

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane MIRA Béjaïa
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté
Pour l'obtention du diplôme de

Magister

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie Chimique

Par

Damia AMOURA

Thème

*Modélisation d'un réacteur à lit fixe par la méthode des plans
d'expériences. Application à la cémentation du cuivre par la
poudre de zinc.*

Soutenu le: 03/ 07 /2011

Devant le jury composé de:

SAIDANI Boualem	Professeur	Université de Béjaïa	Président
HAMACHI Mourad	Maitre de Conférences A	Université de Béjaïa	Examineur
MESSAOUDI Bouzid	Professeur	Université de Béjaïa	Examineur
MAKHLouFI Laïd	Professeur	Université de Béjaïa	Rapporteur
DIB Abdelhafid	Maitre de Conférences B	Université de Béjaïa	Invité

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université de Béjaïa.

Recevez, Messieurs MAKHLOUFI et DIB, mes plus sincères remerciements pour m'avoir accueillie dans votre laboratoire. Je tiens à vous exprimer toute ma reconnaissance pour ces deux années, que j'ai passées à vos côtés, et au cours desquelles, votre grande disponibilité, votre rigueur scientifique, votre enthousiasme, vos précieux conseils et vos critiques judicieuses m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions. La confiance que vous m'avez accordée ainsi que nos nombreuses discussions m'ont permis de progresser et de mieux appréhender les différentes facettes. Soyez assurés, Messieurs, de toute mon estime et de mon profond respect.

Merci à M. SAIDANI, Professeur à l'Université de Béjaïa, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, et à M. MESSAOUDI, Professeur à l'Université de Béjaïa et M. HAMACHI, Maitres de Conférences classe A à l'Université de Béjaïa, d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce manuscrit. Leurs remarques et suggestions lors de la lecture de mon rapport m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier.

Je remercie, dans la foulée, tout le personnel de laboratoire LTMGP, équipe électrochimie et corrosion, chacun par son nom.

Mes remerciements vont aussi aux techniciens du département de Génie des Procédés. Soyez assurés de mon profond respect.

Une mention particulière pour mon mari et à ma famille pour leur encouragement, leur soutien sans faille et leur assistance aussi bien matérielle que morale qui m'ont permis de faire ce mémoire dans de bonnes conditions.

Je voudrais adresser un remerciement particulier à mes amies, pour leur soutien tout au long de mon parcours et durant la réalisation de ce mémoire. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma grande reconnaissance.

A toutes et à tous un grand merci et une infinie reconnaissance.

Dédicaces

A Dieu tout puissant pour m'avoir donné la force physique et morale.

A mon cher mari et mes chers parents qui ont beaucoup sacrifié pour faire de moi ce que je suis.

A mes frères et sœurs, tantes et oncles, cousins et cousines pour leur soutien moral, leur complicité, et leur présence à tout moment de besoin, avec beaucoup de confiance, d'échange et d'amitié.

A toutes mes amies pour leur soutien et leur aide.

A tous ceux qui m'ont chers, je dédie ce modeste travail.

Damia.

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1.1. Introduction	4
1.2. Définition de la réaction de cémentation	4
1.3. Analyse thermodynamique des réactions de cémentation	5
1.4. Mécanismes des réactions de cémentation	7
1.4.1. Mécanisme des piles galvaniques en court-circuit	7
- aux sites cathodiques	7
- aux sites anodiques	7
1.5. Méthode d'étude des réactions de cémentation	8
1.6. Cinétique de cémentation	8
1.6.1. Evolution temporelle de la concentration	8
1.6.2. Influence des paramètres opératoires sur la cinétique de cémentation	12
1.6.2.1. Influence de la concentration initiale en ion à réduire	12
1.6.2.2. Influence de la concentration initiale en ion du métal cémentant	16
1.6.2.2.1. Influence de la concentration initiale en ions zinc	16
1.6.2.2.2. Influence de l'excès molaire en zinc	16
1.6.2.2.3. Influence de la granulométrie de la poudre de zinc	18
1.6.2.2.4. Influence de l'état de surface initial de la poudre de zinc	19
1.6.2.3. Influence du pH	20
1.6.2.4. Influence de la température	22
1.6.2.5. Influence de l'hydrodynamique	24
1.6.2.6. Influence d'espèces non cémentée présentes en solution	25
1.7. Facteurs compliquant les études cinétiques en cémentation	26
1.7.1. Complications inhérentes à la réaction	26
1.7.1.1. Réactions secondaires	26
1.7.1.1.1. Action de l'oxygène	26
1.7.1.1.2. Action de l'hydrogène	26
1.7.2. Formation d'alliages en cours de cémentation	27
Conclusion	28

Références bibliographiques	29
-----------------------------------	----

Chapitre 2 : Les plans d'expériences

2.1. Introduction	33
2.2. Définitions et avantages.....	33
2.2.1. Notion du domaine du facteur	34
2.2.2. Notion d'espace expérimental	35
2.2.3. Notion du point expérimental	35
2.2.4. Notion du domaine d'étude.....	36
2.2.5. Notion de surface de réponse.....	36
2.2.6. Notion de modélisation mathématique	37
2.2.6.1. Modèle polynomial de premier degré	38
2.2.6.1.1. Plans factoriels	38
2.2.6.1.1.1. Plan factoriel à deux niveaux.....	38
2.2.6.1.1.1.1. Formules de codage (variables centrées réduites).....	39
2.2.6.1.1.1.2. Effet d'un facteur	40
2.2.6.1.1.1.3. Notion d'interaction	41
2.2.6.1.1.1.4. Le modèle mathématique postulé	41
2.2.6.1.1.1.5. Analyse statistique de l'équation de régression	42
2.2.6.1.1.1.5.1. Vérification de la signification des coefficients	44
2.2.6.1.1.1.5.2. Tests de validation du modèle	45
a- Recherche de biais	46
b- Test de signification de la régression	46
c- Coefficient de détermination	47
d- Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales par analyse des résidus	47
e- Validation du modèle par les points au centre.....	48
Conclusion.....	48
Références bibliographiques	49

Chapitre 3: Mise en œuvre expérimentale et techniques d'analyse

3.1. Introduction	51
3.2. Installation expérimentale et procédure.....	51
3.2.1. Description de l'installation.....	51
▪ Circuit d'alimentation.....	53
▪ Le réservoir d'alimentation	53
▪ Le réacteur électrochimique	53
▪ La plaque support	54
▪ Le bac de récupération	54
▪ Techniques d'assemblage et d'étanchéité	54
3.2.2. Procédure expérimentale.....	55
3.2.3. Conditions opératoires	56
3.3. Techniques d'analyse	57
3.3.1. La spectrophotométrie d'absorption atomique	57
3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
3.3.3. Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDX).....	58

3.3.4. Diffraction des Rayons X (DRX)	58
Conclusion	58
Références bibliographiques	60

Chapitre 4 : Analyse cinétique des résultats expérimentaux

4.1. Introduction	61
4.2. Etude de la cinétique de cémentation du cuivre	61
4.2.1. Evolution de la cinétique de cémentation du cuivre en fonction du temps	61
❖ La cémentation aux temps courts	62
❖ La cémentation au temps plus longs.....	62
4.2.2. Mise en évidence de l'ordre de la réaction de cémentation du cuivre par la poudre de zinc	65
4.3. Evaluation des rendements de la réaction de cémentation	67
4.3.1. Influence de la concentration initiale en ions cuivre	67
4.3.2. Influence de la masse de la poudre de zinc	70
4.3.3. Influence du pH de la solution	73
a- A faible concentration en ions cuivre	74
b- A forte concentration ions cuivre	75
4.3.4. Influence du débit de la solution	77
Conclusion	79
Références bibliographiques	80

Chapitre 5 : Plan factoriel complet à deux niveaux

5.1. Problématique	81
5.2. Domaine d'expérimentation	81
• Concentration initiale en ion cuivre	82
• pH de la solution	82
• Débit volumique de la solution	82
• Masse en métal sacrificiel zinc	82
• Température de travail	83
• Durée de cémentation.....	83
5.3. Matrice des expériences et des réponses	83
5.4. Matrice des effets.....	88
5.4.1. Analyse des effets moyens.....	88
5.4.2. Représentation graphique des effets	90
5.5. Matrice des interactions.....	90
5.5.1. Analyse des interactions entre facteurs.....	90
5.5.2. Représentation graphique des interactions entre facteurs.....	92
Conclusion	92
Références bibliographiques	94

*Chapitre 6 : Modélisation mathématique et analyse
statistique de l'équation de régression*

6.1. Introduction	96
6.2. Analyse statistique de l'équation de régression.....	97
1. Le test de Student	98
2. Le test de Fisher-Snedecor	100
3. Le test de Fisher	100
4. Coefficient de détermination	101
6.3. Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales	102
6.4. Validation du modèle par les points au centre.....	103
6.5. Courbes isoréponse et surfaces de réponse.....	104
Conclusion.....	110
Références bibliographiques	111
Conclusion générale et perspectives d'étude	113
Annexes	116

Introduction générale

Dans le cadre de la double problématique (valorisation des métaux /dépollution), la cémentation électrochimique s'avère être une technique de choix dans la récupération d'ions métalliques en solution [1]. Ce procédé consiste en la réduction d'un métal plus noble sur un autre moins noble sans imposition de courant. Ce mode de réduction dont le principe est extrêmement simple résulte de la mise en œuvre en contact d'une solution d'un métal noble (l'oxydant) avec un métal moins noble (le réducteur) pour que la réaction se produise [1-10].

La cémentation, aussi appelée réaction de déplacement, ou encore réaction de réduction par contact est une opération largement utilisée dans le domaine de l'électrometallurgie pour l'extraction des métaux précieux (or, platine, argent...), pour la purification des bains électrolytiques et l'élaboration de revêtements ou de poudres métalliques. Cette opération est préférée aux autres méthodes du fait de sa simplicité de sa mise en œuvre et de son faible coût [1-10].

Dans le présent travail, nous nous intéresserons à la récupération du cuivre par la poudre de zinc en milieu sulfate. Le choix du système (Cu/Zn) a été dicté sur la base de l'intérêt industriel. Les industries traitent les minerais de zinc pour extraire du zinc métal à 99.995% par voie électrolytique. La présence des impuretés métalliques plus nobles que le zinc (tels que Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+}) dans les bains électrolytiques a pour conséquences néfastes de diminuer le rendement faradique provoquant ainsi la dissolution totale ou partielle de la cathode et abaissent le degré de pureté du zinc déposé. Pour y remédier, cette solution est préalablement purifiée par cémentation, et comme ils ne veulent pas polluer les bains électrolytiques par d'autres ions étrangers, ils utilisent la poudre du zinc comme agent réducteur. De ce fait, avant l'électrodéposition, de nombreux ajustements empiriques sont nécessaires pour minimiser la quantité du zinc utilisée et pour l'obtention d'un dépôt en conformité avec les exigences clientèles et aux restrictions concernant la protection de l'environnement. Ces préoccupations ont amené ces sociétés à former un projet autour de la recherche des conditions optimales de fonctionnement de la cellule de cémentation occupant une position intermédiaire dans leur bac de production.

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres:

Le premier est consacré à une synthèse bibliographique faisant le point sur les résultats des travaux rencontrés dans la littérature ayant trait à la thermodynamique et à la cinétique de la réaction de cémentation du cuivre.

Le second a pour objectif d'introduire les notions fondamentales relatives aux plans d'expériences. Nous avons mis l'accent sur le plan factoriel complet à deux niveaux afin

de déterminer l'équation du modèle décrivant le processus de cémentation du cuivre par la poudre de zinc dans un réacteur à lit fixe fonctionnant en continu.

Le troisième chapitre décrit le dispositif expérimental mis en place pour l'étude de la réaction de cémentation du cuivre par le zinc, les conditions opératoires ainsi que les techniques de mesure et d'analyse utilisées.

Nous exposerons dans le quatrième chapitre l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude cinétique de la réaction de cémentation du cuivre par le zinc tout en exposant successivement l'influence des paramètres opératoires sur cette dernière.

Le cinquième chapitre cible la présentation du plan d'expérience, la matrice des effets des différents paramètres opératoires ainsi que celle des interactions qui en découle tout en abordant les discussions liées ces derniers.

Le sixième chapitre présente les différentes étapes suivies pour l'élaboration du modèle mathématique régissant la cémentation du cuivre par le zinc dans le réacteur à lit fixe. Une analyse statistique de l'équation de régression fera également l'objet de ce chapitre.

Ce travail sera finalisé par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats importants obtenus, ainsi que quelques perspectives de l'étude.

- [1] - **A. Dib.** « Contribution à l'étude des phénomènes des transferts non stationnaires dans les systèmes thermo-électrochimiques ». Thèse de doctorat, université de Béjaïa (2008).
- [2] - **M. Fouletier, J. B. Mathieu et P. Noual.** « Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie ». Ed. Pluralis, Paris (1980).
- [3] - **L. Makhloufi, H. Hammache et B. Saidani.** « Removal of lead ions from acidic aqueous solutions by cementation on iron ». Wat. Res. Pergamon. **34** (2000) 2517.
- [4] - **L. Makhloufi, B. Saidani, H. Hammache, N. Akilal, et Y. Maloum.** « Preparation on iron of a polypyrrole (ppy) electrode modified with copper by the electrochemical cementation process ». J. Appl. Electrochem. **30** (2000) 1143.
- [5] - **L. Makhloufi, H. Hammache et B. Saidani.** « Electrocatalytic reduction of proton on polypyrrole coatings onto aluminium modified by the electrochemical cementation process ». Electrochemistry Communication **2** (2000) 552.
- [6] - **L. Makhloufi, B. Saidani, C. Cachet et R. Wiart.** « Cementation of Ni²⁺ ions from acidic sulphate solutions onto a rotating zinc disc ». Electrochim. Acta **43** (1998) 3159.
- [7] - **A. Dib.** « Cinétique de cémentation du cuivre par le fer dans un réacteur à lit fixe. Corrélation de transfert de matière ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2001).
- [8] - **L. Makhloufi.** « Influence de la nature du réducteur et de son mode de dissolution sur la réaction de cémentation électrochimique de l'argent par le cuivre en milieu concentré de chlorure ». Thèse de doctorat, université de Sétif, (1996).
- [9] - **G.P. Power et I. M. Ritchie.** « Modern aspect of electrochemistry », vol. 11, Ed. R.E. White, J.O.M. Bockris, B.E. Conway, Plenum Press, New York (1975).
- [10] - **A. Berkani.** « Etude de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc en réacteurs agités ». Thèse de doctorat, I. N. P. de Grenoble, France (1992).

