de dissolution sont :

a) Concentration d'électrolyte

- Acide sulfurique : $100-150 \text{ g.L}^{-1}$;
- $MnSO_4$: $0,1 - 1,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Une augmentation de la concentration de l'acide (sulfurique, nitrique et perchlorique) utilisé entraîne une augmentation de la teneur en Mn^{3+} du dioxyde de manganèse.

b) Température de l'électrolyte

La température est comprise entre 80°C et 98°C . Ce facteur influe sur les propriétés du dépôt anodique, une diminution de la température conduit à un dioxyde de teneur en eau plus élevée et a un écart à la stœchiométrie plus important [41].

c) Le pH de l'électrolyte

- Ajusté entre 4 et 6 à l'aide d'un agent de neutralisation $Ca(OH)_2$ ou $CaCO_3$;
- Les ions se précipitent sous forme de $Fe(OH)_3$;
- Les autres impuretés telle que (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) sont aussi précipités avec $Fe(OH)_3$ et SiO_2 [41].

d) Nature de l'électrode

Les anodes utilisées sont, le graphite, le titane, l'or, le platine et le plomb et ses alliages. Le choix de la nature de l'anode est une affaire de compromis, il faut en effet concilier des impératifs de résistances des matériaux aux chocs reçus lors du retrait du dépôt, de résistance à la corrosion et à la passivation. Cette anode doit également permettre une bonne adhésion du dépôt, assurer un bon contact électrique et être réutilisable plusieurs fois sans pollution du dioxyde [41].

e) Densité de courant anodique

Elle est de l'ordre de 0,7 à 1,2 A.dm⁻², ce paramètre est d'une grande importance car il conditionne en partie la durée de vie de l'anode et influence très fortement sur les propriétés électrochimiques des dépôts obtenus. L'écart à la stœchiométrie est plus important lorsque la densité de courant utilisée plus élevés [41].

➤ Réaction anodique**➤ Réaction cathodique**

Donc, la réaction globale de formation de MnO₂ s'écrit :

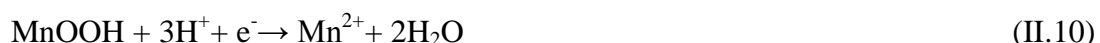


En fait, la réaction anodique est bien plus complexe que celle énoncée ci-dessus, des études ont montré que la réaction d'oxydation conduit seulement à Mn³⁺ et c'est la dismutation de cet ion qui conduit à la précipitation de MnO₂ selon [41] :



Ce mécanisme réactionnel est corroboré par Paul et Cartwright [40], ceci peut contribuer à expliquer l'existence des ions Mn³⁺, déterminés par analyse chimique dans les variétés réputées des valences IV. L'écriture MnO₂, désignant évidemment le produit finale contenant des ions Mn³⁺, des hydroxydes et des molécules d'eau. Le MnO₂ obtenu par voie électrochimique (EMD) possède une haute activité chimique et électrochimique, il reste le plus important et le plus utilisé dans l'industrie des piles [40].

La réaction de la réduction du dépôt de MnO₂ dans l'électrolyte est selon le mécanisme suivant [40]:



Donc, la réaction globale de réduction de MnO₂ s'écrit :



II.5. Domaine d'application

Le MnO_2 attire de plus en plus l'intérêt scientifique comme matériau peu coûteux et non toxique pour des applications potentielles dans la dépollution, les systèmes de stockage de l'énergie et comme capteur pH [41].

II.5.1. Systèmes de stockage d'énergie

L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles. Le dioxyde de manganèse (Li-MnO_2) est utilisé dans les piles primaires au lithium commerciales. Leur tension délivrée varie de 1,5 à 3,7 V soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines. Elles sont de consommation courante, utilisées dans les appareils électroniques, les appareils photos, etc. Les applications des batteries secondaires au lithium concernent le marché des portables électroniques de grande consommation à savoir le téléphone, l'ordinateur, etc. Les recherches actuelles évoluent des matériaux micrométriques classiques vers les nanomatériaux. En effet, la texture et la taille des particules nanométriques jouent un rôle important dans l'amélioration des performances électrochimiques. Néanmoins, la maîtrise des propriétés de telles électrodes est délicate à atteindre en raison des difficultés à contrôler la nature et la texture du matériau [41].

II.5.2. Capteurs pH

La mesure du pH joue un rôle très important dans les laboratoires, l'industrie et en médecine. Des efforts continus traitant de l'élaboration de capteurs pH sont principalement destinés à l'élaboration des capteurs plus petits, moins coûteux et moins fragiles pour fournir des réponses stables. Il est aussi important de proposer des méthodes de synthèse rapides et reproductibles de ces capteurs ainsi que d'élargir leur domaine de stabilité en fonction du pH et de la température [41].

II.5.3. Dépollution

Il a été reporté que le dioxyde de manganèse synthétisé par différents procédés peut être utilisé comme un matériau catalytique pour la dépollution des [41] :

- **Métaux lourds** : traitement des eaux chargées en métaux lourds et déchets radioactifs ($\delta\text{-MnO}_2$ hydrothermal).

- **Effluents organiques** : tels que l'oxydation des glucides (MnO_2 électrolytique), l'oxydation du phénol (nano fils de $\beta\text{-MnO}_2$ hydrothermal), dégradation des colorant sphénoliques (phénothiazines) contenus dans les eaux résiduaires ($\delta\text{-MnO}_2$ électrochimique et hydrothermal) [41].

Le dioxyde de manganèse est également utilisé pour la décomposition de H_2O_2 (nanotiges de $\beta\text{-MnO}_2$ produites par décomposition thermique), ou encore la réduction de l'oxygène (MnO_2 chimique) et comme filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques (CO , NO_2 , ozone) (poudre MnO_2 chimique et film MnO_2 électrochimique) [41].

Chapitre III

Chapitre III

Les plans d'expériences

III.1. Définition

Un plan d'expérience est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimiser [45]. L'élaboration d'un plan d'expérience commence par l'extraction d'un nombre suffisant de combinaisons à partir du domaine d'étude, pour estimer avec une incertitude, à la fois minimale mais aussi homogène, les coefficients du modèle polynomiale en respectant les contraintes qui peuvent être liées à l'étude quel soit technique ou bien économique [46].

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. L'utilisation des plans d'expériences dans des systèmes simples ou complexes ayant des fonctions d'étude de type:

$$y = f(x_i) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

y : Réponse du système

x_i : Facteurs ou variables codées d'entrée du système qui peuvent être continus ou discrètes, qualitatifs ou quantitatifs.

Les plans d'expériences permettent d'éclairer et de comprendre le fonctionnement des systèmes en les simulant à une « boîte noire ».

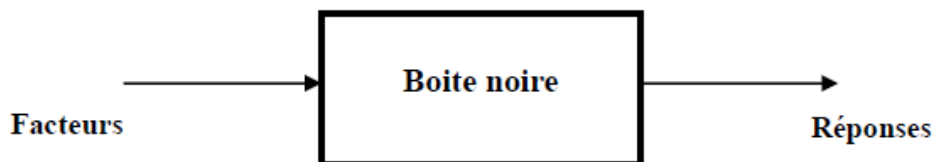


Figure III.1: Schéma de principe des plans d'expériences [47,48].

Le principe de la boîte noire représentée sur la Figure III.1 consiste à imposer aux facteurs d'entrée des variations particulières, à mesurer les variations induites des réponses et à en

déduire les relations entre facteurs et la réponse sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié [47,49]. Par conséquent, des plans d'expériences ont pour intérêt :

- L'étude de l'influence des « k » paramètres ou facteurs d'un système sur les réponses (grandeur ou qualité).
- A l'aide d'un plan factoriel complet, on réalisera : 4, 8, 16, 32, etc. expériences pour 2, 3, 4, 5, etc. facteurs influents respectivement, c'est à dire 2^k expériences [50].

III.2. Formules de codage

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites.

La formule permettant le passage de la variable réelle à la variable codée est [49] :

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

Où:

$$Z_j^0 = \frac{Z_{j\max} + Z_{j\min}}{2} \quad (\text{III. 3})$$

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

En statistique une « variable centrée réduite » est une variable de moyenne nulle et de variance unité. La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ». Pour éviter toute confusion, précisons en le sens : soit Z une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes Z_{\min} et Z_{\max} , on fera

correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites -1 et +1 respectivement (Figure III.2) [50].

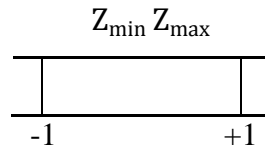


Figure III.2 : Variables centrées réduites [51]

III.3. Modélisation par les plans d'expérience

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs [52,53].

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

$$y = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) + \varepsilon \tag{III.5}$$

\downarrow
 Réponse
Expérimentale

$\underbrace{\hspace{2cm}}$
 Facteurs
Contrôlés

\downarrow
 Erreur
Expérimentale

Où f est une fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs contrôlés (Z_1, Z_2, \dots, Z_k) .

Cette fonction inaccessible par l'expérience, ne peut être qu'estimée par, lissage à l'aide de polynômes. L'idée de base sur laquelle est basé ce choix est qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme. L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience, s'écrit sous la forme suivante [48,54]:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{u=1, u \neq j}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \dots \dots \tag{III.6}$$

Où x_j sont les coordonnées des facteurs Z_j exprimées en variables centrées réduites, $(j = 1, 2, \dots, k)$. \hat{y} est l'estimée (valeur prédite par le modèle) de y (valeur expérimentale). Chaque valeur expérimentale y_i est sujette aux erreurs aléatoires ε_i à distribution normale telle que [55] :

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \tag{III.7}$$

Les coefficients de l'équation de régression représentent :

b_0 : Le terme constant de l'équation de régression ;

b_j : Les effets linéaires ;

b_{ij} : Les effets d'interactions ;

b_{jj} : Les effets quadratiques.

Les coefficients de l'équation sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

$$\varphi = \sum_{j=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \quad (\text{III. 8})$$

Où N est l'étendue de l'échantillon pris sur l'ensemble des valeurs des paramètres à analyser. Une condition nécessaire pour que $\varphi(b_0, b_1, b_2 \dots)$ soit minimale est que les égalités suivantes soient vérifiées :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial b_0} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial b_1} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial b_2} = 0, \quad \dots \quad (\text{III. 9})$$

d'où :

$$\sum_{j=1}^k 2[y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_0} = 0 \quad (\text{III. 10})$$

$$\sum_{j=1}^k 2[y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_1} = 0 \quad (\text{III. 11})$$

Ce système contient autant d'équations que de coefficients inconnus b_0, b_1, b_2, \dots de l'équation de régression (équation (III.6)).

III.3.1.Plans factoriels complets à deux niveaux

Ce sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Ils sont notés 2^k où le 2 correspond aux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et k est le nombre de facteurs étudiés. Pour un plan factoriel complet à k

facteurs, il va donc falloir mener 2^k expériences. Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental.

Soit par exemple deux plans factoriels complets à 2 et 3 facteurs notés 2^2 et 2^3 respectivement. Les points expérimentaux seront situés aux sommets du domaine d'étude (Figure III.3).

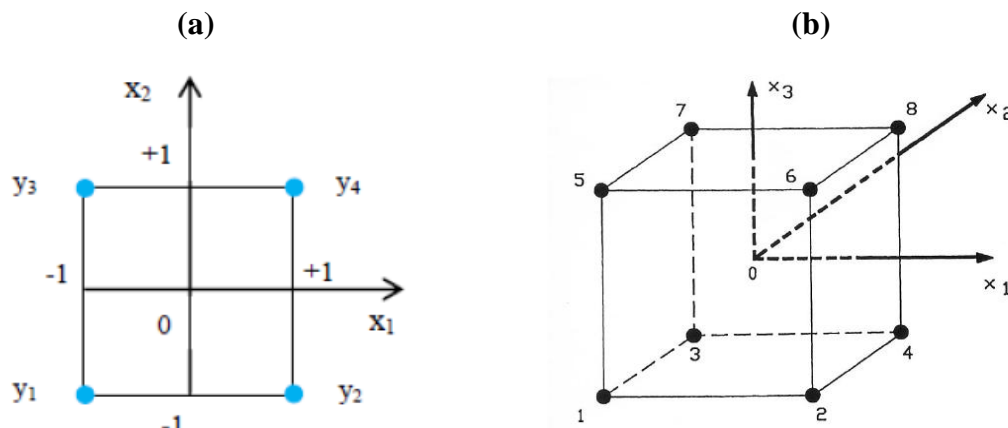


Figure III.3 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^2 (a) et 2^3 (b) [56]

III.3.1.1. Calcul des coefficients du modèle

Dans le cas des plans factoriels à deux niveaux, les coefficients du modèle de premier degré peuvent être fournis par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés. Le vecteur solution B se calcule facilement comme suit :

$$B = [X^T X]^{-1} \cdot [X^T] \cdot Y \quad (\text{III.12})$$

$[X^T X]^{-1}$ est la matrice inverse de la matrice $[X^T X]$;

$[X]$ est la matrice des variables indépendantes, $[X^T]$ est la matrice transposée et Y est le vecteur des observations.

III.3.1.2. Analyse statistique

III.3.1.2.1. Vérification de la signification des coefficients

a) Cas où chaque essai est répété m fois

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles [48,56-62] :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{III.13})$$

Avec le m le nombre de répétition pour chaque essai et N le nombre d'expériences.

Puis les variances de sondage :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{III. 14})$$

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{III. 15})$$

Pour $f = N(m-1)$ degrés de liberté.

b) Cas où l'essai au centre est répété n_0 fois

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad i = 1, 2, \dots, n_0 \quad (\text{III. 16})$$

Avec $f = n_0 - 1$ degrés de liberté et \bar{y}_0 la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad i = 1, 2, \dots, n_0 \quad (\text{III. 17})$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad (\text{III. 18})$$

Où t_j suit une loi normale, b_j le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression et S_{b_j} est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle de premier degré par :

- Cas où l'essai est répété m fois :

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{m N}} \quad (\text{III. 19})$$

- Cas où l'essai au centre est répété n_0 fois :

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}} \quad (\text{III. 20})$$

Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. On testera donc l'hypothèse :

$$H_0 = \langle b_j = 0 \rangle.$$

Contre l'hypothèse $H_1 = \langle b_j \neq 0 \rangle$.

On utilise la table de Student pour déterminer la valeur de $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification choisi et le nombre de degrés de liberté f . En utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral, la règle du test est alors suivante :

- 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 donc la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

III.3.1.2.2. Validation du modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais : le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs [48,50,54,55].

a) Recherche de biais du modèle

Le teste de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle.

$$S_{\text{rés}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l} \quad (\text{III. 21})$$

à $(N - l)$ degré de liberté (l étant le nombre de coefficients significatifs) à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 .

Si $F = \frac{S_{\text{rés}}^2}{S_{\text{rep}}^2} < F_{0,95}(N - l, n_0 - 1)$, alors la variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y non expliquée par le modèle est aléatoire.

b) Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons effectuer le test de signification de la régression. La part des variations de y expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires.

Pour répondre à cette question, il suffit de calculer le rapport suivant :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - l)} \quad (\text{III. 22})$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{III. 23})$$

Si F est supérieur à la valeur tabulée du test Fisher $F_\alpha(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α et les nombre de degrés de liberté $f_1 = l - 1$ et $f_2 = N - l$, dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

III.3.1.2.3. Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par :

$$R^2 = \frac{\text{Variation due à la régression}}{\text{Variation totale}}$$

Soit :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{III. 24})$$

Lorsque l'échantillon est l'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon $f = N - l$ est plus petit [48,63]. La formule de correction est :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l - 1}{N - l} \quad (\text{III. 25})$$

Où \bar{R}^2 est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple. Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est meilleur.

III.3.1.2.4. Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée (y_i) et la réponse calculée (\hat{y}_i)

$$e_i = (y_i - \hat{y}_i) \quad (\text{III. 26})$$

L'analyse des résidus consiste à comparer ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [56,57,64].

Chapitre IV

Chapitre IV

Techniques et conditions expérimentales

IV.1. Techniques électrochimiques

IV.1.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie est une méthode potentiodynamique ou potentiocinétique dont le principe consiste à tracer des courbes courant-potentiel avec variation continue du potentiel d'électrode selon une vitesse de balayage en potentiel constant et un domaine de potentiel à explorer programmé, allant d'une valeur de départ à une valeur finale de potentiel. On peut distinguer trois modes opératoires suivant le programme de variation imposé au potentiel [65,66]:

- La voltampérométrie linéaire qui correspond à un balayage « aller » ;
- La voltampérométrie triangulaire simple qui correspond à un balayage « aller » suivi d'un balayage « retour » ;
- La voltampérométrie triangulaire cyclique qui correspond à plusieurs balayages « aller » et « retour ».

La Figure IV.1 représente l'évolution du potentiel d'électrode qui suit un potentiel modifié linéairement avec le temps.

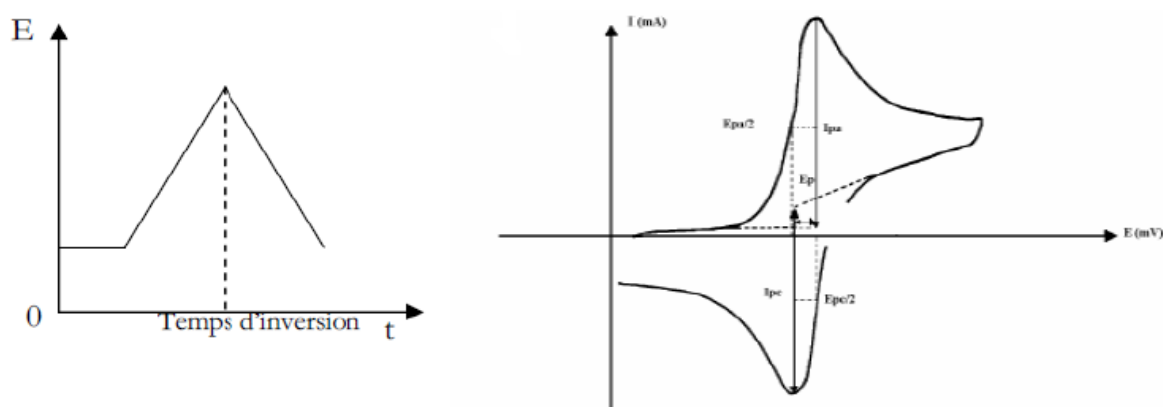


Figure IV.1 : Allure générale de la courbe voltampérométrique [67,68]

L'intérêt de cette technique repose sur le fait qu'elle fournit rapidement des informations sur la thermodynamique des processus redox, la cinétique de réaction hétérogènes de transfert

d'électrons et les réactions chimiques coupées. Dans une étude l'évaluation du potentiel redox des espèces électroactives et de l'effet du milieu sur les processus redox ayant lieu dans un système spécifique [5,66,69].

IV.1.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel adéquat et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps pour un potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Cette technique a été employée pour l'oxydation des ions Mn(II) pour la synthèse électrochimique des films de MnO₂ à température ambiante [5,69-71] ainsi que pour l'oxydation des colorants [5]. La courbe densité de courant en fonction du temps résultant de cette oxydation donne des indications sur les mécanismes opérant à l'interface électrode/électrolyte. En effet, une décroissance rapide du courant jusqu'à sa stabilisation peut indiquer la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant (isolant) que la valeur du courant est faible. En revanche, une augmentation de la densité de courant aurait laissé penser que le film électrodéposé est conducteur. La courbe de chronoampérométrie permet également de déterminer la charge utilisée pour former le film. Cette dernière s'obtient par l'intégration de la courbe $I = f(t)$ [40].

IV.2. Méthodes d'analyse

IV.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet ;
- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu ;

- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert [70] :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon l C \quad (\text{IV.1})$$

Avec:

A: Absorbance ;

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée ;

I : Intensité de la lumière transmise ;

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ;

l : Distance traversée par la lumière (cm) ;

C : Concentration des espèces absorbantes ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible permet de suivre la décoloration des solutions et les enregistrés sous forme de spectres. Le spectrophotomètre utilisé est de type EVOLUTION 201, et les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.



Figure IV.2 : Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (EVOLUTION 201)

IV.2.2. Analyse par des Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. Cette technique a été utilisée pour analyser des échantillons de poudres de dioxyde de manganèse. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme). Cette signature unique permet donc une caractérisation et une identification de toutes les phases. Il existe trois grands types d'application [5,65,71] :

- Détermination très précise de structures cristallines à partir des diffractogramme : les positions atomiques à l'intérieur de la maille cristallographique peuvent ainsi être obtenues avec une précision de l'ordre de 10^{-3} nm ;
- Détermination des constituants cristallisés d'un mélange : le diffractogramme d'un mélange est le résultat de la superposition des diffractogramme de chacune des phases en présence, la comparaison avec la base de données permet de mettre en évidence la présence de chacune des constituants du mélange.
- Suivi de l'évolution d'une structure cristalline en fonction de différents types de traitements (thermique, chimique, etc.), lorsque ces traitements influent sur la structure.

Le diffractomètre utilisé est de type PANalytical X'pert Pro MPD avec une radiation au cuivre Cu-K α (Figure IV.3).



Figure IV.3 : Diffraction des Rayons X (PANalytical X'pert Pro MPD)

IV.3. Cellule électrochimique et mode opératoire

IV.3.1. Cellule électrochimique

IV.3.1.1. Electrodes utilisées

Dans ce présent travail nous avons utilisé une cellule à trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode.

- **Electrode de travail (ET) :** L'électrode de travail utilisée pour la synthèse électrochimique de dioxyde de manganèse est une plaque de titane (Ti) de surface ($4,5 \text{ cm}^2$).