Chapitre 1
Synthèse
bibliographique

1.1. Introduction

Une revue bibliographique des travaux de la littérature se rapportant au procédé de cémentation du cuivre par le zinc ainsi que d'autres systèmes électrochimiques est représentée dans ce présent chapitre. La thermodynamique, la cinétique et les paramètres opératoires supposés influencer sur la vitesse de la réaction de cémentation sont traités.

Nous aborderons, en premier lieu, la thermodynamique des réactions liées au phénomène de cémentation tout en mettant l'accent, en particulier, sur le cas du couple Cu/Zn. Nous exposerons en deuxième lieu le mécanisme de cémentation le plus généralement admis, celui des piles galvaniques en court-circuit.

Nous présenterons, en dernier lieu, une synthèse des particularités cinétiques observées lors de la cémentation du cuivre sur le zinc et à titre de comparaison à celles d'autres couples de métaux tout en discutant les différentes interprétations qui ont été proposées par divers auteurs pour rendre compte des variations observées.

1.2. Définition de la réaction de cémentation

La cémentation est un procédé électrochimique hétérogène dans lequel des ions métalliques (N^{n+}) présents en solution sont précipités par un métal plus réducteur (S) par le biais de la réaction d'oxydo-réduction suivante:



La réaction (1.1) peut être considérée comme le couplage par court-circuit à travers la phase métallique de deux demi-réactions électrochimiques ci-dessous:

➤ réduction ou précipitation du métal noble:



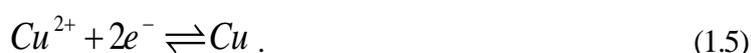
➤ oxydation ou dissolution du métal sacrificiel:



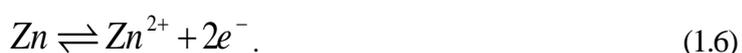
Dans le cas du système Cu/Zn pour lequel notre étude est consacrée, les réactions (1.1), (1.2) et (1.3) s'écrivent alors:



➤ demi-réaction de réduction;



➤ demi-réaction d'oxydation;



Le résultat de la réaction globale (1.4) est la formation d'un dépôt du métal noble (cuivre) sur les plages cathodiques au détriment de la dissolution du métal sacrificiel (zinc) sur les plages anodiques, ce qui constitue un système de micro-piles (figure 1.1) [1-20].

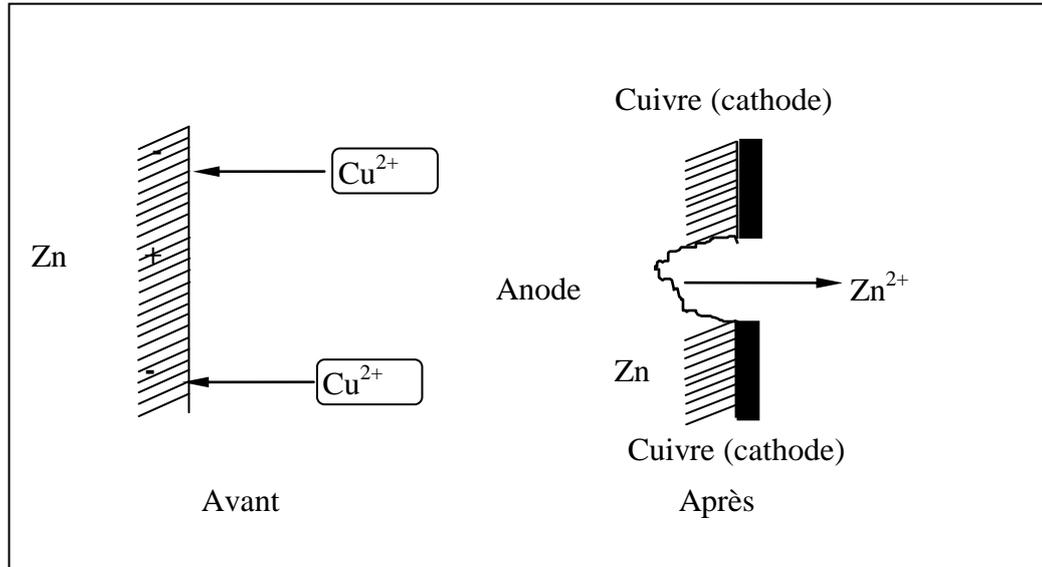


Figure 1.1. Processus de cémentation du cuivre par le zinc et sa présentation sous forme de micro-piles [2-3].

1.3. Analyse thermodynamique des réactions de cémentation

Soit l'équation générale (1.1) de la réaction suivante:



Cette équation est la somme des deux demi-réactions rédox entre les ions N^{n+} du métal noble et le métal sacrificiel (S):



La variation de l'enthalpie libre au cours de la réaction est donnée par [1-3, 10, 21]:

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (1.10)$$

La thermodynamique des solutions permet de relier chaque terme enthalpique aux activités $a(i)$ des espèces (i) en solution:

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + RT \cdot \text{Ln} \{ a(N^{n+}) \} \quad (1.11)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + RT \text{Ln} \left\{ a(S^{s+}) \right\}^{\frac{n}{s}} \quad (1.12)$$

Comme la cémentation est définie comme étant une réaction de corrosion (pile galvanique en court-circuit), on peut alors exprimer l'égalité du travail électrique fourni par la pile (transformation de l'énergie chimique de la réaction qui s'y déroule) et la variation de l'enthalpie libre ΔG , on a :

$$\Delta G = \nu_e FE \quad (1.13)$$

et comme les enthalpies libres standards sont reliées aux potentiels standards E^0 par les relations :

$$\Delta G_1^0 = nFE_{N/N^{n+}}^0 \quad (1.14)$$

$$\Delta G_2^0 = nFE_{S/S^{s+}}^0 \quad (1.15)$$

il vient de (1.10) :

$$\Delta G = nF(E_{S/S^{s+}}^0 - E_{N/N^{n+}}^0) + RT \ln \frac{\{a(S^{s+})\}^{\frac{n}{s}}}{\{a(N^{n+})\}} \quad (1.16)$$

La réaction de cémentation sera spontanée si $\Delta G < 0$, soit :

$$nF(E_{S/S^{s+}}^0 - E_{N/N^{n+}}^0) + RT \ln \frac{\{a(S^{s+})\}^{\frac{n}{s}}}{\{a(N^{n+})\}} < 0 \quad (1.17)$$

c'est à dire tant que :

$$\frac{\{a(S^{s+})\}^{\frac{n}{s}}}{\{a(N^{n+})\}} < \exp \frac{nF}{RT} (E_{N/N^{n+}}^0 - E_{S/S^{s+}}^0) \quad (1.18)$$

Dans le cas de la réaction de cémentation du cuivre par le zinc et si l'on assimile les activités des ions aux concentrations (cas de solutions diluées) on obtient à 25°C [10] :

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} < 2 \cdot 10^{37} \quad (1.19)$$

Cette inégalité montre que la présence des ions zinc (Zn^{2+}) en fortes concentrations dans la solution n'a aucune influence thermodynamique sur la réaction de cémentation du cuivre, qui reste spontanée et irréversible dans tous les cas.

L'équilibre sera atteint lorsque $\Delta G=0$, ce qui signifie thermodynamiquement que la réaction s'arrête quand :

$$\frac{\{a(N^{n+})\}}{\{a(S^{s+})\}^{\frac{n}{s}}} = \exp \frac{nF}{RT} (E_{S/S^{s+}}^0 - E_{N/N^{n+}}^0) \quad (1.20)$$

Pour le cas du système Cu/Zn et si l'on continue d'assimiler activités et concentrations, on obtient à 25°C:

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = 0.5 \cdot 10^{-37} \quad (1.21)$$

Ce résultat (relation 1.21) montre qu'il n'y a aucune limitation thermodynamique à la récupération du métal noble et qu'il est théoriquement possible d'extraire le cuivre jusqu'à épuisement total de la solution cuivrique.

1.4. Mécanismes des réactions de cémentation

1.4.1. Mécanisme des piles galvaniques en court-circuit

Le mécanisme de cémentation généralement admis est celui des piles galvaniques en court-circuit. Ce modèle implique les différentes étapes illustrées sur la figure (1.2), les unes mettant en jeu des phénomènes de surfaces et les autres des phénomènes de transfert de matière [1-3, 10, 21-23].

- Aux sites cathodiques

1- transport des ions N^{n+} du cœur de la solution, à travers la couche limite de diffusion, vers la surface du solide et adsorption;

2- conduction des électrons issus de la dissolution du métal sacrificiel à travers la phase métallique (substrat + dépôt) et transfert de charge;

3- incorporation de l'élément N dans le réseau cristallin.

- Aux sites anodiques

4- sortie de S de son réseau cristallin pour former un ion;

5- diffusion des ions S^{s+} à travers la couche de dépôt vers l'interface métal-solution (cette étape est absente en début de cémentation);

6- désorption et transfert des ions S^{s+} vers le cœur de la solution à travers la couche limite de diffusion.

Fréquemment, une étape est intrinsèquement lente et constitue, de ce fait, l'étape limitante de tout le processus. Il en ressort, que la seule manière d'accélérer la vitesse globale consiste en l'augmentation de la vitesse de l'étape la plus lente en changeant les variables physiques telles que la température et l'hydrodynamique du système [2-3, 24-25].

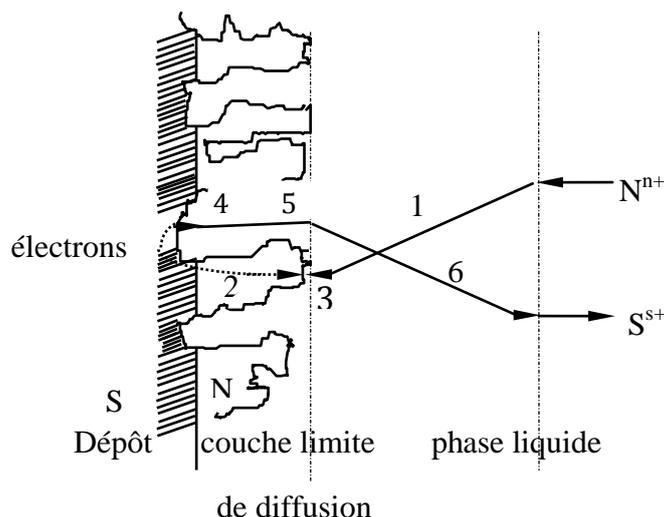


Figure 1.2. Illustration des différentes étapes d'une réaction de cémentation [2-3, 24-25].

1.5. Méthode d'étude des réactions de cémentation

La méthode la plus utilisée pour suivre la cinétique de la réaction consiste à prélever des échantillons de la solution à intervalles de temps réguliers. Les échantillons sont dosés à la fois en ion N^{n+} du métal noble et en ion S^{s+} du métal sacrificiel. La méthode la plus indiquée pour l'analyse est la spectrophotométrie d'absorption atomique (voir chapitre 3).

La cémentation est effectuée à partir des solutions diluées contenant le plus souvent de 1 à 10^4 mg l^{-1} en cuivre. Elle est pratiquée dans des solutions sulfuriques ou chlorhydriques dont le pH est imposé entre 2 et 5. La température de travail est généralement peu élevée (pour éviter une consommation énergétique inutile).

Les paramètres principaux de la cémentation sont [1, 2, 10]:

- composition de la solution: concentration en ion N^{n+} , S^{s+} , H^+ et en oxygène;
- la nature de l'agent cémentant: type, granulométrie;
- les paramètres opératoires: hydrodynamique (agitation ou vitesse d'écoulement), température, temps de séjour.

1.6. Cinétique de cémentation

1.6.1. Evolution temporelle de la concentration

Centnerszer et Drucker rapporté par Berkani, ont été les premiers auteurs à établir une loi cinétique apparente du premier ordre pour la réaction de cémentation du cuivre par le zinc et à identifier comme étape limitante la diffusion des ions Cu^{2+} vers la surface du zinc. Depuis, toutes les études cinétiques ont confirmé ce contrôle diffusionnel [10].

Pour le système Cu/Zn en lit fixe qui fait l'objet de ce travail, les données de la littérature [26] montrent que l'allure de la courbe cinétique suggère l'existence d'au moins deux étapes successives, durant lesquelles nous pouvons noter que le logarithme du rapport des concentrations initiale et à l'instant t de l'espèce Cu^{2+} en solution varie linéairement en fonction du temps.

Les mêmes évolutions temporelles de la concentration ont été observées sur de nombreux systèmes, tels que Cu/Zn en réacteur agité [10, 27], Cu/Zn sur disque tournant [18, 21, 28-30] (figure 1.3), Cu/Fe en réacteur à lit fixe (figure 1.4) et fluidisé (figure 1.5) [2, 9, 25].

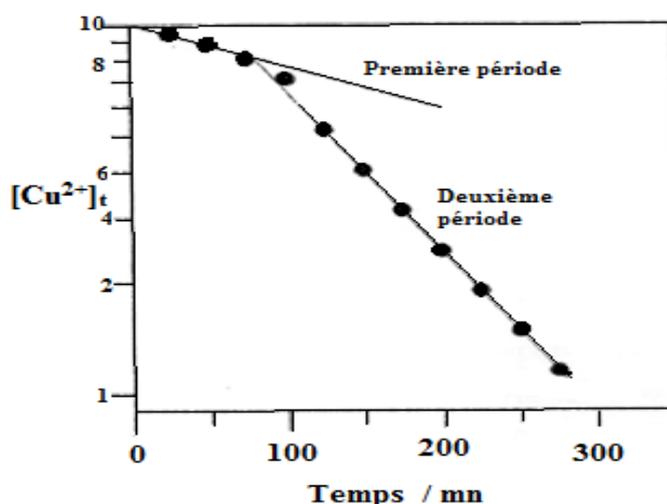


Figure 1.3. Evolution temporelle de la concentration en ion Cu^{2+} . Système Cu/ Zn sur disque tournant [18].