- **Électrode de référence** : Nous avons utilisé une électrode de référence (Ref) au sulfate mercurieux, saturé en sulfate de potassium (ESS) de type Radiomètre dont le potentiel est égale à 0,655V/ENH.
- **Contre électrode** : La contre électrode (CE) aussi appelée électrode auxiliaire est une plaque de platine (Pt), son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule

IV.3.1.2. Produits et réactifs utilisés

- $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Chim-Oza) de masse molaire égale à $169,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de degré de pureté de 98%.
- H_2SO_4 (Aldrich) de masse molaire égale à $98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, de degré de pureté égal à 98% et de densité comprise entre 1,80 et 1,84.
- NaOH (Sigma-Aldrich) ; de masse molaire $40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et 98% de degré de pureté.
- Méthylorange (colorant et indicateur coloré) de marque (Riedel-de Haën), de masse molaire $327,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et 100% de degré de pureté.
- MnO_2 (Riedel-de Haën), de masse molaire $86,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et 90-95 % de pureté

IV.3.1.3. Montage électrochimique

Les techniques électrochimiques citées dans ce chapitre (la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie) ont été effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental représenté sur la Figure IV.4 composé d'une cellule électrochimique à trois électrodes (ET, Ref et CE) reliées à un Potentiostat/Galvanostat de marque AutoLab (PGSTAT 302N)

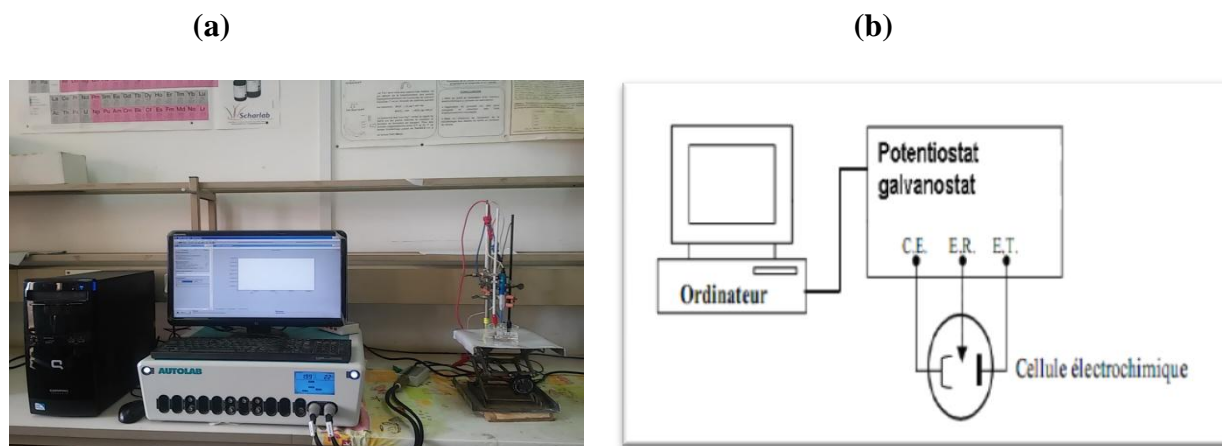


Figure IV.4 : (a) Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques et (b) son schéma

IV.3.2. Mode opératoire

➤ Synthèse de la poudre de MnO_2

La synthèse de poudre de MnO_2 est réalisée par oxydation électrochimique des ions Mn^{2+} contenus dans la solution acide de sulfate de manganèse (II), monohydrate (0,3 M) de pH=1,8 par chronoampérométrie [5,52] dans une cellule à trois électrodes (électrode de travail de titane Ti, une (ESS) comme électrode de référence et une plaque de platine comme contre électrode).

➤ Dégradation du colorant

La dégradation du colorant étudié (Méthylorange) est réalisée par interaction MnO_2 -méthylorange en introduisant, à température ambiante, une poudre de MnO_2 obtenu par voie électrochimique sur une électrode de titane [5]. Les solutions aqueuses aérées de MO sont agitées durant toute l'expérience en utilisant un agitateur (VELP) et le pH des solutions est ajusté par ajout de petites quantités de H_2SO_4 et NaOH . Des prélèvements sont effectués au cours des expériences puis analysés par spectroscopie UV-Visible.

Chapitre V

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1. Synthèse électrochimique des poudres de dioxyde de manganèse

V.1.1. Mécanisme réactionnel de formation de MnO_2 par voltampérométrie cyclique

La Figure V.1 présente le voltampérogramme enregistré sur une électrode de titane dans une solution aqueuse $MnSO_4 \cdot H_2O$ (0,3M) à pH 1,8 et $T = 21 \pm 1$ °C.

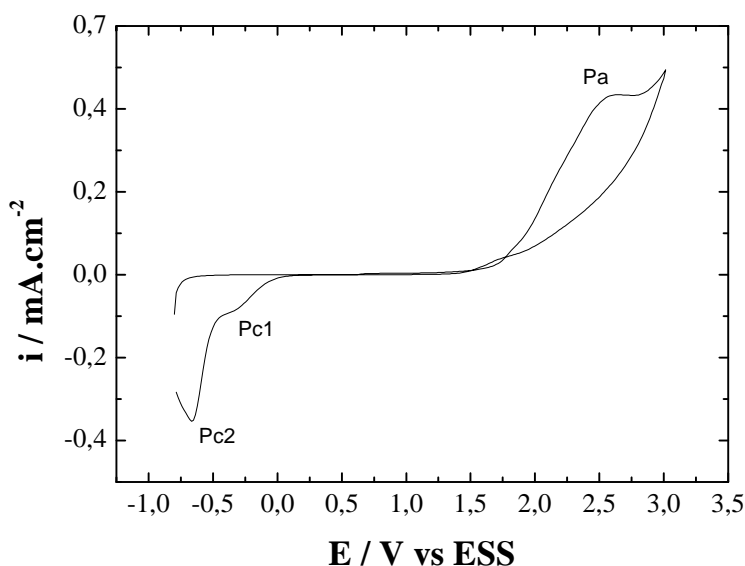
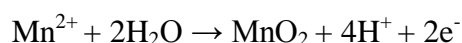


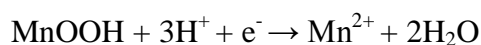
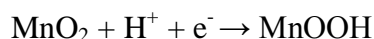
Figure V.1 : Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane en présence de $MnSO_4 \cdot H_2O$ (0,3M), pH 1,8, $V_b = 10$ mV/s et $T = 21$ °C.

La partie anodique du voltampérogramme révèle la présence d'un pic d'oxydation (P_a) à 2,5 V/ESS. Ce pic correspond à la formation de MnO_2 sur l'électrode de titane en milieu acide selon la réaction globale (II.5) développée au Chapitre II :



Dans la partie cathodique du voltampérogramme, deux pics de réduction P_{c1} et P_{c2} sont observés aux potentiels -0,33 et -0,65 V/ESS respectivement. D'après la littérature développée au Chapitre II, le moins cathodique est attribué à la réduction de MnO_2 en

MnOOH selon la réaction (II.9) et le second pic à la réduction de MnOOH en Mn^{2+} selon la réaction (II.10) :



V.1.2. Synthèse des poudres de dioxyde de manganèse

La synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse a été réalisée par électrolyse à potentiel constant de 2 V/ESS pour une durée de dépôt de 3600 s [5,75]. Le chronoampérogramme enregistré est illustré sur la Figure V.1. Après l'électrolyse, l'électrode de travail est recouverte d'un dépôt noir adhérent. Afin, de récupérer une quantité suffisante pour l'analyse DRX ainsi que pour le traitement du colorant étudié, nous avons détaché le dépôt de MnO_2 en grattant la surface de l'électrode de travail et nous avons recommencé l'opération plusieurs fois.

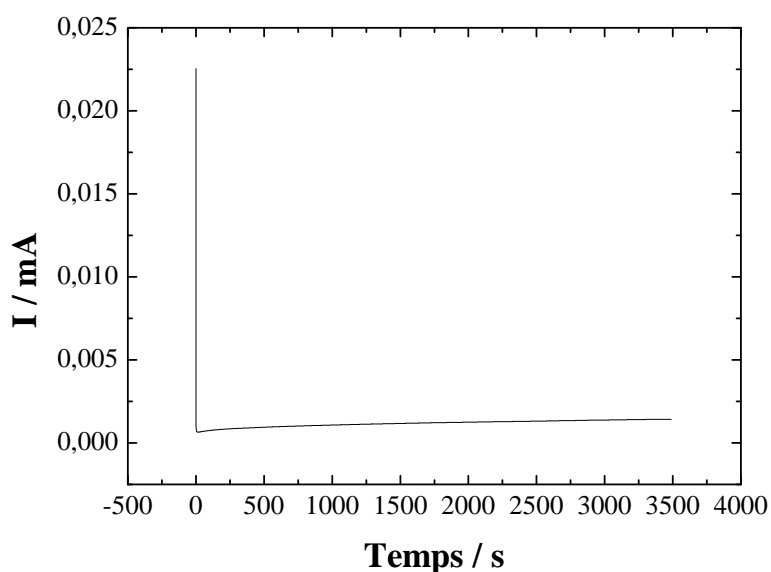


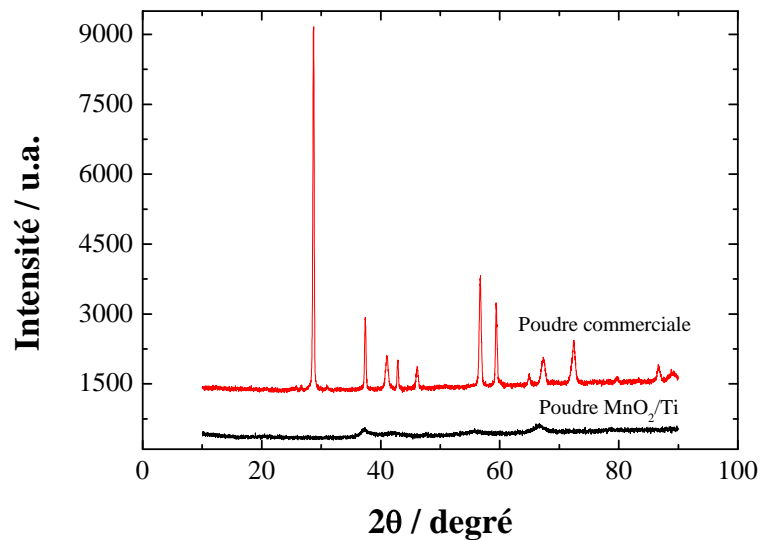
Figure V.2 : Chronoampérogramme correspondant à l'électrodépôt de MnO_2/Ti .

V.1.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Afin de déterminer la variété cristallographique de la poudre de dioxyde de manganèse, une analyse DRX a été réalisée sur deux échantillons de poudre. Le premier, concerne la poudre synthétisée par voie électrochimique sur une électrode de titane et le second est une poudre de MnO_2 commerciale. Les résultats sont représentés sur la Figure V.3. D'après la Figure V.3 (a), la poudre de MnO_2 commerciale présente une bonne cristallinité par rapport à notre

échantillon de poudre. Le pic le plus intense à $28,77^\circ$ révèle la présence de la pyrolusite (β - MnO_2). Les autres pics situés à 2θ : 37, 41, 43, 46, 56,7, 65, 67, 72, 86,8 et 89° indiquent la présence d'un mélange β - MnO_2 et γ - MnO_2 . L'agrandissement du diffractogramme de notre échantillon de poudre MnO_2 électrodéposé sur une électrode de titane est représenté sur la Figure V.3 (b). Cette analyse révèle des pics caractéristiques de γ - MnO_2 . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur le même substrat dans les mêmes conditions [5,40,65].

(a)



(b)

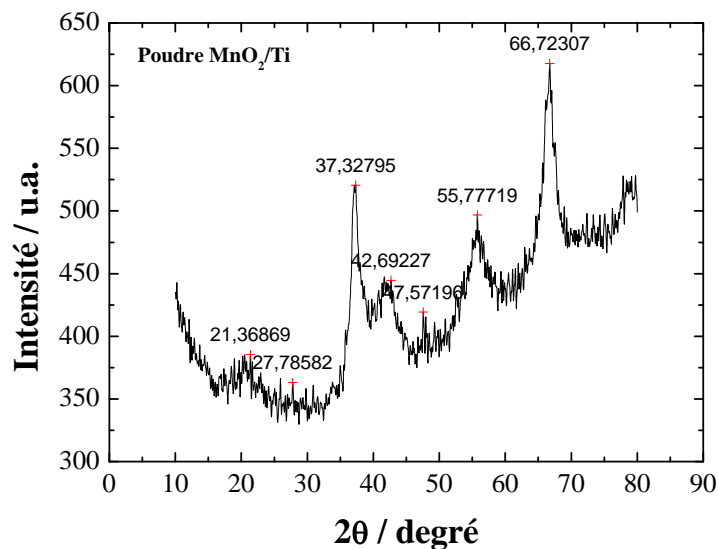


Figure V.3 : Diffractogrammes, (a) : poudre MnO_2 commerciale et poudre MnO_2/Ti .
(b) Agrandissement du diffractogramme relatif à la poudre MnO_2/Ti .