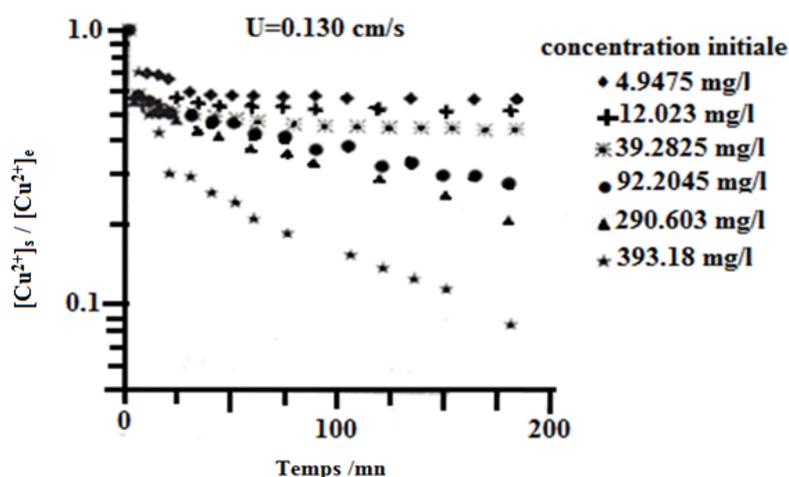


Figure 1.4. Evolution temporelle de la concentration en ion Cu^{2+} . Système Cu/Fe en réacteur à lit fixe [2].

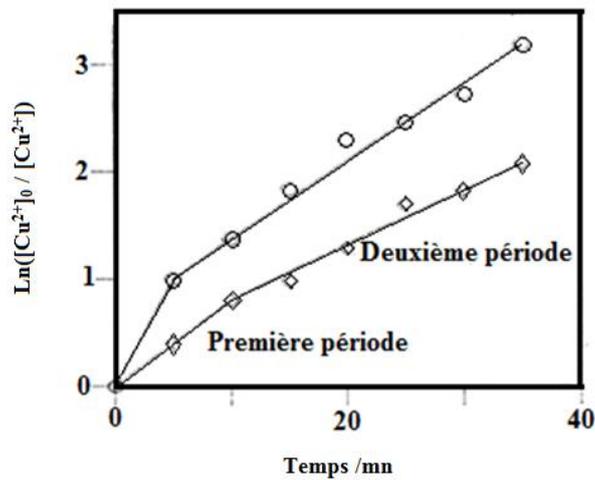


Figure 1.5. Evolution temporelle de la concentration en ion Cu^{2+} pour deux expériences différentes. Réacteur à lit fluidisé [2, 31].

Pour un disque tournant (figure 1.3) et une cinétique en régime limite de diffusion, la représentation de $\text{Ln}([\text{N}^{n+}]_t / [\text{N}^{n+}]_0)$ en fonction du temps doit être linéaire pendant toute la durée de cémentation. Cependant, les résultats rapportés dans la littérature, pour une telle configuration, montrent qu'une telle variation est rarement observée et une déviation par rapport à celle-ci est souvent remarquée. On constate alors un changement net de pente au cours du processus de cémentation. Cette accélération de la vitesse de cémentation est généralement attribuée à un effet de la morphologie du dépôt. En effet, quelques exceptions ont été relevées, notamment dans le cas de la cémentation du couple Hg/Cu où la linéarité en fonction du temps est vérifiée pendant toute la durée de la réaction. Dans ce cas le dépôt liquide ne modifie pas la surface active (figure 1.6) [2, 21, 28-32].

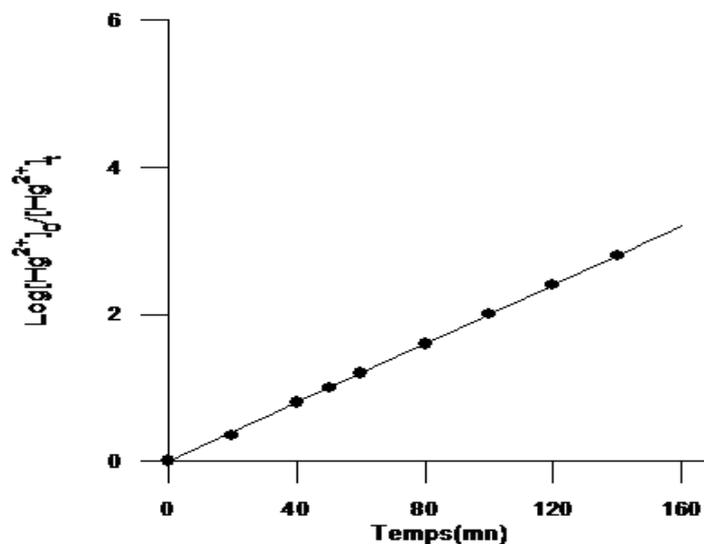


Figure 1.6. Courbe cinétique sans cassure. Système Hg/Cu [2, 28].

Certains auteurs [2-8, 10, 18] attribuent les variations de la constante cinétique (K) en cours de cémentation à une augmentation de l'aire cathodique et des modifications de la rugosité du dépôt. Ainsi, pour le système Cu/Zn, ils définissent une masse critique du dépôt pour laquelle la transition entre les deux régimes cinétiques apparaît. Soit m^* cette masse critique, on peut alors écrire :

$$\text{pour } m < m^* \quad \text{Ln} \frac{[Cu^{2+}]_0}{[Cu^{2+}]_t} = K_1 t \quad (1.22)$$

$$\text{pour } m > m^* \quad \text{Ln} \frac{[Cu^{2+}]_0}{[Cu^{2+}]_t} = K_2 t; \quad K_2 > K_1 \quad (1.23)$$

Les résultats obtenus par A. Berkani [10] et P. H. Strickland [18] montrent que le deuxième régime est atteint après un dépôt de l'ordre de 1.89 et 0.4 mg/cm² respectivement. En revanche, les résultats obtenus par Zaghbi [28], pour le couple Cu/Zn en milieu sulfate sur disque tournant, semblent quant à eux remettre en cause cette idée de masse critique de dépôt, puisque la masse spécifique du cuivre cémentée, au moment où apparaît la phase accélérée de la cinétique, varie notablement avec la concentration initiale $[Cu^{2+}]_0$. Cette variation est de l'ordre 0.3 mg/cm² pour $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-4}$ mol/l, elle est de 23 mg/cm² pour $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-2}$ mol/l.

Notons que lorsque le dépôt formé est couvrant et compact, il conduit à un ralentissement, voire un arrêt, de la réaction de cémentation par blocage des sites anodiques. Il en ressort que les allures des courbes cinétiques sont diverses et fonction du système à considérer, et celles obtenues, selon la littérature, avec un métal sacrificiel à l'état divisé sont rassemblées dans la figure (1.7).

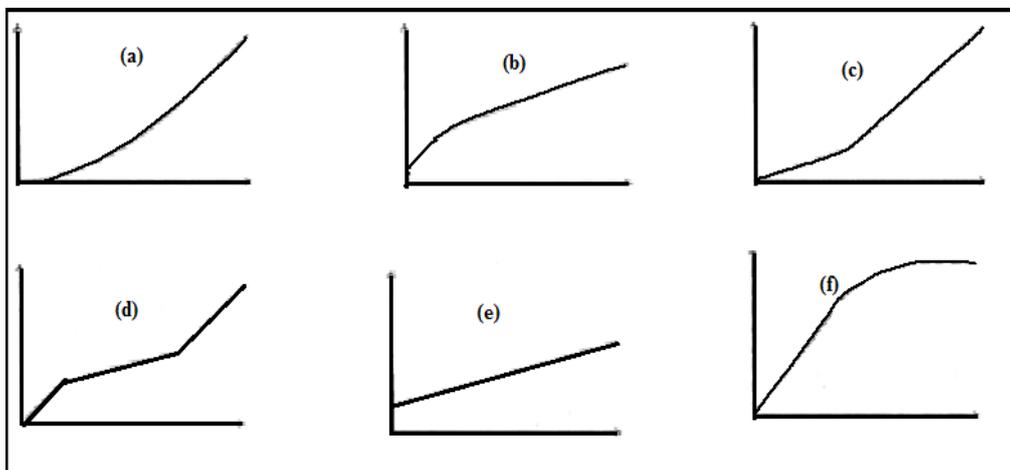


Figure 1.7. Les différentes allures des courbes cinétiques de la littérature obtenues avec un métal sacrificiel à l'état divisé [10].

1.6.2. Influence des paramètres opératoires sur la cinétique de cémentation

1.6.2.1. Influence de la concentration initiale en ion à réduire

Dans la pratique industrielle la concentration en ion à réduire peut varier à tout moment (tableau 1.1). Il est important, donc, d'évaluer l'influence que peut avoir cette concentration sur la vitesse de cémentation.

Sources industrielles	Intervalles des concentrations (mg l^{-1})
revêtement argent	3-900
revêtement cuivre jaune (laiton)	4-44
laiton broyé	4-888
cuivre broyé	19-800
fabrication de sulfate du cuivre	433

Tableau 1.1. Teneur en cuivre dans les eaux usées industrielles [16].

Selon Berkani, la concentration initiale $[\text{Cu}^{2+}]_0$ peut influencer de quatre manières différentes la réaction de cémentation du cuivre par de la poudre de zinc:

- Cette concentration intervient sur les propriétés physiques de la solution (coefficient de diffusion des ions Cu^{2+} et viscosité).
- La quantité de cuivre présente en solution, donc $[\text{Cu}^{2+}]_0$, détermine la masse de dépôt cémenté sur le zinc, et comme le dépôt de ciment influe sur la cinétique apparente, il a pu prévoir que la concentration $[\text{Cu}^{2+}]_0$ va agir sur le comportement cinétique observé.
- Son étude morphologique a démontré une influence de $[\text{Cu}^{2+}]$ sur la structure du dépôt. Cette structure peut avoir des répercussions sur l'agglomération des particules, car elle va déterminer la stabilité des agglomérats.
- L'existence d'alliage Cu-Zn détecté à faible concentration initiale $[\text{Cu}^{2+}]$ a démontré l'influence de ce paramètre sur la composition final du dépôt.

L'ensemble des considérations précédentes prévoit une influence complexe du facteur $[\text{Cu}^{2+}]_0$ sur la vitesse de cémentation. Ceci est confirmé par les résultats expérimentaux obtenus par Berkani en faisant varier $[\text{Cu}^{2+}]_0$ en gardant constante la masse de poudre de zinc. Ces derniers sont difficiles à interpréter car seules quelques expériences ont donné lieu à des courbes cinétiques présentant une rupture de pente.

Pour une réaction sous contrôle diffusionnel, la constante cinétique est en principe indépendante de la composition de la solution et on s'attend à ce que la constante cinétique est proportionnelle au coefficient de transfert de matière et que cette dernière reste invariable au cours de la réaction dans la mesure où l'hydrodynamique et la température du

système restent inchangées (dans le domaine qui ne soit pas suffisamment large pour affecter les propriétés physiques comme la diffusivité ou la viscosité) [10].

Effectivement, tel est le cas pour différents systèmes comme Cu/Fe en réacteur agité [16] (tableau 1.2), Cu/Fe en réacteur à lit fixe [33] et Pb/Fe en réacteur à lit fixe [17]. Mais pour d'autres systèmes la constante de la réaction de cémentation est fonction de la concentration initiale en cations métalliques: la loi de variation peut être décroissante pour le système Cu/Fe rapporté par [28] (figure 1.8), ou croissante: Cu/Zn en réacteur à lit fluidisé [31] (figure 1.9), Cu/Fe sur électrode volumique [25] (figure 1.10), Cu/Fe en réacteur à lit fixe (figure 1.11) [2], et en réacteur agité [10] (figure 1.12) et Ag(I)/Cu sur disque tournant [32] (figure 1.13). Les auteurs évoquent toujours une influence de la concentration initiale en ion à réduire sur la morphologie du dépôt.

Réaction	Concentrations initiales en ion cuivre (mg/l)	constante de vitesse K (h ⁻¹)
Cu ²⁺ → Cu	100	0.256
	50	0.246
	26	0.252
	10	0.204

Tableau 1.2. Constantes de vitesse de la réaction de cémentation du cuivre pour différentes concentrations initiales en ion cuivre [16].

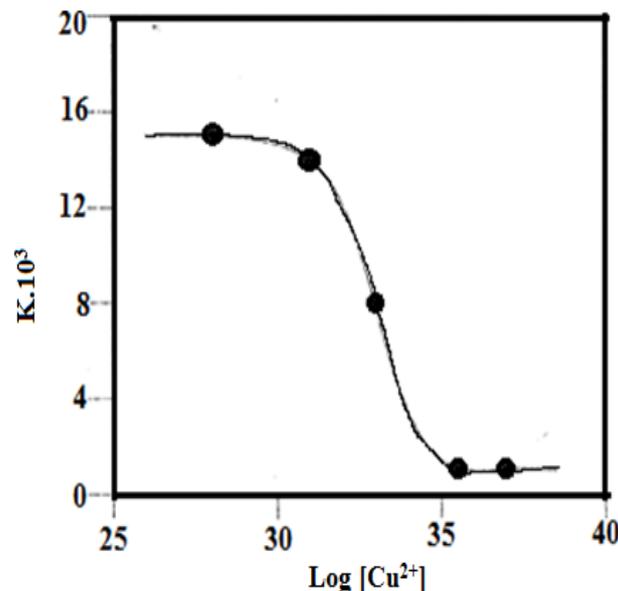


Figure 1.8. Influence de la concentration initiale sur la vitesse de cémentation. Système Cu/Fe rapporté par [2] et [28].

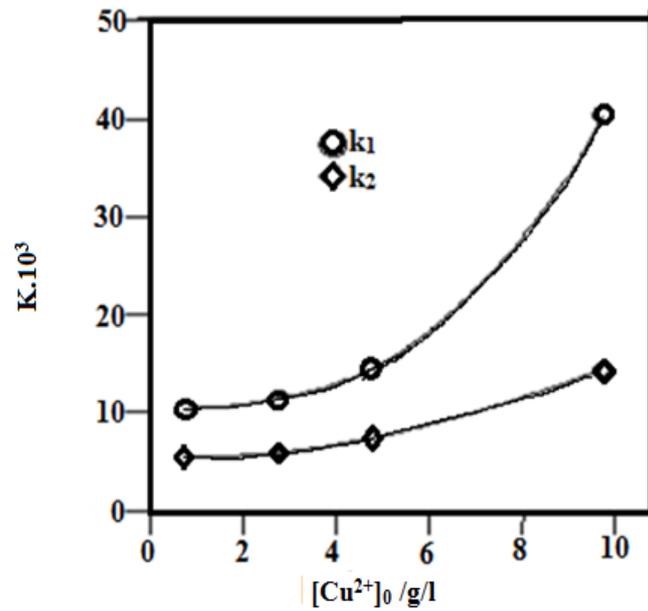


Figure 1.9. Influence de la concentration initiale sur la vitesse de cémentation des deux phases cinétique pour le système Cu /Zn en réacteur à lit fluidisé [31].

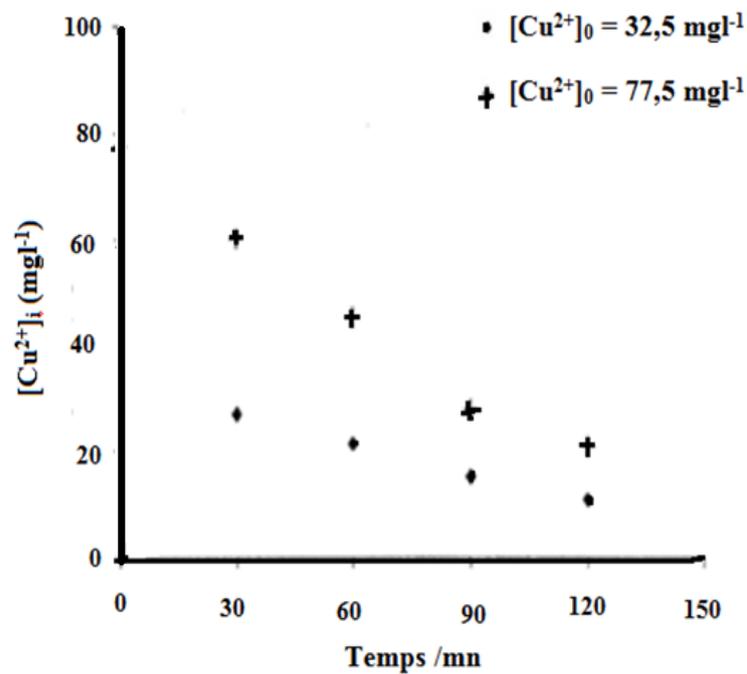


Figure 1.10. Influence de la concentration initiale sur la vitesse de cémentation. Système Cu/Fe sur électrode volumique [25].

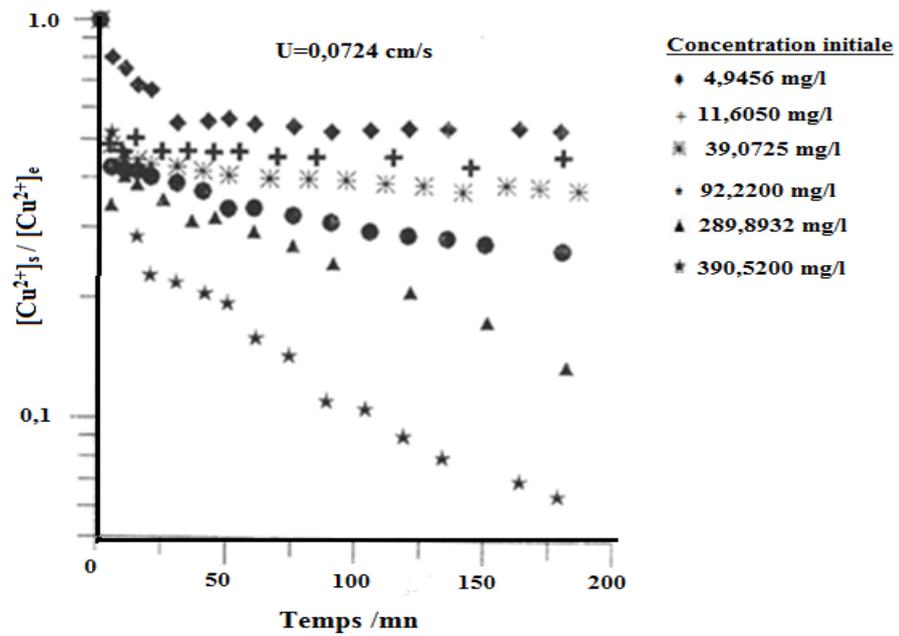


Figure 1.11. Influence de la concentration initiale sur la vitesse de cémentation. Système Cu/Fe en réacteur à lit fixe [2].

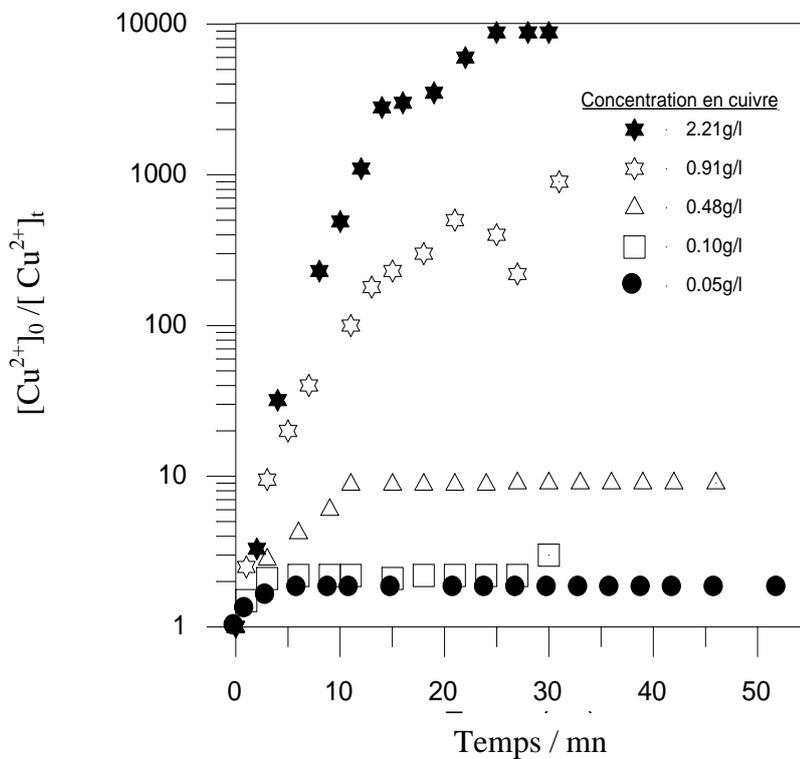


Figure 1.12. Influence de la concentration initiale en ion cuivre sur la cinétique de cémentation. Cas du système Cu/Zn en réacteur agité [10].

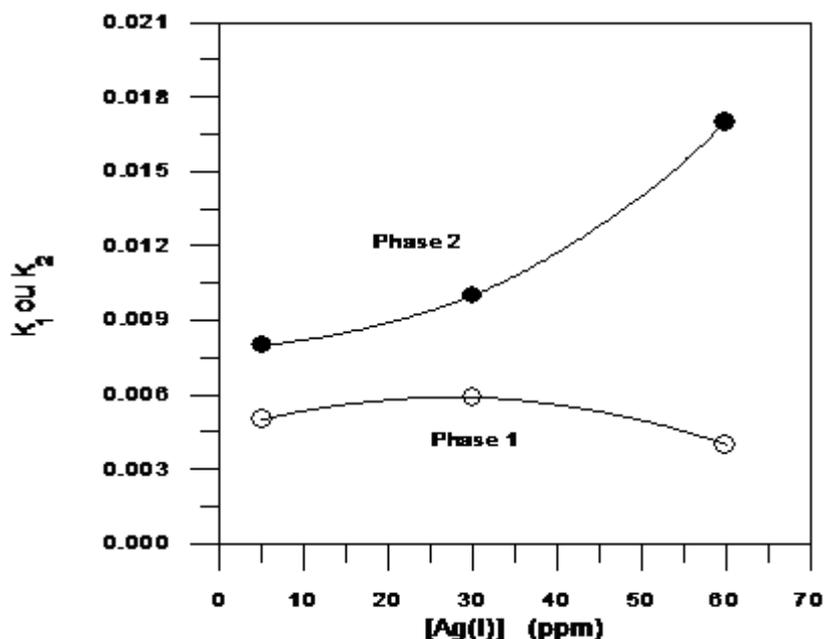


Figure 1.13 . Influence de la concentration initiale en ion cuivre sur la vitesse de cémentation des deux phases cinétiques. Cas du système Ag(I)/Cu sur disque tournant [22].

1.6.2.2. Influence de la concentration initiale en ion du métal cémentant

1.6.2.2.1. Influence de la concentration en ions zinc

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

Les expressions thermodynamique de la cémentation montrent que la présence des ions S^{s+} en fortes concentrations n'a pas d'incidence thermodynamique sur la réaction de cémentation. Cependant, des effets cinétiques sont souvent rapportés. Ainsi, pour le système Cu/Zn étudié sous argon sur électrodes fixe et tournante, Zaghbi [28] a constaté dans les deux cas une diminution notable de la constante cinétique lorsque la concentration en ion Zn^{2+} augmente (figures 1.14 et 1.15). Le même effet a été observé sur disque tournant pour les couples Co/Zn [21] et Ag/Cu [34].

Les auteurs [20, 24, 28, 34] attribuent la diminution de la constante vitesse, en présence d'une forte concentration en ion du métal cémentant, à une diminution du coefficient de diffusion des ions nobles liée à une augmentation de la viscosité de la solution. Toutefois, l'étude menée par Berkani [10] sur le couple Cu/Zn en réacteur agité, a montré que les ions Zn^{2+} n'ont pas d'influence sur la constante de vitesse du système Cu/Zn dans la gamme des concentrations explorée ($[Zn^{2+}]_0 = 0$ à 1000 ppm, $[Cu^{2+}]_0 = 500$ ppm).

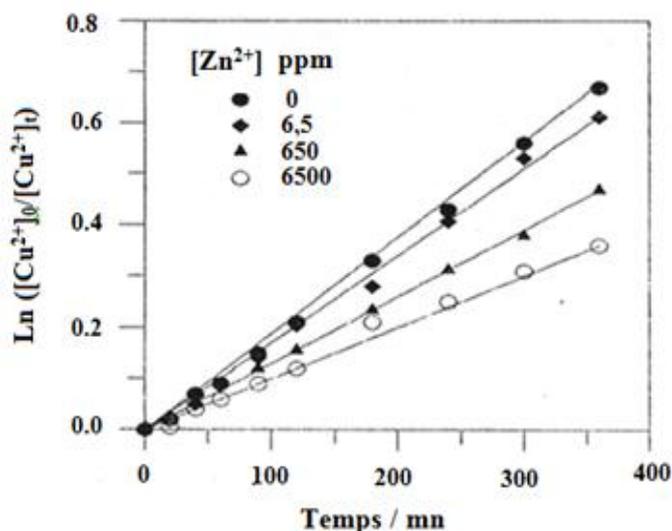


Figure 1.14. Influence de la concentration initiale en ion Zn^{2+} sur la cinétique de cémentation du cuivre sur une électrode fixe de zinc [28].

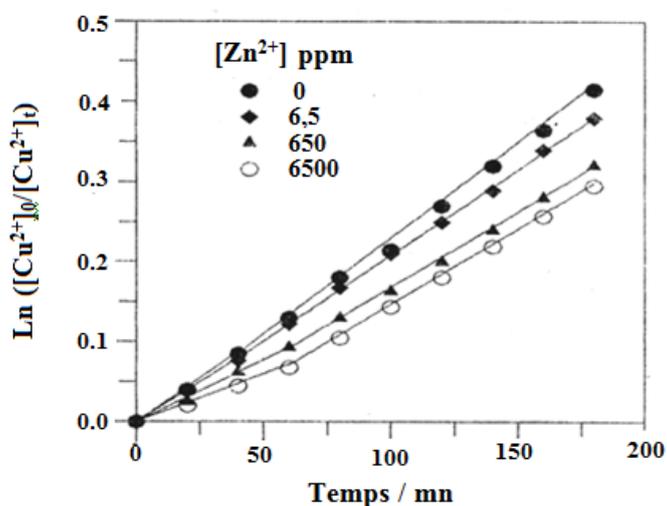


Figure 1.15. Influence de la concentration initiale en ion Zn^{2+} sur la vitesse de cémentation du cuivre sur une électrode à disque tournant de zinc [28].

Lee et al. observent pour le même couple Cu-Zn et sous air, un tout autre comportement des constantes cinétiques k_1 et k_2 (relatives respectivement à la phase cinétique initiale et accélérée) avec $[Zn^{2+}]_0$, k_1 est indépendante de $[Zn^{2+}]_0$ jusqu'à une concentration de 10g/l en ions Zn^{2+} ($[Cu^{2+}]_0=10\text{ppm}$). En revanche, k_2 augmente avec $[Zn^{2+}]_0$, passe par un maximum à environ $[Zn^{2+}]_0=1\text{g/l}$, puis diminue. Les auteurs suggèrent une influence des surfaces des ions Zn^{2+} qui provoquerait une variation de la vitesse du processus chimique [10].

1.6.2.2.2. Influence de l'excès molaire en zinc

L'étude de l'influence de la quantité de poudre de zinc menée par Berkani a montré que la vitesse de cémentation augmente avec l'excès molaire de zinc p/s (tableau 1.3 et figure 1.16), il a constaté que l'épuisement final de la solution en ions Cu^{2+} est d'autant plus prononcé que le rapport p/s est élevé.

p/s	Taux d'élimination du cuivre (%)
1.5	78.3
2.0	93.1
3.0	99.9

Tableau 1.3. Influence de l'excès molaire de zinc sur le taux de récupération du cuivre [10].