V.2. Cinétique de dégradation du colorant méthylorange par la poudre de MnO_2

La dégradation spontanée des solutions aqueuses du méthylorange (MO) est réalisée à température ambiante et sous agitation. Dans cette étude trois paramètres ont été étudiés afin de modéliser et d'optimiser le rendement de décoloration de ce colorant : la concentration initiale en colorant $[MO]_0$, le pH et la masse de la poudre MnO_2 synthétisé par voie électrochimique sur une électrode de titane.

Il est important de rappeler que le méthylorange est un indicateur coloré dont la couleur dépend du pH de la solution. La Figure V.4 illustre la coloration de ce composé dans la gamme de pH située entre 0,98 et 6,02.



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

Figure V.4 : Image de la solution du MO à pH : 0,98 (a), 2 (b), 3,5 (c), 5 (d), 5,28 (e) (pH naturel) et 6,02 (f).

Cette image montre bien que le méthylorange présente trois couleurs distinctes. Pour une valeur de pH inférieure à 3,5, sa couleur vire au rose-rouge, à pH 3,5 elle est rouge-orangée et vire au jaune-orangé pour des valeurs de pH supérieures à 3,5.

Le taux de décoloration du MO est calculé à partir de les équations (V.1) :

$$\text{Taux de décoloration} = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \quad (\text{V.1})$$

Avec :

A_0 : absorbance initiale à $\lambda_{\max} = 508, 497$ et 465 nm aux valeurs de pH situées dans la gamme $[0,98, 2], [3,5$ et $[5, 6,02]$ respectivement.

A : absorbance à $\lambda_{\max} = 508, 497, 465$ nm à l'instant t (h).

Les spectres d'absorbance et les courbes d'étalonnage du MO sont montrés en Annexe.

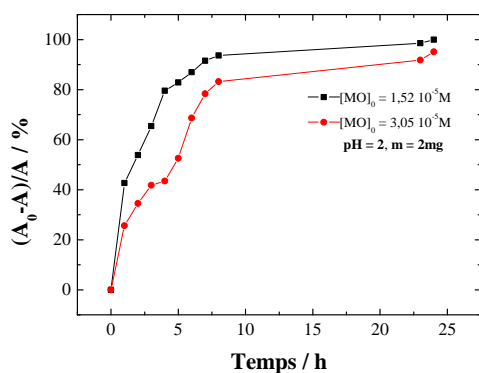
V.2.1. Influence des paramètres opératoires

Afin de mettre en évidence la réactivité des poudres de MnO_2 envers les solutions aqueuses contenant du méthylorange, nous avons suivi l'évolution de la décoloration de ces solutions en fonction du temps en introduisant une poudre de MnO_2 à température ambiante dans une cellule contenant une solution agitée du MO. Cette étude est réalisée en variant le pH de la solution à traiter de 2 à 5, la concentration initiale de la solution du MO de $1,52 \cdot 10^{-5}$ à $3,05 \cdot 10^{-5}$ M et la masse de MnO_2 de 2 à 4 mg). Des prélèvements sont effectués chaque heure durant l'expérience de 24 h puis analysée par spectroscopie UV-Visible.

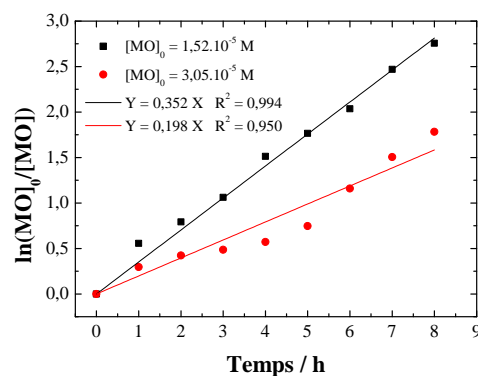
V.2.1.1. Influence de la concentration initiale en méthylorange

L'effet de $[\text{MO}]_0$ en fixant le pH à 2 et la masse de MnO_2 $m = 2$ mg est illustré sur la Figure V.5 Les résultats montrent qu'après 24 h de traitement, le rendement de dégradation de MO diminue de 100 à 95,14 % avec l'augmentation de la concentration (Figure V.5 (a)). L'allure des courbes est similaire à celles obtenues, dans les mêmes conditions, en fixant dans un premier temps le pH à 5 et dans un second temps la masse de MnO_2 à 4 mg (courbes non montrées).

(a)



(b)



(c)



$[\text{MO}]_0 = 1,52 \cdot 10^{-5}$ M



$[\text{MO}]_0 = 3,05 \cdot 10^{-5}$ M

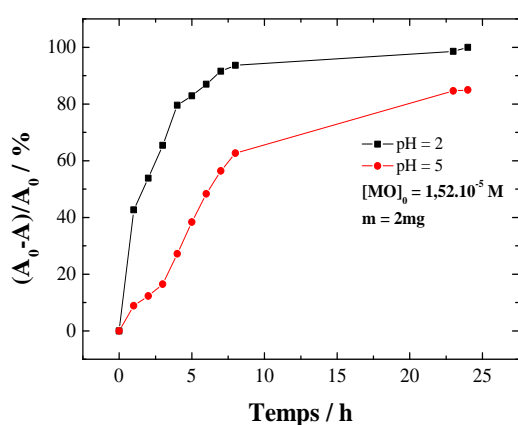
Figure V.5 : (a) Effet de la concentration initiale en MO sur le taux de sa dégradation en fonction du temps, (b) $\ln([\text{MO}]_0/[\text{MO}])$ en fonction du temps : pH = 2, (a) $m_{\text{MnO}_2} = 2$ mg. (c) Images des solutions avant et après traitement

Les courbes de la Figure V.5 (b) obtenues en portant $\ln([MO]_0/[MO])$ en fonction du temps montre une dépendance linéaire. Par conséquent, la cinétique de dégradation du méthylorange est d'ordre 1 et la constante de vitesse apparente (K_{app}), correspondant à la pente de la droite, diminue de 0,352 à 0,198 h^{-1} lorsque la concentration initiale en colorant augmente. La même allure est observée pour un $pH = 5$ et $m = 4$ mg.

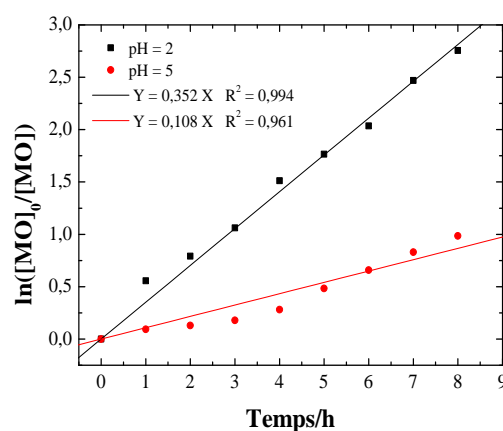
V.2.1.2. Influence de pH

Le pH influence fortement la décoloration du MO. En effet, d'après la Figure V.6 (a), un taux de 100 % est observé à pH 2. Ce taux diminue à 84,93 % lorsque le pH augmente à 5 pour une solution aqueuse de $1,52 \cdot 10^{-5}$ M et une masse du dioxyde de manganèse de 2 mg. L'évolution de $\ln([MO]_0/[MO])$ en fonction du temps est illustrée sur la Figure V.6 (b), nous constatons que la cinétique de dégradation du MO est d'ordre 1 avec une constante de vitesse K_{app} inversement proportionnelle au pH de la solution. K_{app} augmente de 0,108 à 0,352 h^{-1} lorsque le pH passe de 5 à 2. Ce comportement est aussi observé lorsque le $[MO]_0$ est fixée à $3,05 \cdot 10^{-5}$ M et également à $m = 4$ mg (courbes non présentées dans ce mémoire).

(a)



(b)



(c)



pH = 2



pH = 5

Figure V.6 : (a) Effet du pH sur la dégradation de MO, (b) : $\ln([MO]_0/[MO])$ en fonction du temps : $[MO]_0 = 1,52 \cdot 10^{-5}$ M, $m_{MnO_2} = 2$ mg. (c) Images des solutions avant et après traitement

V.2.1.3. Influence de la masse du dioxyde de manganèse

La Figure V.7 (a) montre que la dégradation du MO est totale quelle que soit la masse du dioxyde de manganèse utilisée pour une concentration de $1,52 \cdot 10^{-5}$ M à pH 2. Par ailleurs, la vitesse de dégradation de ce colorant est légèrement plus rapide pour une masse de $\text{MnO}_2 = 4$ mg qui se traduit par une légère augmentation de K_{app} de 0,352 à 0,365 h^{-1} lorsque la masse augmente de 2 à 4 mg (Figure V.7 (b)).

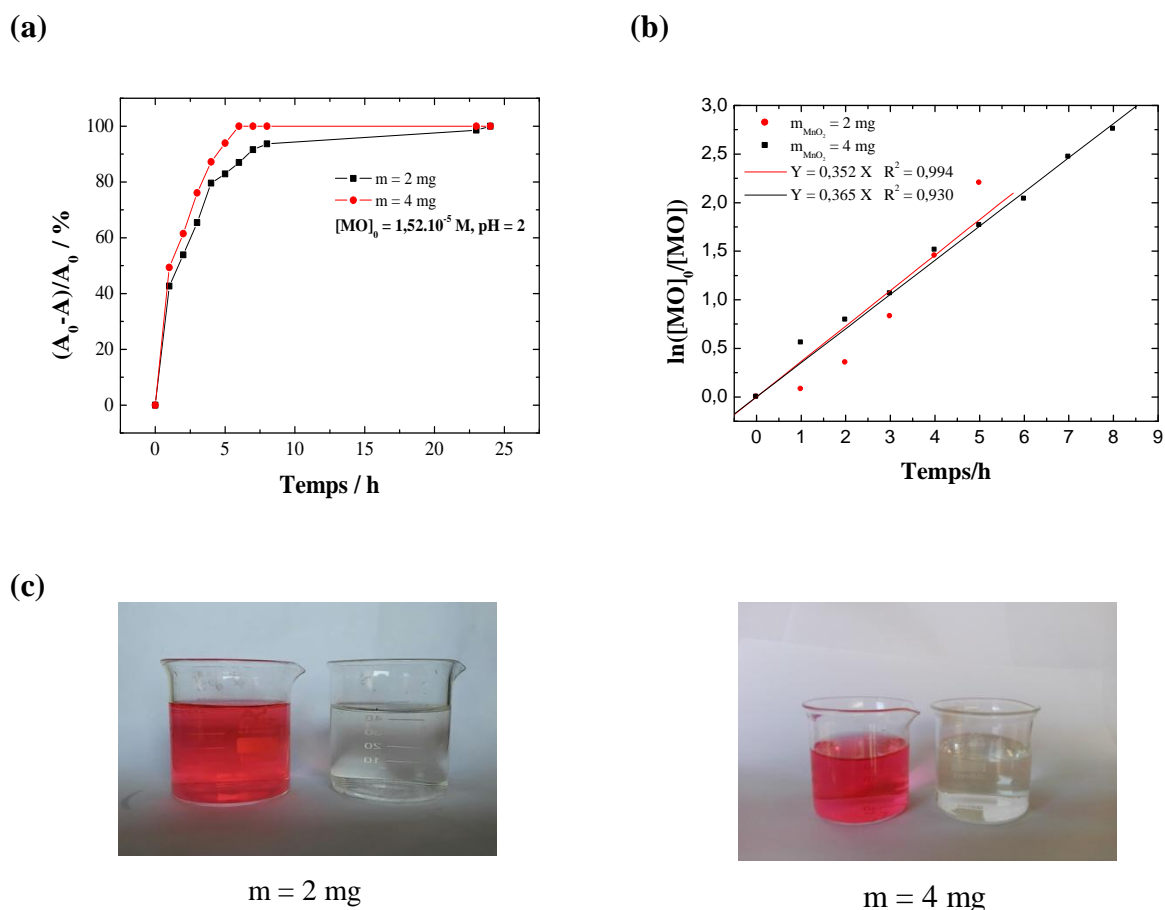


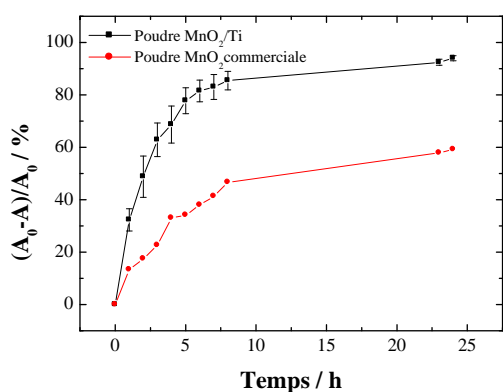
Figure V.7 : (a) Effet de la masse du dioxyde de manganèse sur la dégradation du MO, (b) : $\ln([MO]_0/[MO])$ en fonction du temps : $[MO]_0 = 1,52 \cdot 10^{-5}$ M, pH = 2, (c) Images des solutions avant et après traitement