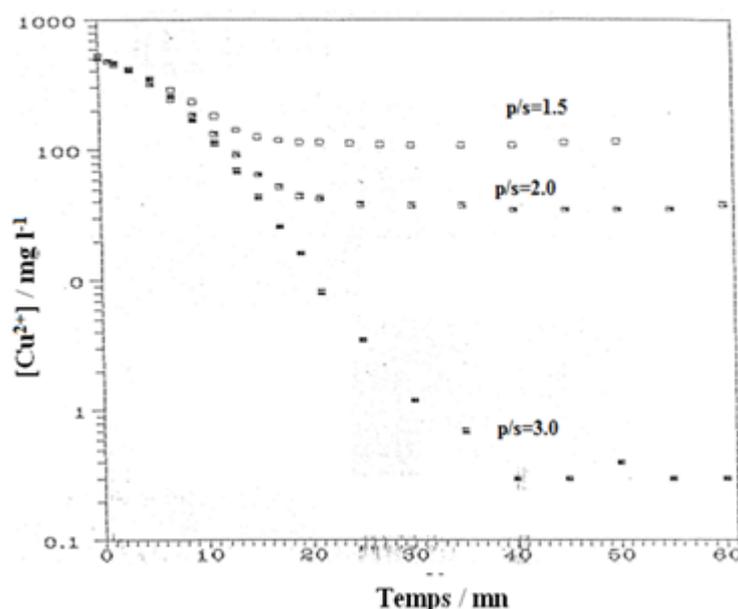


Figure 1.16. Influence de l'excès molaire de zinc sur le taux de récupération du cuivre [10].

1.6.2.2.3. Influence de la granulométrie de la poudre de zinc

L'analyse de l'influence de la granulométrie de la poudre de zinc sur l'allure des courbes obtenues par Berkani a montré que ces dernières sont classées en deux groupes: un premier où une rupture assez distinguée de la pente entre deux parties linéaires, la pente de la deuxième droite étant supérieure à celle de la première, un second où la portion initiale n'est pas linéaire (elle croît au cours du temps) et la deuxième étape est cependant du premier ordre (figure 1.17). Cette diversification dans le comportement cinétique n'a pas été expliquée par l'auteur [10].

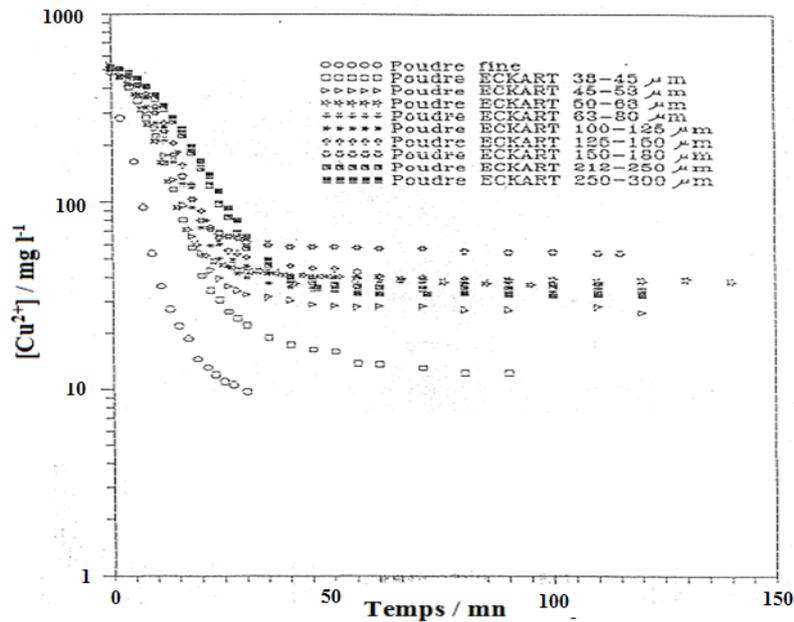


Figure 1.17. Influence de la granulométrie de la poudre de zinc [10].

1.6.2.2.4. Influence de l'état de surface initial de la poudre de zinc

La présence d'une couche d'oxyde sur la surface des grains de zinc est indiscutable car la poudre est généralement stockée (depuis une longue période) et manipulée en présence d'air.

Les résultats obtenus par Berkani montrent que l'état de surface initial des grains de zinc, conditionné par le traitement subi par la poudre avant cémentation, a une influence importante sur la vitesse de réaction et sur le taux d'élimination du cuivre (déterminé par la position du palier sur la courbe cinétique). La présence d'une couche d'oxyde à la surface du métal sacrificiel peut influencer de trois manières différentes sur une réaction de cémentation:

a) Le film d'oxyde peut constituer une barrière entre les réactifs, empêchant ainsi toute les réactions. L'étude détaillée menée sur ce problème par Hope et al. (1977) à montrer que la couche d'oxyde n'empêche la réaction de cémentation de se produire que dans le cas d'un nombre restreint de métaux tels que le nickel ou l'aluminium.

b) La couche d'oxyde ne bloque pas la réaction de cémentation, soit parce que les électrons peuvent la traverser librement (c'est l'hypothèse envisagée par Hope et al., 1977, pour des métaux sacrificiels tels que le cuivre, le zinc, le fer, le cadmium, le plomb, le cobalt et le manganèse), soit parce que le film d'oxyde est rompu par endroits où la surface réactionnelle est alors constituée d'une succession de zones actives (zones de rupture du film d'oxyde) et de zones inactives (zones oxydées).

c) Le troisième type d'influence que peut avoir un film d'oxyde sur une réaction de cémentation, est un effet électrochimique. Les résultats de Hope et al. (1977) montrent que dans le cas de zinc, la présence d'une couche d'oxyde ne provoque pas d'augmentation sensible du potentiel de l'électrode de zinc. Par conséquent, l'intersection entre la courbe de polarisation cathodique correspondant à la réduction des ions Cu^{2+} et la courbe de polarisation anodique correspondant à la dissolution du zinc a lieu dans tous les cas dans la région du courant limite de diffusion du cuivre [10].

1.6.2.3. Influence du pH

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

L'effet favorable de l'augmentation de l'acidité sur la cinétique de cémentation est justifié, en général, par la dissolution rapide des films d'oxydes présents à la surface du métal sacrificiel. Ceci conduit à la libération des sites actifs supplémentaires pour la cémentation. Une autre explication a été rencontrée, elle relie l'augmentation de la constante cinétique avec le pH à une modification de la structure du milieu de diffusion (H_2O) du fait que la concentration en ion H_3O^+ influe sur les liaisons hydrogène (figure 1.18 et 1.19) [2, 10].

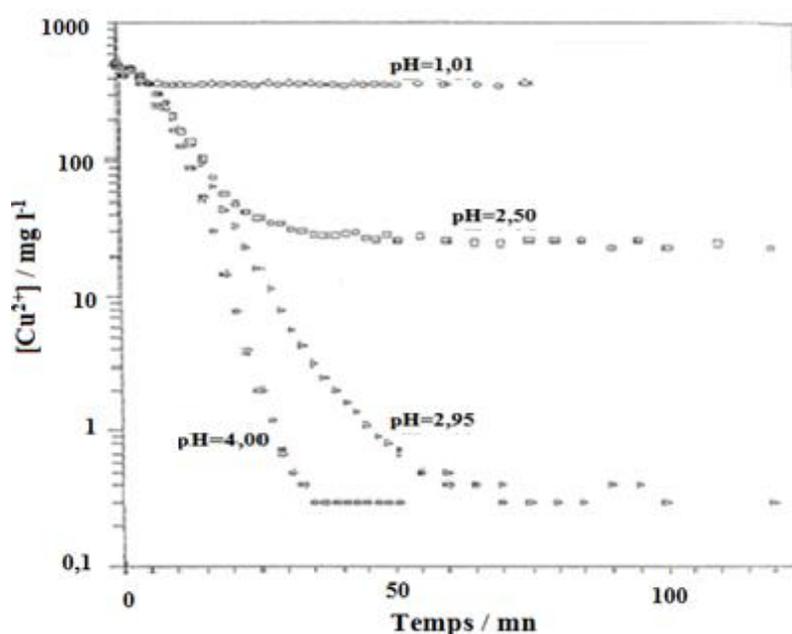


Figure 1.18. Influence du pH sur la cinétique de cémentation du cuivre sur la poudre de zinc [10].

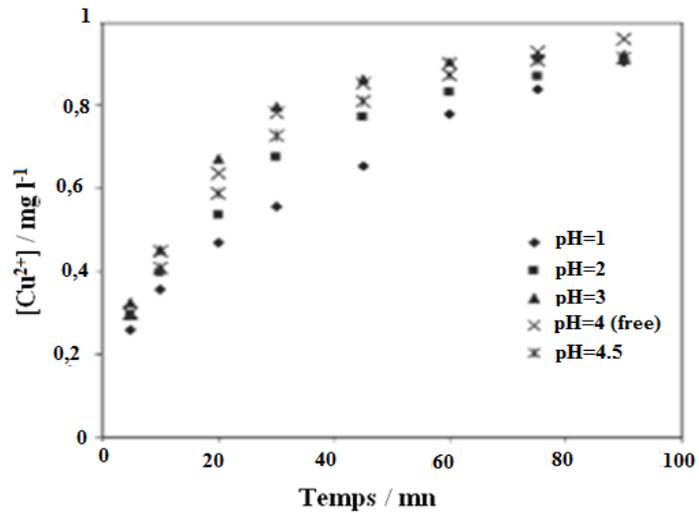


Figure 1.19. Influence du pH sur vitesse de cémentation du cuivre [35].

En revanche, une diminution de la vitesse de cémentation lorsque l'acidité augmente est attribuée à une diminution du nombre de sites cathodiques disponibles pour la décharge des ions du métal cémenté, du fait qu'une partie de ces sites est le siège de la réduction des ions H^+ (par exemple Agrowel et al. 1980 pour le système Cu-Fe). On peut penser, alors, que l'hydrogène formé ralentirait la vitesse de cémentation par désorption lente [2, 10].

Comme il vient d'être énoncé précédemment, le pH a une influence capitale sur le phénomène de cémentation. Afin d'observer son évolution au cours de cette dernière, certains auteurs [10] ont constaté que ce dernier évolue dans le temps (figure 1.20).

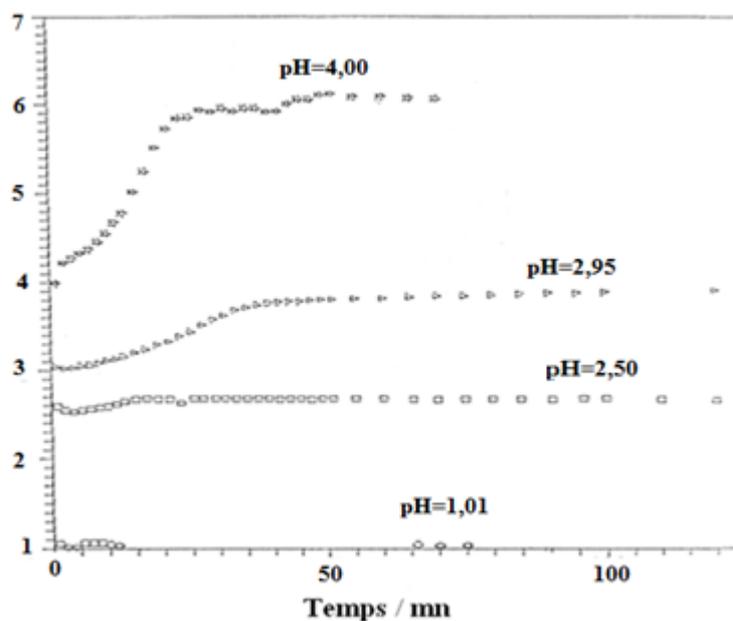


Figure 1.20. Evolution temporelle du pH sur la cinétique de cémentation du cuivre sur la poudre de zinc pour différentes valeurs du pH initial [10].

1.6.2.4. Influence de la température

L'effet favorable de la température sur la vitesse d'un processus (figure 1.21 et 1.22) peut être évalué par la valeur de l'énergie d'activation E_a . Cette dernière est déterminée en portant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température (loi d'Arrhénius):

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} \quad (1.24)$$

On admet habituellement que:

Si $E_a < 6 \text{ kcal mol}^{-1}$, la réaction est limitée par la diffusion des ions dans la solution. C'est le cas du système Cu/Zn en réacteur agité [10, 19]. Une étude bibliographique montre qu'un certain nombre de systèmes répondent correctement à ce critère diffusionnel, parmi ceux-ci on trouve: Cu/Fe sur disque tournant [1] et en réacteur agité [9] où l'énergie d'activation est estimée respectivement à 5 et 5.26 kcal mol⁻¹, Pb/Fe en réacteur agité [23], Ag/Cu et Cd/Zn sur disque tournant [1].

Si $E_a > 6 \text{ kcal mol}^{-1}$, la vitesse de la réaction est contrôlée par un autre processus qui peut être réactionnel. C'est le cas de la cémentation sur disque tournant des couples Co/Zn [24] et Au/Fe [36]. Notons que les courbes d'Arrhénius présentent, dans certains cas, une rupture de pente [10, 18, 29]. Les auteurs pensent alors à un changement systématique du régime contrôlant la réaction de cémentation, induit par un changement de la morphologie du dépôt, avec la température. Tel est le cas de Andolfatto qui a obtenu pour le système Cu²⁺/Zn, une valeur de l'énergie d'activation de 2.9 kcal mole⁻¹ à basse température et une valeur de 20 kcal mole⁻¹ aux températures élevées et conclut à la transition d'un contrôle diffusionnel à basse température à un contrôle réactionnel à forte température. En fait, il est peu probable que le processus chimique devienne limitant aux températures élevées et son étude demande à être complétée par l'examen de la variation de la morphologie du dépôt de cuivre avec la température. Une compilation des valeurs de l'énergie d'activation pour les principales réactions de cémentation a été publiée et est reportée dans le tableau (1.4).

Système	Ea (kcal mol ⁻¹)
Cu ²⁺ /Fe	3-5
Cu ²⁺ /Zn	3-3.3
Ag ⁺ /Fe	3
Ag ⁺ /Zn	3
Ag ⁺ /Cu	5
Cd ²⁺ /Zn	4.7
Pd ²⁺ /Cu (ClO ₄ ⁻)	9.5 (pH= 1)
Au/Zn (CN ⁻)	7.4 (pH= 3)

Tableau 1.4. Valeurs de l'énergie d'activation pour différents systèmes [1, 28].