V.2.2. Interaction des poudres MnO_2/Ti et MnO_2 commerciale avec le colorant MO

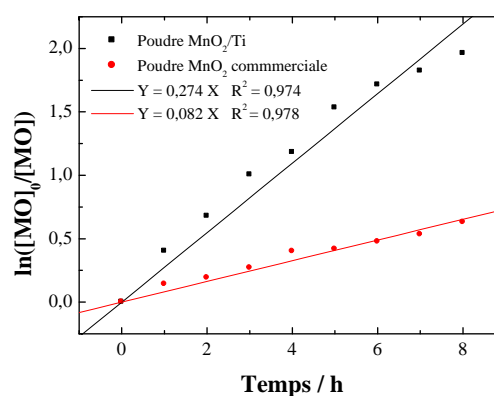
Afin de compléter l'étude de la dégradation du méthylorange par le dioxyde de manganèse synthétisé par voie électrochimique sur une électrode de titane, nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux en utilisant une poudre MnO_2 commerciale. Les résultats de cette étude sont représentés sur la Figure V.8. Les résultats montrent que le taux de décoloration du MO obtenu par l'utilisation de la poudre MnO_2/Ti synthétisé par notre procédé est de $94,05 \pm 0,95$ %, pour une concentration initiale en colorant de $2,29 \cdot 10^{-5}$ M à pH 3,5 et une quantité de

poudre de 3 mg. Néanmoins, l'utilisation de la poudre MnO_2 commerciale fait baisser le rendement de dégradation du colorant à environ 59,24 % (Figure V.8 (a)) comme illustré sur la Figure V.8 (c). Cela peut être attribué à la structure de cet oxyde probablement différente et moins active par rapport à celle synthétisé dans ce travail. La cinétique de dégradation de ce colorant, représentée sur la Figure V.8 (b), est d'ordre 1 avec une constante de vitesse K_{app} de 0,082 à 0,274 h^{-1} de MnO_2/Ti et MnO_2 en utilisant la poudre et notre poudre MnO_2/Ti . Par conséquent, notre poudre MnO_2 est plus active que la poudre commerciale.

(a)



(b)



(c)

Poudre MnO_2/Ti Poudre MnO_2 commerciale

Figure V.8 : (a) Taux de dégradation du MO, (b) $\ln([MO]_0/[MO])$ en fonction du temps : $[MO]_0 = 2,29 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} 3,5$ et masse de MnO_2/Ti et MnO_2 commerciale = 3 mg, (c) Images des solutions avant et après traitement

Le Tableau V.1 monte les valeurs du taux de dégradation du méthylorange et de la constante de vitesse K_{app} en variant les conditions opératoires à savoir la concentration initiale du MO, le pH et la masse du dioxyde de manganèse utilisée.

Tableau V.1 : Valeur de la constante de vitesse apparente K_{app}

[MO](.10 ⁻⁵ M)	1,52				0,29	3,05			
pH	2	2	5	5	3,5	2	2	5	5
m _{MnO2} (mg)	2	4	2	4	3	2	4	2	4
Décoloration (%)	100	100	84,93	94,68	94,05 ± 0,95	95,14	100	66,03	71,8
K_{app}	0,352	0,365	0,108	0,197	0,274	0,198	0,186	0,079	0,092
R ²	0,994	0,930	0,961	0,942	0,974	0,950	0,942	0,958	0,973

V.3. Modélisation du procédé de dégradation du MO

L'optimisation des paramètres opératoires est réalisée par la méthodologie des plans d'expériences en utilisant un plan factoriel complet à deux niveaux.

V.3.1. Plan d'expérimentation

Pour établir l'équation du modèle, les paramètres concentration initiale en MO, le pH et la masse du dioxyde de manganèse sont variés sur deux niveaux et donnés dans le Tableau V.2

Tableau V.2 : Valeurs des paramètres opératoire à différents niveaux

Variables réelles	Variables centrées Réduites	Niveau bas -1	Point central 0	Niveau haut +1
Z ₁ : [MO] ₀ (.10 ⁻⁵ M)	x ₁	1,52	2,29	3,05
Z ₂ : pH	x ₂	2	3,5	5
Z ₃ : m _{MnO2} (mg)	x ₃	2	3	4

Les variables centrées réduites x₁, x₂ et x₃ correspondent respectivement aux variables réelles du [MO]₀, pH et m_{MnO2} déterminées à partir des formules de passage (III.2).

- 0 : représente le centre du domaine ;
- -1 et +1 : sont respectivement, les niveaux bas et haut du plan factoriel ;

Le taux de décoloration du MO au bout de 24h est la réponse y à modéliser et exprimé par l'équation (V.1).

V.3.2. Elaboration de l'équation du modèle

Le modèle mathématique s'écrit dans ce cas sous forme suivante:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Pour élaborer ce modèle, 8 essais du plan factoriel complet et à 2 facteurs (2^2) ont été réalisés. La matrice de planification est représentée dans le Tableau V.3 et la matrice des essais au centre est représentée dans le Tableau V.4.

Tableau V.3 : Matrice des essais du plan factoriel complet à deux niveaux

Essais	Variables réelles			Variables codées				y (%)
	Z ₁ (.10 ⁻⁵ M)	Z ₂	Z ₃ (mg)	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	
1	1,52	2	2	0	-1	-1	-1	100
2	1,52	2	4	0	-1	-1	1	100
3	1,52	5	2	0	-1	1	-1	84,93
4	1,52	5	4	0	-1	1	1	94,68
5	3,05	2	2	0	1	-1	-1	95,14
6	3,05	2	4	0	1	-1	1	100
7	3,05	5	2	0	1	1	-1	66,03
8	3,05	5	4	0	1	1	1	71,8

Tableau V.4 : Matrice des essais au centre du domaine

N°	Variables réelles			Variables codées				y (%)
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	
1	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	95,23
2	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	94,47
3	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	94,05
4	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	94,13
5	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	93,56
6	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	95,81
7	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	93,57
8	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	93,52
9	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	93,14
10	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	93,8
11	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	94,41
12	2,29.10 ⁻⁵	3,5	3	+1	0	0	0	93,02

V.3.2.1. Calcul des coefficients de l'équation de régression

Les valeurs des coefficients b_j de l'équation de régression, regroupés dans le Tableau V.5, sont déterminées à partir de l'équation (III.2) :

$$B = [X^T \cdot X]^{-1} \cdot [X]^T \cdot Y$$

Tableau V.5 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression.

Terme constant	Effet linéaire			Effet d'interaction double		Effet d'interaction triple
	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{23}	b_{123}
b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{23}	b_{123}
89 ,0725	-5,83	-9,7125	2,5475	-4,615	1,3325	-1,105

V.3.2.2. Analyse statistique de l'équation de régression

➤ Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. Les valeurs t_j sont calculées à partir de l'équation (III.18) :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}}$$

S_{bj} est l'écart quadratique moyen qui est défini par l'équation (III.20) :

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}}$$

La variance quadratique (variance de reproductibilité) S_{rep}^2 est calculée à partir de l'équation (III.15) :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1}$$

\bar{y}_0 : moyenne des 12 essais au centre ; $\bar{y}_0 = 94,059 \%$

Les valeurs de t_j pour chaque coefficient sont regroupées dans le Tableau V.6 :

Tableau V.6 : valeurs des t_j

Terme constant	Effets linéaires		
t_0	t_1	t_2	t_3
305,021	19,964	33,260	8,724

Effets d'interactions			
t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{123}
15,804	0,3767	4,563	3,784

En utilisant la table de Student relative à un test bilatéral (Annexe), on lit la valeur de t_0 (f) pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degrés de liberté $f = N(m-1) = 7$, soit $t_{0,05}(7) = 2,20$. Comme la valeur de t_{13} est inférieure à la valeur tabulée du test de Student, alors le coefficient correspondant n'est pas significatif.

➤ Recherche de biais

La recherche du biais peut se faire à l'aide du test de Fisher Snedecor, en comparant la variance résiduelle ($S_{rés}^2$) à la variance de reproductibilité,

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$$

Où la variance résiduelle pour $(N-l)$ degrés de liberté est donnée par l'équation (III.21) :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l}$$

\hat{y}_i : Valeur du taux de décoloration calculée à partir du modèle. $N = 8$, $l = 7$ (l est le nombre de coefficients significatifs).

La valeur tabulée du test de Fisher $F_{0,95}(N - l, n_0 - 1) = F_{0,95}(1, 11)$ est égale à 4,84.

Comme la valeur calculée = 0,142 est inférieure à celle tabulée, le modèle est alors sans biais.

➤ Test de signification de la régression

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression à l'aide du test de Fisher :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - l)} = 2191,54$$

$$\text{Avec : } \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$$

D'après la table de Fisher (Annexe), $F_{0,95}(l - 1, N - l) = F_{0,95}(6, 1) = 234$. Cette dernière valeur étant inférieure à celle calculée, l'équation de régression peut être considérée comme adéquate et le modèle est valide à 95 %.

La valeur de coefficient de détermination est calculée à partir de l'équation (III.24) :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = 0,999924$$

Est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple est calculée à partir de l'équation (III.25) :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l-1}{N-l} = 0,9994677$$

Donc, l'équation du modèle s'écrit :

$$\hat{y} = 89,0725 - 5,83x_1 - 9,7125x_2 + 2,5475x_3 - 4,615 x_1x_2 + 1,3325x_2x_3 - 1,105x_1x_2x_3$$

➤ Validation du modèle par le point au centre

On compare la valeur du rendement de cémentation calculé à partir du modèle au centre du domaine d'étude $\hat{y}(0, 0, 0) = 89,0725$ % à la moyenne des 12 expériences au centre, soit $\bar{y}_0 = 94,0592$ %. L'écart absolu entre ces deux valeurs étant de l'ordre 4,9867 % donc inférieur à 5 % ceci confirme parallèlement aux tests statistiques de validation précédant, que le modèle linéaire du 1^{er} degré, simule bien le procédé de dégradation spontanée du méthylorange en utilisant le dioxyde de manganèse pour le niveau de signification choisi.

➤ Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales

Le Tableau V.7 correspondant au calcul des résidus indique que l'erreur maximale entre le rendement donné par le modèle et celui mesuré est inférieure à 5 %. Ce résultat confirme que l'équation du modèle simule parfaitement l'expérience. Ces résultats sont également confirmés par la Figure V.9.