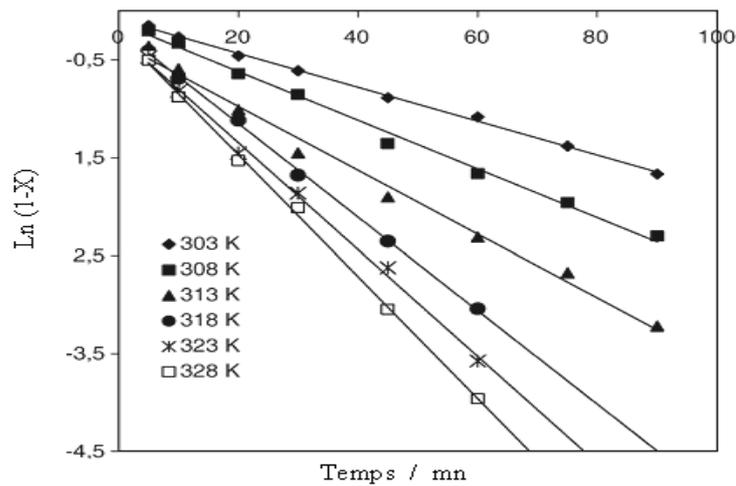


Figure 1.21. Influence de la température. Système Cu/Zn [35].

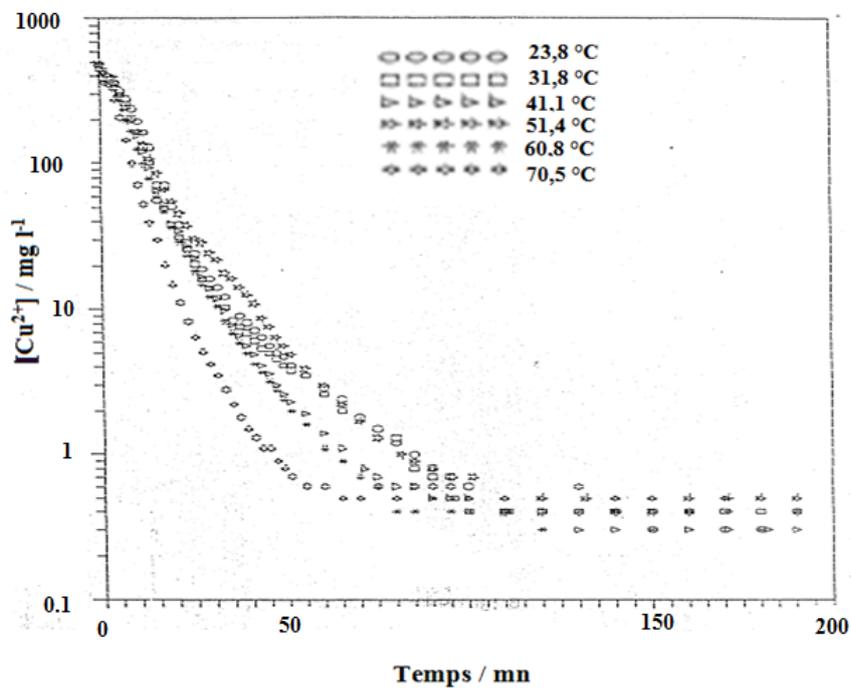


Figure 1.22. Influence de la température Système Cu/Zn [10].

1.6.2.5. Influence de l'hydrodynamique

L'influence de l'hydrodynamique est un deuxième critère utilisé pour déterminer le type de contrôle cinétique en cémentation. En général, lorsque la réaction étudiée est sous contrôle diffusionnel, la constante cinétique augmente avec la vitesse d'écoulement ou d'agitation. Les résultats de la littérature montrent qu'un certain nombre de systèmes répondent correctement à ce critère diffusionnel, parmi ceux-ci on trouve Cu/Zn en réacteur agité (figure 1.23) [10, 19], sur disque tournant [28-29] et en lit fixe [37], Cu/Fe en réacteur agité [9], en lit fixe (figure 1.24) [2, 33] et sur électrode volumique (figure 1.25) [25] et sur électrode tournante [20], Pb/Fe en réacteur agité [23] et en lit fixe [17].

Ce n'est cependant pas toujours le cas. Par exemple, Annamalai et Murr, rapporté par A. Berkani [10], constatent que la constante cinétique de la réaction augmente avec la vitesse d'agitation, passe par un maximum puis diminue. Les auteurs expliquent leurs résultats par le fait qu'au delà d'une certaine vitesse d'agitation le dépôt formé devient compact et couvrant.

Il en ressort que pour déterminer le mécanisme limitant en cémentation, il est important d'utiliser simultanément les deux critères: influence de l'hydrodynamique et influence de la température, en tenant compte de la morphologie du dépôt lors de l'interprétation des résultats, car la présence d'un dépôt à une influence profonde sur la cinétique de cémentation.

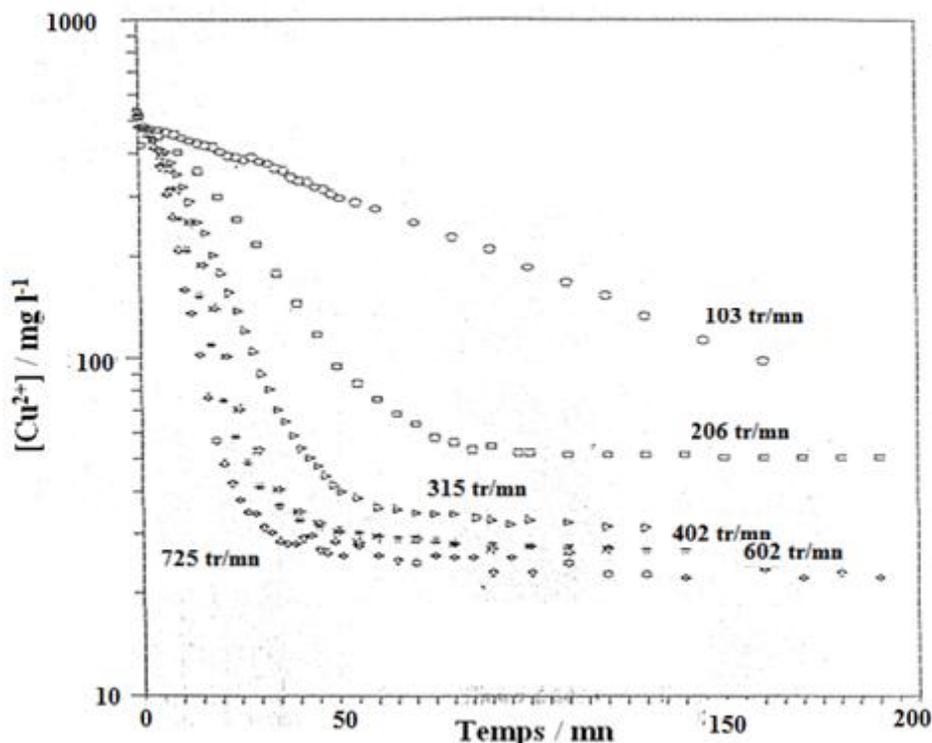


Figure 1.23. Influence de la vitesse d'agitation [10].

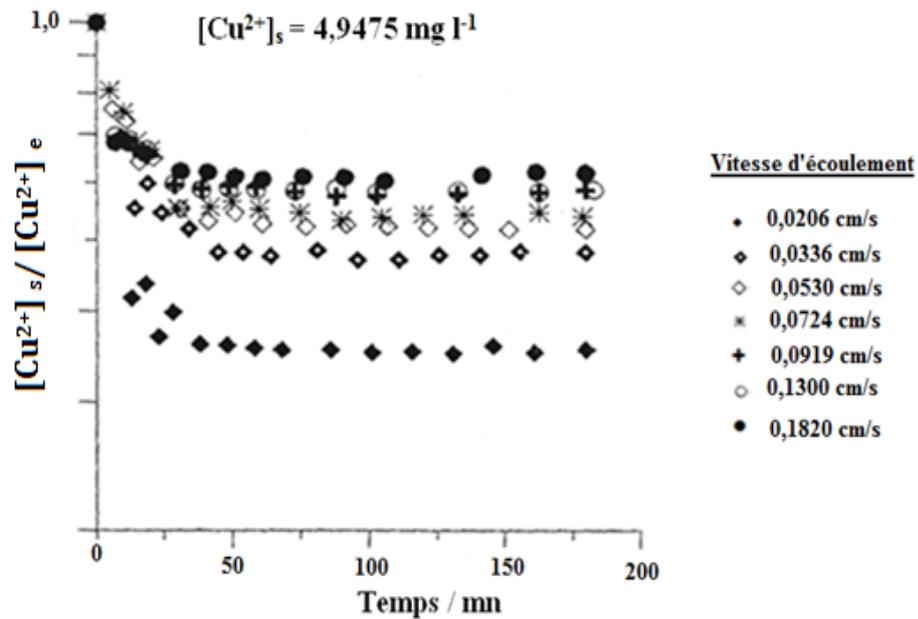


Figure 1.24. Influence de l'hydrodynamique en réacteur à lit fixe [2].

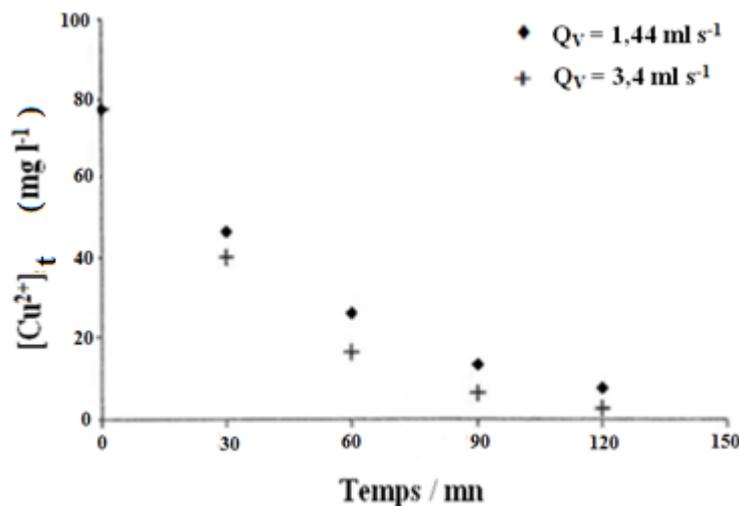


Figure 1.25. Influence de l'hydrodynamique en réacteur à électrode volumique [25].

1.6.2.6. Influence d'espèces non cémentée présentes en solution

En cémentation du cuivre par le zinc en milieu SO₄²⁻, Higgs (rapporté par Berkani) a réalisé des essais pour évaluer l'influence de la présence en solution d'espèces plus électropositives que le zinc. Il a alors constaté qu'en présence d'ions Mn²⁺, Mg²⁺ ou Al³⁺, l'accélération observé sous azote n'apparaissait plus. De plus, en présence de 40 g l⁻¹ de K⁺, la réaction de cémentation ne se produit même plus. Aucune explication n'est proposée par l'auteur. Episkoposyan et al. ont également constaté un effet bénéfique de la présence

de Na^+ (sous forme de NaCl) sur la cémentation du cuivre par le zinc en milieu chlorure qui peut être dû à l'augmentation de conductivité de la solution [10].

1.7. Facteurs compliquant les études cinétiques en cémentation

1.7.1. Complications inhérentes à la réaction

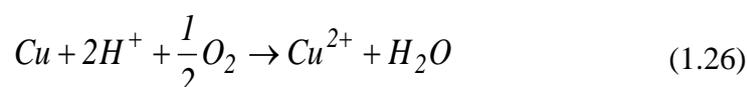
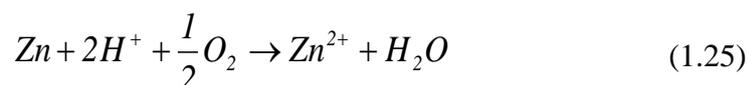
La variation de nombres de sites potentiels (sites actifs) initiaux, la variation des aires cathodiques et anodiques en cours de cémentation conséquemment à la dissolution du métal sacrificiel et à la déposition du métal cémenté, sont autant des spécificités des réactions de cémentations qui en compliquent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

1.7.1.1. Réactions secondaires

La stœchiométrie de la réaction (1.4) conduit à une consommation théorique du zinc de 1.03 kg par kg de cuivre récupéré. Cependant, la consommation réelle du zinc est plus élevée [6]. Cet écart à la stœchiométrie est du à des réactions secondaires de corrosion liées à la présence des ions H^+ et de l'oxygène dissous [10, 16, 23].

1.7.1.1.1. Action de l'oxygène

L'oxygène participe à un certain nombre de réactions, dont l'oxydation de Zn et du cuivre:



Cependant, nous signalons que dans certains cas, il a été constaté un effet favorable de la présence d'oxygène dans le système. Selon la littérature [10], Sareyed-dim et Lawson, ont abouti à une relation de proportionnalité entre les constantes cinétiques (correspondant aux deux phases cinétiques) et la pression partielle d'oxygène, lors de la cémentation du nickel par le fer. Les auteurs suggèrent que O_2 contribue à éliminer les H adsorbés à la surface du métal, augmentant ainsi le nombre de sites réactionnels.

1.7.1.1.2. Action de l'hydrogène

Le zinc peut, en effet, réduire H^+ en hydrogène par corrosion acide:



La réaction (1.27) est théoriquement toujours présente en cémentation [1]. On trouve à cet égard des résultats dans la littérature parfois surprenants. Ainsi, par exemple, pour le

couple Cu-Zn étudié sur disque tournant, Xiong et Ritchie, rapporté par Berkani, travaillant à pH=5.6, ont observé une corrosion acide du zinc alors que Strickland qui travaillait au pH naturel de la solution cuivrique (environ 5.5) et à plus forte raison Zaghbi qui travaillait pH=2.5 n'ont constaté aucune surconsommation de zinc [10].

1.7.2. Formation d'alliages en cours de cémentation

La formation d'alliages en cémentation est imputable à une décharge directe des ions du métal sacrificiel à la surface. Dans le cadre de cette hypothèse, on conçoit que la réduction des ions S^{s+} du métal sacrificiel puisse se faire sur certains sites de la surface, du fait que l'activité de S dans l'alliage est inférieure à celle qu'il a dans la phase pure [2, 10]. En effet, les potentiels d'équilibre aux points P et Q situés respectivement sur la surface du métal sacrificiel pur et sur la surface de l'alliage S-N (figure 1.26), sont donnés par les relations suivantes:

$$E_P = E^0 + \frac{RT}{sF} \text{Ln} \frac{a(S^{s+})}{a(S)_{\text{pur}}} \quad (1.28)$$

$$E_Q = E^0 + \frac{RT}{sF} \text{Ln} \frac{a(S^{s+})}{a(S)_{\text{alliage}}} \quad (1.29)$$

et comme $a(S)_{\text{alliage}} < a(S)_{\text{pur}}$, on a $E_Q > E_P$. Autrement dit, les ions produits aux sites anodiques viennent se redéposer sur l'alliage.

A. Berkani [10] a détecté la formation d'une phase alliée Cu-Zn, dont la composition répond à Cu-Zn₅, dans le dépôt analysé par diffraction X. Par contre Zaghbi [28] n'a pour sa part observé qu'un dépôt du cuivre pur.

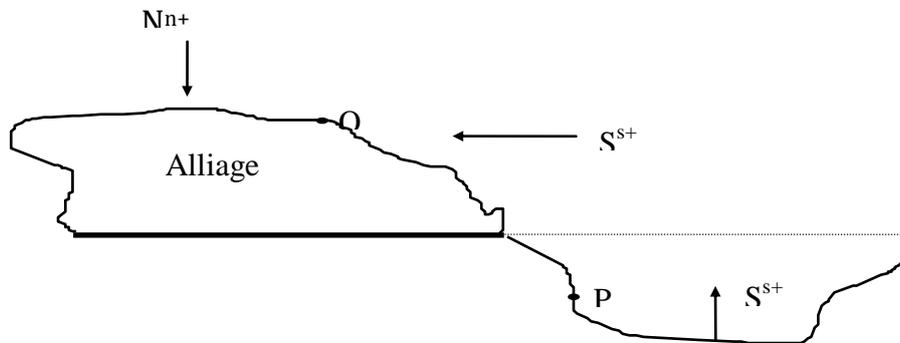


Figure 1.26 Formation d'alliage en cémentation [2, 10]

Conclusion

A partir des résultats obtenus lors de l'étude bibliographique menée dans cette partie, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

- La thermodynamique de la réaction de cémentation du cuivre par le zinc nous a permis de montrer qu'il est théoriquement possible d'extraire le cuivre, jusqu'à épuisement total de la solution cuivrique, et que la présence des ions Zn^{2+} en fortes concentrations n'a pas d'incidence thermodynamique sur la réaction de cémentation du cuivre.
- On dénombre dans la littérature sur les réactions de cémentation un nombre restreint d'études expérimentales effectuées sur des particules en suspension. Pour cette raison on ne dispose que de peu de données sur ces systèmes réelles. En revanche, la plupart des études fondamentales portant sur la cinétique de cémentation mettent en œuvre une électrode à disque tournant, système pour lequel les conditions hydrodynamiques sont parfaitement contrôlées. S'il est certain que d'un point de vue théorique le disque tournant présente plusieurs avantages qui font de lui un point de référence intéressant, il n'en reste pas moins vrai qu'il est un cas inhabituel dans la pratique industrielle.
- Les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature [2-8, 10, 21, 28-29, 31-32]. ont montré que les courbes traduisant l'évolution temporelle de la concentration sont caractérisées par une cinétique en deux étapes. La transition brutale entre ces étapes apparaît liée à une évolution de la surface effective d'échange engendrée par la croissance du dépôt de ciment.

- [1] - **M. Fouletier, J.B. Mathieu et P. Noual.** « Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie » Ed. Pluralis, Paris (1980).
- [2] - **A. Dib.** « Cinétique de cémentation du cuivre par le fer dans un réacteur à lit fixe. Corrélation de transfert de matière ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2001).
- [3] - **A. Dib.** « Contribution à l'étude des phénomènes des transferts non stationnaires dans les systèmes thermo-électrochimiques ». Thèse de doctorat, université de Béjaïa (2008).
- [4] - **A. Dib et L. Makhloufi.** « Cementation treatment of copper in wastewater: mass transfer in a fixed bed of iron spheres ». *Chemical Engineering and Processing* **43** (2004) 1265.
- [5] - **A. Dib et L. Makhloufi.** « Mass transfer correlation of removal of nickel by cementation onto rotating zinc disc in industrial zinc sulfate solutions ». *Minerals Engineering* **20** (2007) 146.
- [6] - **A. Dib et L. Makhloufi.** « Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulfate industrial solution containing copper Part I: Onto rotating zinc electrode disc ». *Chemical Engineering Journal* **130** (2007) 39.
- [7] - **A. Dib et L. Makhloufi.** « Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulphate industrial solution containing copper Part II: Onto zinc powder ». *Chemical Engineering Journal* **123** (2006) 53.
- [8] - **L. Makhloufi, H. Hammache and B. Saidani.** « Removal of lead ions from acidic aqueous solutions by cementation on iron ». *Wat. Res. Pergamon* **34** (2000) 2517.
- [9] - **W. Fisher.** « Fluidized cathode cementation of copper ». *Hydrometallurgy* **16** (1986) 55.
- [10] - **A. Berkani.** « Etude de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc en réacteur agité ». Thèse de doctorat, I.N.P. de Grenoble, France (1992).
- [11] - **I. Yahyaoui.** « Etude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent dans un réacteur à lit fixe ». Thèse de Magister, université de Béjaïa (2007).

- [12] - **R. Ingraham, R. Kerby**, Transaction of metallurgical Society of Aime **245** (1969) 17.
- [13] - **G. D Sulka et M. Jaskula**. Acta Metallurgica Slovaca **4 (1)** (1998), 204.
- [14] - **L. Rizet et P. E. Charpentier**. Technique de l'ingénieur M2235 (2000) 355.
- [15] - **P. Ozil, J.C.Delachaume, W.G.Long**. « Récupération du cuivre en solution aqueuse: transfert de matière et transposition d'échelle pour des réacteurs agités en cémentation ». Actes de la deuxième conférence Maghrébine de génie des procédés, (1996) 688.
- [16] - **J. W. Patterson, W. A.Jancuk**. « Cementation treatment of copper in wastewater ». Proceedings of 32nd industrial waste conference, Lafayette (Ind. USA), 10-12 may, (1977) 8.
- [17] - **T.Agelidis, K.Fytianos, G.Vasilikiotis**. « Lead removal from wastewater by cementation utilising a fixed bed of iron spheres ». Environmental pollution **50** (1988) 243.
- [18] - **P. H. Strickland, F. Lawson**. « The measurement and interpretation of cementation rate data ». International Symposium of hydrometallurgy. Ed. by Evans D.J and Shoemaker R.S, Aime, New York, (1973) 290.
- [19] - **A. Berkani, P. Ozil, J.C. Delachaume, J.P.Caire**. « Cémentation électrochimique en réacteur agité: étude du couple Cu^{2+}/Zn en milieu sulfate ». Récent progrès du génie des procédés, Ed. Lavoisier, **5, 16** (1990) 223.
- [20] - **L. Makhluofi**. « Influence de la nature du réducteur et de son mode de dissolution sur la réaction de cémentation électrochimique de l'argent par le cuivre en milieu concentré de chlorure ». Thèse de doctorat, université de Sétif, (1996).
- [21] - **J. Besson**. « Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques ». Ed. Marketing (ellipses), Paris, (1984).
- [22] - **R. S. Rickard, M. C. Fuerstenau**. « An electrochemical investigation of copper cementation by iron ». Trans. Met. Soc. of Aime. **242** (1968) 1487.

- [23] - **T. Agelidis, K. Fytianos, G. Vasilikiotis.** « Kenetic study of lead cementation by iron powder in wastewater ». *Chemosphere* **14, 8**, (1985) 1001.
- [24] - **F. Lawson, Le ThiNhan.** « Kinetics of removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes by cementation ». *Hydrometallurgy* **81**, Manchester (U.K), (1981).
- [25] - **W. Joudi.** « Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2005).
- [26] - **G. H. Sedahmed, I. A. S. Mansour, O. A. Fadali, M. M. Nassar, M. M. El-Shayeb.** « Effect of drag-reducing polymer on the rate of mass transfer in fixed-bed reactors ». *J. App. Electrochem.* **17** (1987) 583.
- [27] - **S. Touazi.** « Modélisation et expérimentation transfert de matière dans un réacteur agité ouvert. Application à la cémentation sur poudre le zinc ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2011).
- [28] - **K. Zaghbi.** « Analyse de la cinétique de cémentation du cuivre par le zinc en milieu sulfate ». Thèse de Doctorat, I.N.P. de Grenoble, France, (1990).
- [29] - **E. C. Lee, F. Lawson, K. N. Han.** « Effect of precipitant surface roughness on cementation kinetics ». *Hydrometallurgy* **3** (1978) 7.
- [30] - **F. Gros, S. Baup, M. Aurousseau.** « Intensified recovery of copper in solution: Cementation onto iron in fixed or fluidized bed under electromagnetic field ». *Chemical Engineering and Processing* **47** (2008) 295.
- [31] - **Y. A. El-Tawil.** « Cementaion of cupric ions from copper sulphate solution using fluidized bed of zinc powder ». *Z. Metallkd.* **79, 8** (1988) 544.
- [32] - **G. Puvvada, T. Tran.** « The cementation of Ag(I) ions from sodium chloride solutions onto a rotating copper disc ». *Hydrometallurgy* **37** (1995) 193.
- [33] - **K. Kubo, A. Mishima, T. Aratani, T. Yano.** « Copper recovery from wastewater by cementation utilizing packed bed of iron spheres ». *J. Chem. Eng of Japan*, **12, 6** (1979) 495.

[34] - **L. Makhloufi, S. Bourouina, S. Haddad.** « Cémentation de l'argent par le cuivre en milieu concentré de chlorures ». *Electrochemi. Acta* **37, 10** (1992) 1989.

[35] - **N. Demirkiran, A. Ekmekyapar, A. Kunkul, A. Baysar.** « A kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions ». *Int. J. Miner. Process.* **82** (2007) 80.

[36] - **C. C. Kenna, I. M. Ritchie, P. Singh.** « The cementation of gold by iron from cyanide solutions ». *Hydrometallurgy* **23** (1990) 263.

[37] - **O. A. Fadali, M. El.Shayeb.** « A kinetic study of the production of copper powder from dilute solutions by cementation on a fixed bed of zinc pellets ». *Bull. of Electrochem.* **2, 4** (1986) 397.

Chapitre 2

Les plans

d'expériences

2.1. Introduction

Dans toutes les disciplines, il est fréquent de souhaiter étudier un phénomène dépendant de différents paramètres. La méthode intuitive n'est pas toujours la meilleure. Elle consiste généralement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile.

Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter cette technique pour chaque paramètre ce qui présente un travail gigantesque et souvent irréalisable. Deux solutions sont alors envisageables: réduire le nombre de niveaux ou, et réduire le nombre de paramètres. Mais l'abandon de certains paramètres laisse un goût d'amertume et surtout un doute sur la pertinence du résultat obtenu.

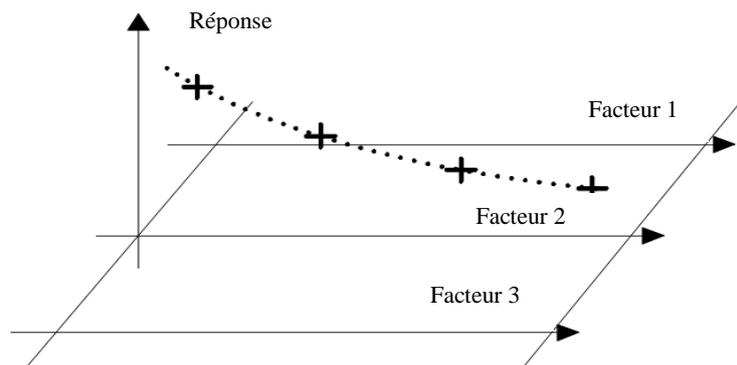


Figure 2.1. Illustration de la méthode intuitive.

Pour résoudre ce problème, il faut adopter la méthode des plans d'expériences qui est une démarche rigoureuse dans la réalisation des essais qui est la méthode des plans d'expériences. Cette méthode repose sur des bases statistiques permettant d'organiser au mieux ces derniers. La différence principale avec la méthode intuitive vient du fait que l'on fait varier tous les niveaux à la fois à chaque expérience. Cette méthode conduit à établir un plan comportant le minimum d'expériences, tout en apportant le maximum de précision dans les résultats [1-3].

2.2. Définitions et avantages

Un plan d'expériences (Design Of Experiment (DOE)) n'est pas une série d'essais au hasard ni sélectionnés par la seule intuition, mais une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais [4]. D'une manière plus générale un plan d'expériences adapté est celui qui fournit l'information désirée avec l'effort expérimental minimal.

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

- ❖ La diminution du nombre d'essais;
- ❖ La possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs;
- ❖ La connaissance des effets des paramètres et détection des interactions entre facteurs;
- ❖ La modélisation mathématique des réponses étudiées;
- ❖ La précision optimum des résultats;
- ❖ La prédiction et l'optimisation [3, 5-9].

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur plusieurs notions essentielles que nous allons développer dans les paragraphes suivants.

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs (système de boîte noire).



Figure 2.2. Système de boîte noire [7-9].

2.2.1. Notion du domaine du facteur

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure 2.3). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas et la borne supérieure est le niveau haut.