Tableau V.7 : Valeurs des résidus (e_i) et les erreurs entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales

Essais	$y(\%)$	$\hat{y}(\%)$	Résidu (e_i) (%)	Erreur (%)
1	100	99,89	0,11	0,110
2	100	100,11	-0,11	0,109
3	84,93	84,82	0,11	0,129
4	94,68	94,79	-0,11	0,116
5	95,14	95,25	-0,11	0,115
6	100	99,89	0,11	0,110
7	66,03	66,14	-0,11	0,166
8	71,8	71,69	0,11	0,153

Avec : $e_i = (\hat{y} - y)_i$ et Erreur (%) = $\frac{|\hat{y} - y|}{|\hat{y}|} \times 100$

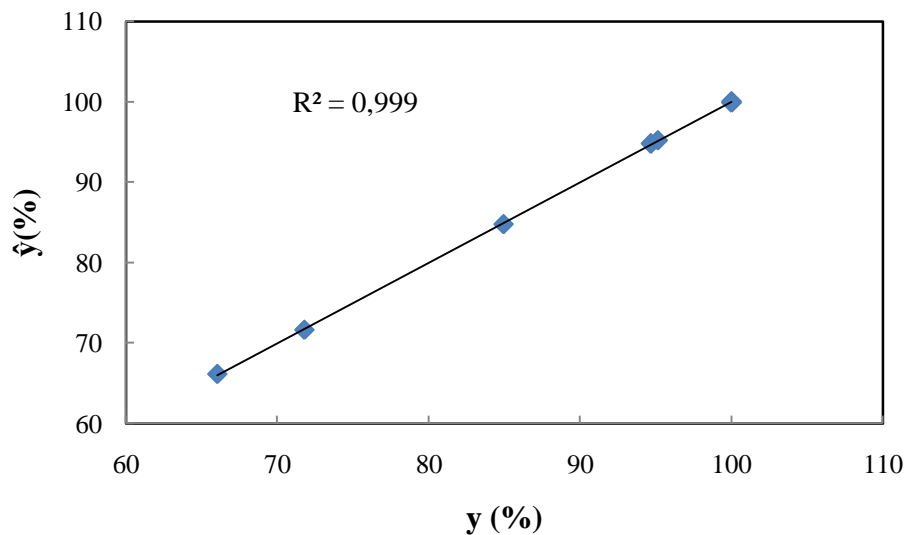


Figure V.9: Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et les réponses expérimentales

➤ **Analyse des résidus**

L'évaluation de la qualité du modèle peut être faite par une analyse des résidus.

➤ **Calcul de la moyenne des résidus**

$$\text{Moy}_{\text{résidus}} = \frac{\sum e_i}{N} = 1,0658 \cdot 10^{-14} \%$$

La valeur moyenne des résidus est proche de 0.

D'après la valeur moyenne des résidus et le diagramme des résidus (Figure V.10), les informations sur la réponse étudiée sont expliquées par le modèle.

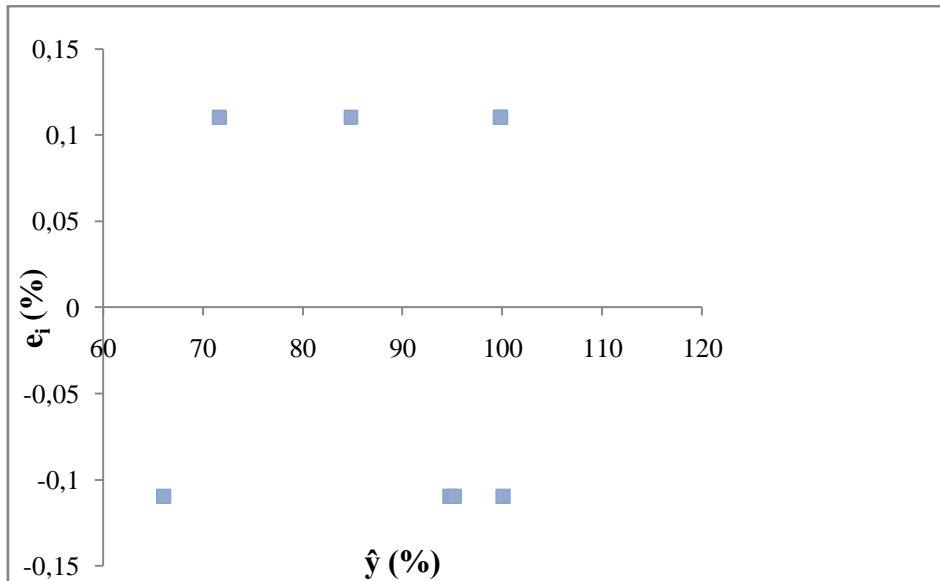


Figure V.10 : Diagramme des résidus

V.3.2.3. Analyse des interactions

L'analyse des interactions représentées sur les Figures V.11 et V.12, nous permet de conclure que les deux interactions, à savoir : la concentration initial en MO-pH et celle entre le pH - masse initiale en MnO_2 sont significatives.

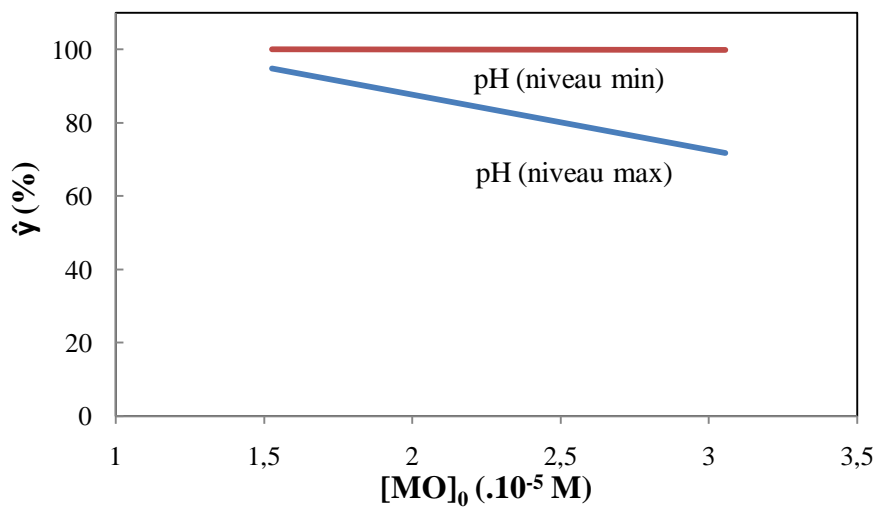


Figure V.11 : Interaction entre la concentration initiale en colorant et le pH. $mMnO_2 = 4mg$

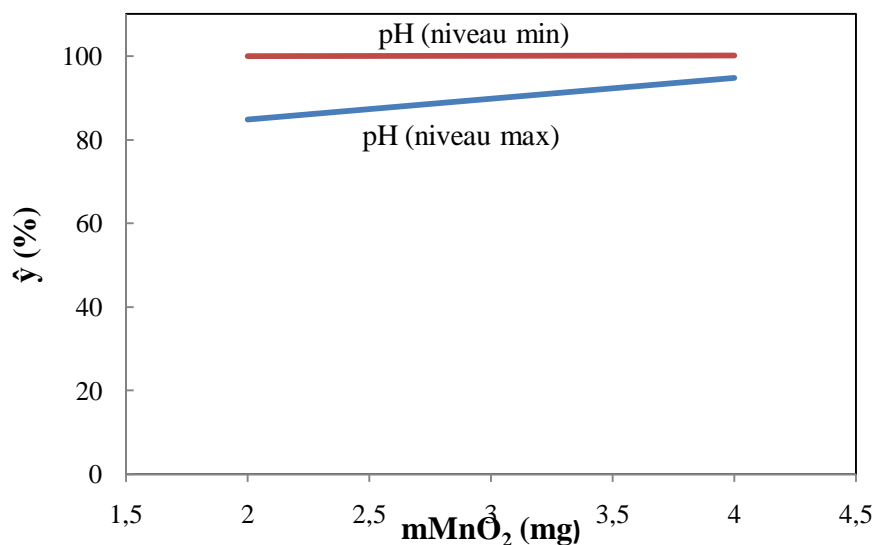


Figure V.12 : Interaction entre le pH et la masse de MnO_2 . $[MO]_0 = 1,05 \cdot 10^{-5} M$

V.4. Optimisation

L'optimisation de notre procédé de dégradation spontanée du MO est réalisée par les courbes iso-réponses. Ces dernières présentent un double avantage ; généralement simples à tracer, elles ne nécessitent pas de moyens de calcul sophistiqués même pour des modèles relativement complexes. Elles permettent, en plus du repérage visuel de la région du domaine expérimental où la réponse est maximale, de connaître les différentes combinaisons des facteurs opératoire permettant de conduire à une réponse désirée.

Nous avons donc utilisé le tracé des courbes iso-réponses pour visualiser l'optimum. Les courbes établies pour le rendement de la réaction de décoloration du méthylorange sont représentées sur les Figures V.13 et V.14.

La Figure V.13 présente les courbes iso-réponses dans le plan concentration initiale en MO – pH pour une quantité de $MnO_2 = 2$ mg. Cette figure montre que pour atteindre un rendement de décoloration élevé, il faut traiter des solutions aqueuses acides dans le domaine de concentration étudié. Par exemple, pour une décoloration totale du MO (100 %), par le procédé de décoloration proposé, il faut traiter des solutions acides de pH inférieur à 3,5. De même pour, les courbes iso-réponses dans le plan masse initiale en MnO_2 -pH pour $[MO]_0 = 1,52 \cdot 10^{-5} M$ (Figure V.14) montre qu'à pH = 2, le taux de dégradation du MO atteint 100 % quelle que soit la quantité de MnO_2 utilisée. Pour un rendement optimal inférieur à 100 %, il faut travailler avec des solutions acides et une quantité de MnO_2 plus faible.

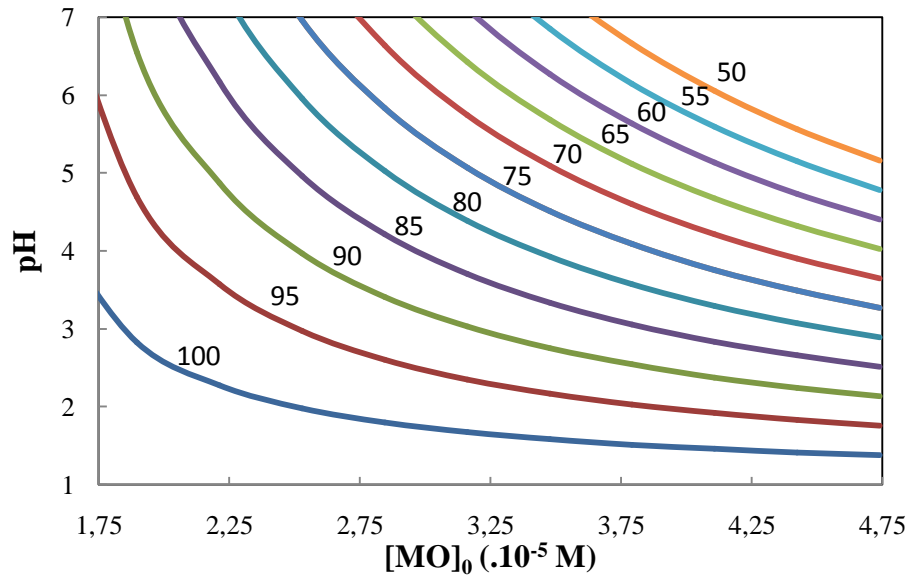


Figure V.13 : Courbes iso-réponses dans le plan concentration initiale en MO – pH pour un $m\text{MnO}_2 = 2 \text{ mg}$.

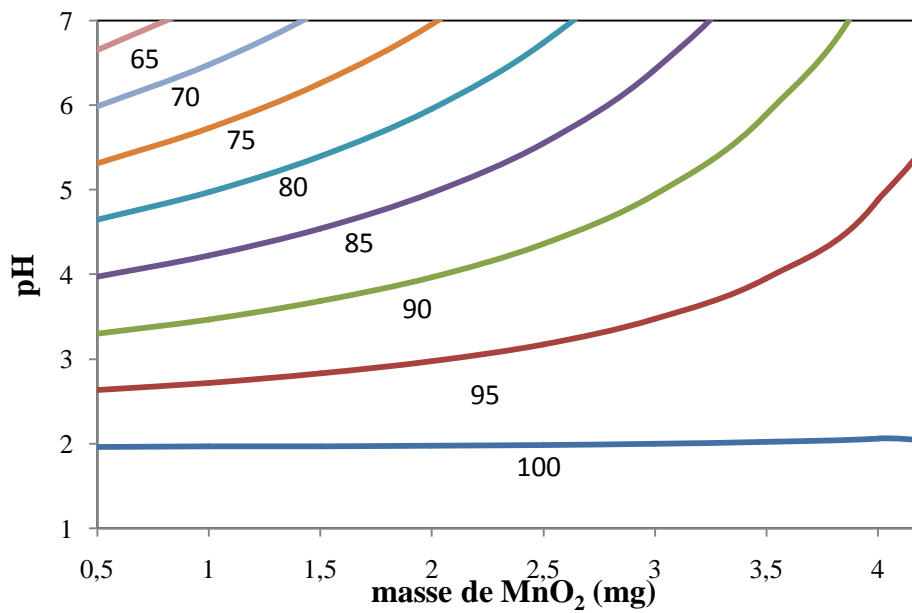


Figure V.14: Courbes iso-réponses dans le plan masse initiale en MnO_2 -pH pour $[\text{MO}]_0 = 1,52 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Conclusion

Conclusion

Ce travail a pour objectif, l'étude de la dégradation spontanée d'un colorant synthétique par un procédé simple basé sur l'interaction du colorant méthylorange (MO) avec le dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique sur une électrode de titane. Nous nous sommes consacrées, dans un premier temps, à l'étude de la synthèse et caractérisation des poudres du dioxyde de manganèse suivie de cinétique de dégradation du MO par ce matériau. Dans un second temps nous avons modélisé ce procédé de dégradation par la méthode des plans d'expériences.

Les résultats de cette étude ont montré que le procédé de synthèse électrochimique des poudres de dioxyde de manganèse a permis l'obtention de la variété γ -MnO₂. L'étude de l'interaction de cette poudre avec la solution agitée de méthylorange durant 24 h a montré que ce procédé est très efficace avec une élimination totale du colorant en milieu acide avec une cinétique de dégradation d'ordre 1 durant 08 h de dégradation et dont la constante de vitesse apparente (K_{app}) est proportionnelle à la masse de MnO₂ utilisé et elle inversement proportionnelle à la concentration initiale du MO et au pH du milieu. Par ailleurs, un taux de décoloration plus important est obtenu en utilisant la poudre synthétisé par le procédé proposé par rapport à la poudre MnO₂ commerciale. Par conséquent, le procédé électrochimique de synthèse de MnO₂ permet d'obtenir un matériau de dépollution plus efficace que la poudre commerciale.

L'élaboration du modèle, par un plan factoriel complet à deux niveaux, du procédé de décoloration du MO avec la poudre MnO₂, a conduit à une équation de premier degré représentative de l'expérience. L'analyse de ce modèle a montré que les paramètres étudié ont un effet significatif sur la dégradation du MO ce qui confirme les résultats de l'étude cinétique. Par ailleurs, les interactions entre le pH et la concentration initiale en MO d'une part et le pH et la masse du matériau de MnO₂ d'autre part sont significatives et leur combinaison permet d'optimiser le procédé de dégradation spontanée du méthylorange. En effet, les courbes iso-réponses ont montré que pour atteindre des taux de dégradation élevés, le milieu acide est recommandé et plus la concentration en MO augmente plus il faut opérer avec des solutions plus acides. Idem pour les paramètres pH et masse de MnO₂ ainsi, pour une concentration en MO à traiter, des taux de dégradation élevés du colorant sont obtenus en utilisant des milieux très acides et des quantités faibles de MnO₂.

En perspective, il serait intéressant de compléter cette étude en développant les points suivants :

- ✓ Effectuer des analyses complémentaires de la DCO et la DBO₅ des solutions traitées ;
- ✓ Vérifier la validité du modèle proposé en traitant des colorants issus d'une industrie textile ;
- ✓ Compléter le modèle proposé par un plan composite centré.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] H. Ali, « Biodegradation of synthetic dye », *Water, Air and Soil Pollution*, 213 (2010) 251–273.
- [2] N. Boucherit, « Traitement des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-enzyme », Thèse de Doctorat, Université de TiziOuzou (2016).
- [3] K.M. Kodam, Y.M. Kolekar, « Bacterial degradation of textile dyes, microbial degradation of synthetic dyes in wastewaters », *Environmental Science and Engineering*, Springer International Publishing Switzerland (2015) 243-266.
- [4] R.L. Singh, P.K. Singh, R.P. Singh, « Enzymatic decolorization and degradation of azodyes », *International Biodeterioration and Biodegradation*, 104(2015)21-31.
- [5] Z. Benboudjema, K. Nedjma, « Contribution à la dépollution d'effluents organiques (bleu de méthylène, méthylorange et jaune brillant) par voie électrochimique », Mémoire de Master, Université de Bejaia (2016).
- [6] P. Jaussaud, « Histoire des colorants naturels, 3e partie, les hommes de l'indigo », *Actualités de la pharmacie*, 314 (1993) 67.
- [7] L. Pereira, M. Alves, « Dyes: Environmental impact and remediation, environmental protection strategies for sustainable development, strategies for sustainability », Chapter 4, Springer Science Business Media B.V (2012) 111-162.
- [8] P. Pah, « Pollution, prevention and abatement handbook, dye manufacturing », World Bank Group (1998) 298–301.
- [9] J.A. Kiernan, « Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes », *Biotechnic and Histochemistry*, 76 (5,6) (2001) 261-277
- [10] K. Winnacker, L. Küchler, « Traité de chimie appliquée », Tome 7 : « Chimie organique », 3ème partie, Editions Eyrolles, Paris 5^e, (1968), 165-166.
- [11] S. Hammami « Étude de dégradation des colorants de textile par le procédé d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de Doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [12] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, « Photodegradation of an azo dye induced by visible light on TiO₂ surfaces », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 140(2001) 87- 92.
- [13] R. G. Sandberg, G. H. Henderson, R. D. White, E. M. Eyring, « Kinetics of acid dissociation-ion recombination of aqueous methyl orange », *The Journal of Physical Chemistry* 76 (26) (1972) 4023–4025.

- [14] N.Alaounia, « Dégradation photocatalytique de polluant organique (Méthylorange, Pentachlorophénol et Acidebenzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel », Mémoire de Magister, Université d'Annaba (2009).
- [15] A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu, « Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions », *Applied Catalysis, B* 54 (2004) 19-24.
- [16] H.Zollinger, « Color chemistry. Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments », 2nd Edition, VCH, (1991).
- [17] J.C.Greene, G.L.Baughman, « Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum* », *Textile Chemists and Colorists* 28 (1996) 23-30.
- [18] L.W.Little, M.A.Chillingworth, « In Reports on selected dyes and their effect », Editor American Dye Manufacturers Institute, New York, (1974).
- [19] A.E.Clarke, R.Anliker, « Organic dyes and pigments, in the handbook of environmental chemistry », Hutzinger, Editor Springer-Verlag, Berlin, (1980).
- [20] K.Specht, T.Platzek, « Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects », *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 91 (1995) 352-359.
- [21] M.A.Brown, S.C.DeVito, « Predicting azo dye toxicity », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23(1993) 249-324.
- [22] R.A.Cartwright, « Historical and modern epidemiological studies on population exposed to N-substituted aryl compounds », *Environmental Health Perspectives* 49 (1983) 4913-4919.
- [23] K.T.Chung, C.E.Cerniglia, « Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships », *Mutation Research*, 277 (1992) 201-220.
- [24] R. Jung, D. Steinle, R. Anliker, « A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids », *Food and Chemical Toxicology*, 30 (1992) 635-660.
- [25] D. Bartlett, D.F. Church, P.L. Bounds, W.H. Koppenol, « The kinetics of the oxidation of L-Ascorbic Acid by Peroxynitrite », *Free Radical Biology and Medicine*, 18 (1995) 85-95.
- [26] Décret exécutif n° 06-141, « les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels », *Journal Officiel de la République Algérienne* N°26, 23 avril 2006.
- [27] S. Bouafia, « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basées sur la réaction de Fenton : application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de Doctorant, Université de Paris-est et Université Saâd Dahlab Blida (2010).
- [28] R.K. Sani, U.C. Banerjee, « Decolourization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthiasp », *Enzyme and Microbial Technology* 24 (1999) 433-437.

- [29] N. Lamri . « elimination du colorant orange II en solution aqueuse , par voie photochimique et par adsorption »; magister en chimie ,universitéMentouri de constantine ;Decembre 2010
- [30] S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A.B. Mandal, G. Sekaran, « Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes », *Desalination*, 281 (2011) 438–44.
- [31] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, « Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes », *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) 2099–2132.
- [32] D.R. Merouani, « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d’oxydation avancée (POA) ». Thèse de Doctorant, Universités de Lille (France) et de Mostaganem (2011).
- [33] D. Iya-sou Djakaou, « Elimination de solutés organiques polluants d’effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l’interface liquide-plasma dans un procédés GLIDARC et DBD », Thèse de Doctorat, Université de Paris VI (France) (2012).
- [34] A. Bouteiba, « Elaboration des électrodes Pb/PbO₂ par anodisation, application dans l’oxydation electrocatalytique du Cristal violet et le phénol », Mémoire de Magister, Université d’Oran (2014).
- [35] A.S. Özen, V. Aviyente, R.A. Klein, « Modeling the oxidative degradation of azo dyes: A density functional theory study», *Journal of Physical Chemistry*, 107 (2003) 4898-4907.
- [36] B. Messaoud, « Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », Thèse de Doctorat d’Etat, Université de Sétif (2003).
- [37] E. Chalmin, « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée (France) (2003).
- [38] I. Reiche, C. Vignaud, B. Champagnon, « From mastodon ivory to gemstone: The origin of turquoise color in odontolite », *American Mineralogist*, 86 (2001) 1519-1524.
- [39] L .Ramdani ; H .Bouchere ; « contribution à l’electrosynthèse à l’echelle nanométrique de la performance de la pile Zn /MnO₂ ».Memoire de Master de universite de bejaia 2013
- [40] N. Cherchour, « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d’énergie et comme capteur pH », Thèse de Doctorat, Université de Bejaia et Université Pierre et Marie Curie Paris VI (2012).
- [41] F. Moulai, « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison

avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de Magister, Université de Sétif (2010).

[42] INRS, Fiche Toxicologique N°52, Edition 1997

[43] N. Mimi, « Les Nanomatériaux : Contribution à la synthèse et à la caractérisation du bioxyde de manganèse nanostructuré », Mémoire de Magister, Université de Bejaia (2006).

[44] M. Fadil, A. Farah, B. Ihssane, T. Haloui, S. Rachiq, « Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of Rosmarinusofficinalis L. by response surface methodology », Journal of Materials Environmental Science 6 (8) (2015) 2346-2357.

[45] M. Fadil, A. Farah, B. Ihssane, T. Haloui, S. Rachiq, « Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of Rosmarinusofficinalis L. by response surface methodology », Journal of Materials Environmental Science 6 (8) (2015) 2346-2357.

[46] F. Rabier, « Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire », Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux – Structure – Mécanique, Université de Toulouse (France) (2007).

[47] J. Goupy, « Modélisation par les plan d'expériences », Technique de l'Ingénieur R275 (2001) 1-23.

[48] V. Kafarov « Méthodes cybernétique et technologie chimique », Edition MIR Moscou (Russie) (1974).

[49] G. Sado et M.C Sado, « Les plans d'expériences », Edition Afnor Technique (France) (1991).

[50] D. Benoit, Y. Taurbier, S.Germain « Plans d'expériences, construction et analyse » Technique et Documentation, Edition Lavoisier, Paris (France) (1994).

[51] J. Goupy, « Introduction aux plans d'expériences », 2ème Edition Dunod, Paris (France) (2001).

[52] J. Faucher « Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue », Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (France) (2006).

[53] J. Goupy «Unconventional experimental designs theory and application », Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 33 (1996) 3-16.

[54] P. Ozil « Plans d'expériences : méthode de TAGUCHI », E.N.S d'Electrochimie et d'Electrometallurgie INPG, Grenoble (France) (1997).

[55] H. Simard « Outils technologiques en gestion de la qualité : trois exemples d'application des statistiques industrielles », Thèse de Magister, Université de Montréal (Canada) (1996).

- [56] N. Benabdelhak, «Etude cinétique et modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation électrochimique du bleu de méthylène sur une électrode de MnO_2/Ti ». Mémoire de Master, Université de Bejaia (2017).
- [57] K. Madi, N. Benmehdi « Modélisation et optimisation par les plan d'expériences du procédé de dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque (jaune viocryle) », Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université de Bejaia (2010).
- [58] K. Madi-Azegagh « Etude cinétique et optimisation par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique du bleu de méthylène sur une électrode Pb/PbO_2 », Mémoire de Master, Université de Bejaia (2011).
- [59] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane, « Response surface methodology for the optimization of the electrochemical degradation of phenol on Pb/PbO_2 electrode », *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 31 (2012) 515-523.
- [60] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, H. Ait Amar, « Optimization of silver cementation yield in fixed bed reactor using factorial design and central composite design », *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 6 (2010) 1099-106.
- [61] W. Djoudi, F. Aissani-Benissad, S. Bourouina-Bacha, « Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments », *Journal of Chemical Engineering*, 133 (1-3) (2007) 1-6.
- [62] G. Sado et M. C. Sado, « Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité », Edition Afnor Technique (France) (1991).
- [63] S. Adjabi, « Méthodes statistiques de la prévision », Edition LAMOS, Université de Bejaia (2012).
- [64] J. Goupy « Factorial experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram», *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 80 (2006) 156-166.
- [65] I. Zidani, N. Araoui, « Sensibilité au pH d'un capteur à base de films minces de MnO_2 électrodéposés sur une électrode de titane », Mémoire de Master, Université de Bejaia (2015).
- [66] L. Ikhenache, « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du zinc métallique dans un milieu salin type pile Leclanché », Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université de Bejaia (2011)
- [67] L. Lamiri, « Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycliques pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) », Mémoire de Magister, Université de Sétif (2011).
- [68] D. Devilliers, E. Mahé, « Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques », *Actualité de Chimie*, Université Pierre et Marie Curie (France) (2003) 31-40.

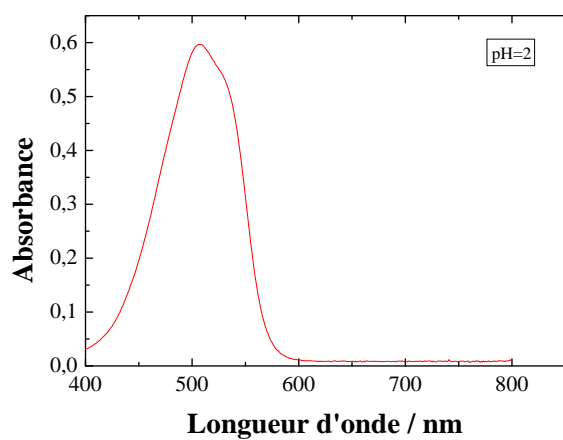
[69] M. H Lechasseur, « Développement d'électrode à base d'oxyde de manganèse (MnO_2) pour application dans une supercapacité électrochimique », Mémoire de Maitrise en Chimie, Université du Québec à Montréal (Canada) (2010).

[70] A. Adrar, M. Dris, « Elaboration d'un capteur pH potentiométrique à base de dioxyde de manganèse nanostructuré électrodéposé sur une électrode de platine » Mémoire de Master, Université de Bejaia (2014).

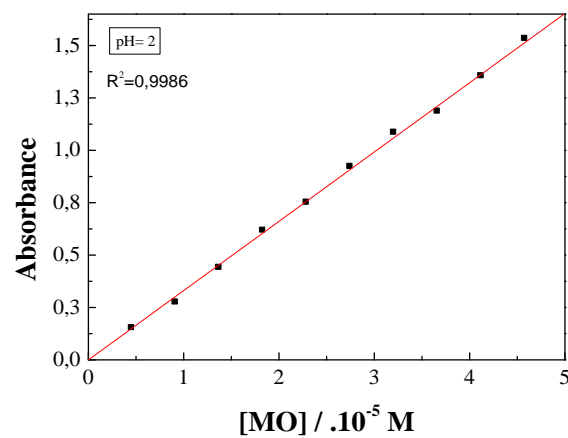
[71] L. Saint Macary, « Synthèse, mise en forme et caractérisation de matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de zinc pour la réalisation de varistances intégrées », Thèse Doctorat, Université de Toulouse (France) (2008).

Annexe

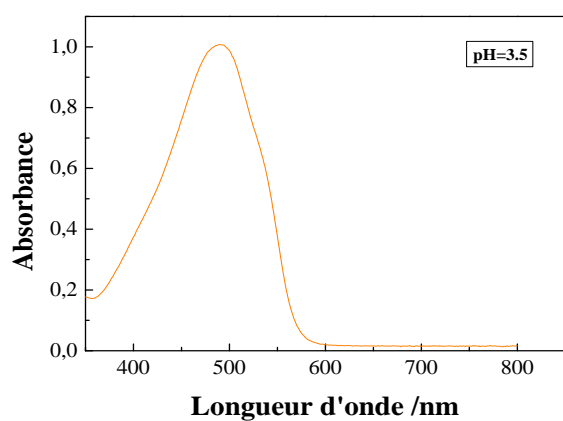
Spectres d'absorbance et courbes d'étalonnage du méthylorange à différents pH



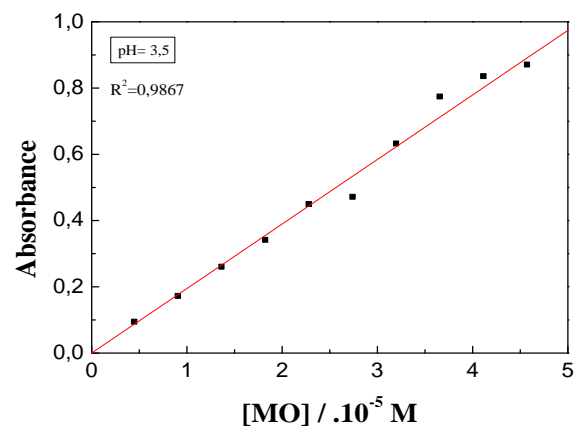
Spectre d'absorbance UV-Visible du MO à pH=2



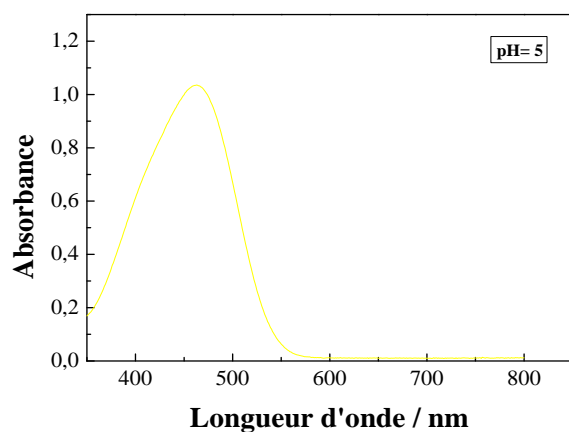
Courbe d'étalonnage du MO à pH=2



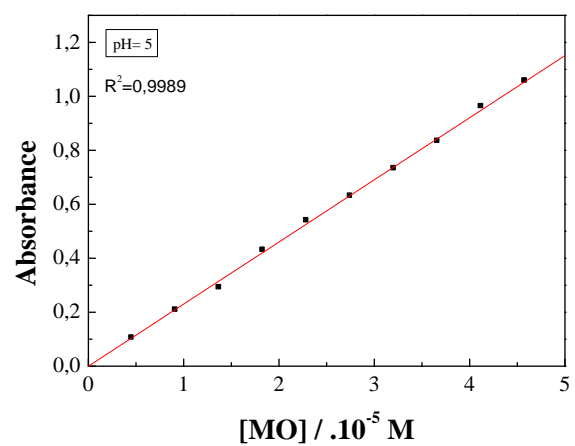
Spectre d'absorbance UV-Visible du MO à pH= 3,5



Courbe d'étalonnage du MO à pH= 3,5



Spectre d'absorbance UV-Visible du MO à pH= 5



Courbe d'étalonnage du MO à pH= 5

Tables de Student et Fischer

Table Student

Unilatéral Bilatéral	0,01 0,20	0,05 0,10	0,025 0,05	0,01 0,02	0,005 0,01
v					
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

Table de Fisher

Valeurs des 95 èmes centiles (niveaux 0,05)

$F_{0,95}$ pour la distribution F

v_1 degrés de liberté au numérateur

v_2 degrés de liberté au dénominateur

$v_1 \rightarrow$ $v_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Résumé

Les colorants textiles influent directement sur les organismes vivants et l'environnement. Ce travail a pour objet d'étudier et de modéliser un procédé de dégradation du méthylorange (MO) basé sur l'interaction du MO avec la poudre de dioxyde de manganèse. Les résultats ont montré que le procédé proposé est très efficace avec une élimination totale du colorant en milieu très acide. L'élaboration du modèle, par un plan factoriel complet à deux niveaux a conduit à une équation de premier degré représentative de l'expérience. Le tracé des courbes iso-réponses a permis d'optimiser ce procédé de dégradation. En effet, pour atteindre des taux de dégradation élevés, le milieu acide est recommandé et plus la concentration en MO augmente plus il faut opérer avec des solutions plus acides.

Mots clés : Méthylorange, dégradation, dioxyde de manganèse, plans d'expériences.

Abstract

Textile dyes directly affect living organisms and the environment. This work aims to study and model a methyl orange (MO) degradation process based on the interaction of MO with manganese dioxide powder. The results showed that the proposed process is very efficient with complete elimination of the dye in a very acidic medium. The development of the model by a complete two-level factorial design led to a first-order equation representative of the experiment. The plot of the iso-response curves made it possible to optimize this degradation process. Indeed, to achieve high degradation rates, the acidic medium is recommended and the higher the concentration of MO increases more must be operated with more acidic solutions.

Keywords : Methyl orange, degradation, manganese dioxide, experimental design.