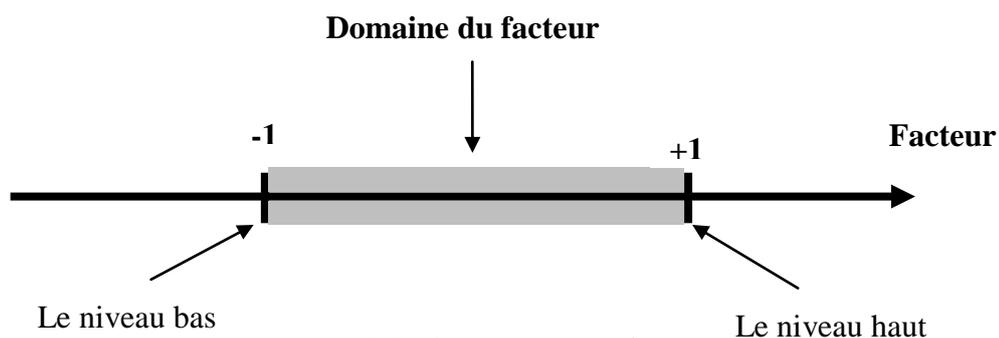


Figure 2.3. Domaine d'un facteur.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur [6-7].

2.2.2. Notion d'espace expérimental

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental (Figure 2.4).

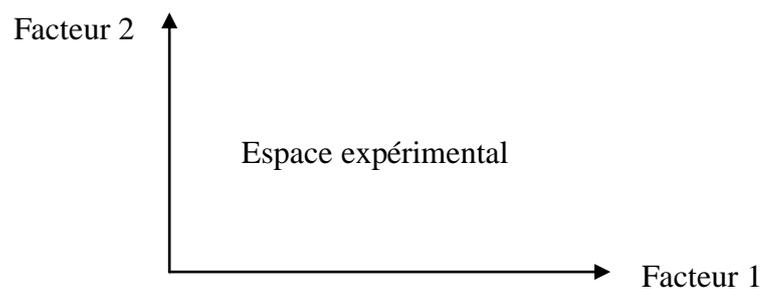


Figure 2.4. Espace expérimental.

Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental [1, 6-7].

2.2.3. Notion du point expérimental

Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure 2.5). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

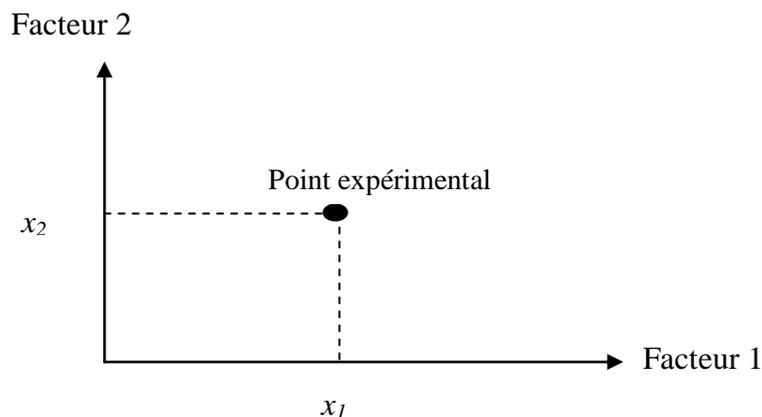


Figure 2.5. Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux. [1, 6-7].

2.2.4. Notion du domaine d'étude

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «domaine d'étude». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure 2.6)

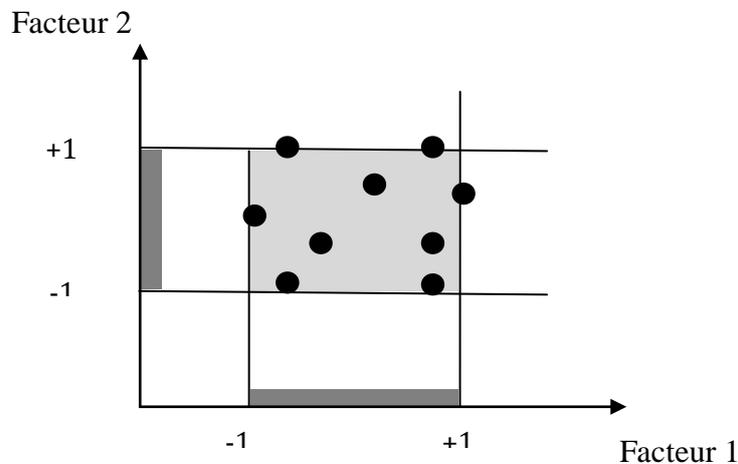


Figure 2.6. Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur [1, 6-7].

Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.

Les définitions qui ont été données s'appliquent bien aux variables continues. Mais il existe d'autres types de variables. Il y a les variables discrètes comme par exemple des personnes. On peut encore parler d'espace expérimental mais il n'aura pas les mêmes propriétés que l'espace des variables continues. Il y a également les grandeurs ordonnables comme, par exemple, des distances qui peuvent être courtes, moyennes et longues. Là aussi, la notion d'espace expérimental existe toujours mais cet espace possède des propriétés différentes des deux premiers [1, 6-7].

2.2.5 Notion de surface de réponse

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

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure 2.7).

Le nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses. [1, 6-7, 10].

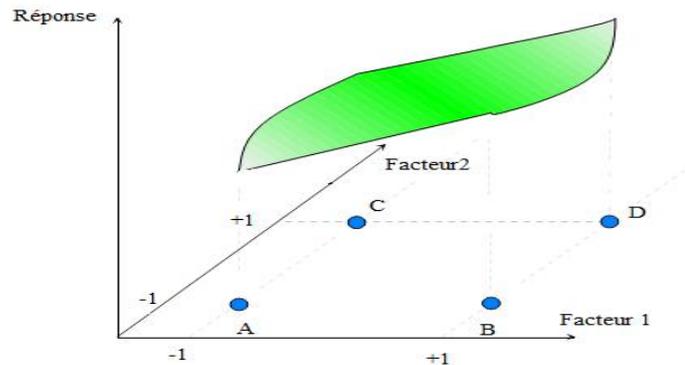


Figure 2.7. Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse [1, 6, 7, 10].

2.2.6 Notion de modélisation mathématique

La modélisation est l'objet même du plan d'expériences, elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver la forme de cette influence et l'équation qui décrit les variations du phénomène étudié en fonction des facteurs influents.

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante:

$$y = f(z_1, z_2, \dots, z_k) + \varepsilon \quad (2.1)$$

y : Réponse expérimentale.

z_1, z_2, \dots, z_k : Facteurs contrôlés

ε : Erreur expérimentale

f : Fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents contrôlés.

Cette fonction inaccessible par l'expérience ne peut être qu'estimée par une fonction de forme polynomiale. L'idée de base président a ce choix étant qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme [8- 9, 11-12].

L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience s'écrit sous la forme suivante:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,v=1 \\ u \neq v}}^k b_{uv} x_u x_v + \sum_j^k b_{jj} x_j^2 + \dots \quad (2.2)$$

y : La réponse estimée par le modèle.

x_1, x_2, x_3, x_4 : Les variables centrées réduites.

b_0 : La valeur moyenne de la réponse.

b_1, b_2, b_3, b_4 : Les effets linéaires.

$b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}, b_{34}$: Les effets d'interaction double.

$b_{123}, b_{124}, b_{134}, b_{234}$: Les effets d'interaction triple.

b_{1234} : L'effet de l'interaction quadruple.

Les coefficients de cette équation sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition [8-14]:

$$\varphi = \sum_i^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \quad (2.3)$$

où N est l'étendue de l'échantillon, pris sur l'ensemble des valeurs des paramètres à analyser.

2.2.6.1. Modèle polynomial de premier degré

2.2.6.1.1. Plans factoriels

Un plan factoriel ou plan complet est obtenu lorsqu'au moins un essai pour chaque combinaison de facteur est réalisé.

2.2.6.1.1.1. Plan factoriel à deux niveaux

Les plans factoriels à 2 niveaux sont les plus simples et plus rapides à mettre en œuvre, ils permettent de bien comprendre le principe de la méthode, et ont de nombreuses applications. Le nombre d'expériences à réaliser se calcule par :

$$\text{Le nombre d'expériences} = 2^K.$$

où k est le nombre de facteurs étudiés.

Ces plans sont basés sur le principe que dans bien des cas, on admet que la réponse est linéaire quand un facteur passe d'un niveau minimal à un niveau maximal. Il suffit alors d'étudier seulement ce qui se passe aux bords du domaine de variation du facteur [7-8, 15].

2.2.6.1.1.1.1. Formules de codage (variables centrées réduites)

La notation de YATE permet une représentation simple des combinaisons des niveaux et permet un calcul aisé des effets et des interactions. Grâce à cette modélisation les différentes variables se transforment en variables centrées réduites, ce qui permet de comparer des variables de grandeurs totalement différentes. La formule qui permet le passage des variables courantes aux variables centrées réduites est la suivante :

$$x_j = \frac{z_j + z_j^0}{\Delta z} \quad j = 1, 2 \dots k \quad (2.4)$$

$$\text{Tel que: } z_j^0 = \frac{z_{j \max} + z_{j \min}}{2} \quad (2.5)$$

$$\text{et } \Delta z = \frac{z_{j \max} - z_{j \min}}{2} \quad (2.6)$$

x_j : Variable centrée réduite correspondant à z_j .

z_j : Variable courante.

z_j^0 : Valeur moyenne des variables courantes.

Δz : Variation entre la position moyenne de la variable et une extrémité du domaine.

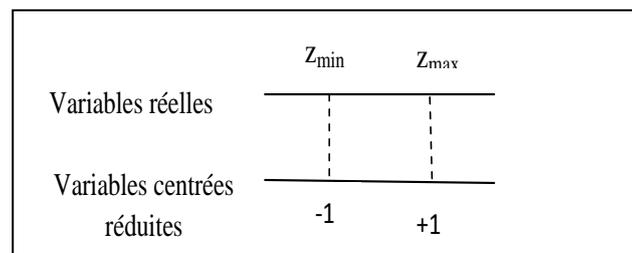


Figure 2.8. Variables centrées réduites.

L'intérêt des variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude considérés et quels que soient les facteurs et leurs unités: centrées pour indiquer le changement d'origine et réduite pour signaler la nouvelle unité [7-8, 11-14].

Grâce à cette représentation des niveaux, le domaine d'étude est intrinsèquement discrétisé, ce qui permet d'utiliser des variables quantitatives ou réelles (température, temps...) aussi bien que des variables qualitatives ou catégorielles (nature, couleur...) [16-19].

Il est maintenant possible d'introduire la matrice d'expériences qui permet de déterminer les essais ou les simulations à réaliser.

Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle					Valeur fictive	Valeurs centrées réduites des facteurs					Réponse
Essai n°	z_1	z_2	z_3	z_4	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	y	
1	z_{1min}	z_{2min}	z_{3min}	z_{4min}	1	-1	-1	-1	-1	y_1	
2	z_{1max}	z_{2min}	z_{3min}	z_{4min}	1	1	-1	-1	-1	y_2	
3	z_{1min}	z_{2max}	z_{3min}	z_{4min}	1	-1	1	-1	-1	y_3	
4	z_{1max}	z_{2max}	z_{3min}	z_{4min}	1	1	1	-1	-1	y_4	
5	z_{1min}	z_{2min}	z_{3max}	z_{4min}	1	-1	-1	1	-1	y_5	
6	z_{1max}	z_{2min}	z_{3max}	z_{4min}	1	1	-1	1	-1	y_6	
7	z_{1min}	z_{2max}	z_{3max}	z_{4min}	1	-1	1	1	-1	y_7	
8	z_{1max}	z_{2max}	z_{3max}	z_{4min}	1	1	1	1	-1	y_8	
9	z_{1min}	z_{2min}	z_{3min}	z_{4max}	1	-1	-1	-1	1	y_9	
10	z_{1max}	z_{2min}	z_{3min}	z_{4max}	1	1	-1	-1	1	y_{10}	
11	z_{1min}	z_{2max}	z_{3min}	z_{4max}	1	-1	1	-1	1	y_{11}	
12	z_{1max}	z_{2max}	z_{3min}	z_{4max}	1	1	1	-1	1	y_{12}	
13	z_{1min}	z_{2min}	z_{3max}	z_{4max}	1	-1	-1	1	1	y_{13}	
14	z_{1max}	z_{2min}	z_{3max}	z_{4max}	1	1	-1	1	1	y_{14}	
15	z_{1min}	z_{2max}	z_{3max}	z_{4max}	1	-1	1	1	1	y_{15}	
16	z_{1max}	z_{2max}	z_{3max}	z_{4max}	1	1	1	1	1	y_{16}	

Tableau 2.1. Matrice d'expériences d'un plan factoriel à 4 facteurs et valeurs des niveaux correspondantes [8-9, 11-12].

2.2.6.1.1.2. Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur (figure 3.9) s'obtient en comparant les valeurs prises par la réponse y quant il passe du niveau minimal au niveau maximal [1-2, 7-9, 16].

Nous distinguons: L'effet global par $(y_2 - y_1)$
 L'effet moyen par $(y_2 - y_1)/2$

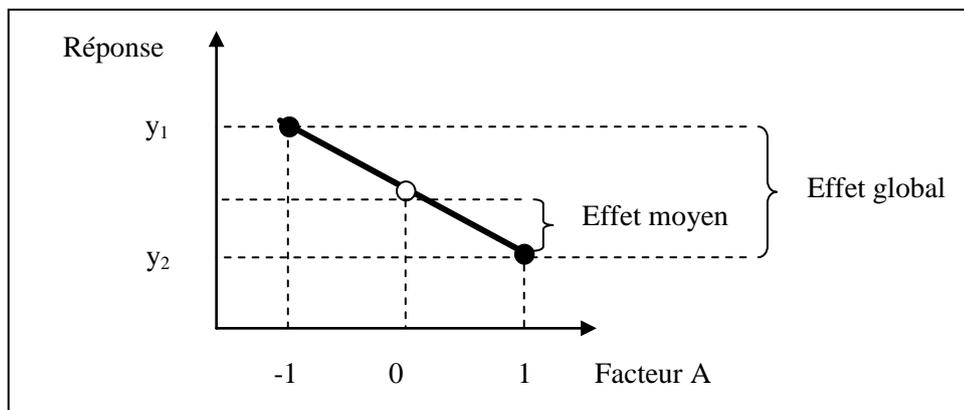


Figure 2.9. Illustration de l'effet global et de l'effet moyen [1-2, 7-9, 16].

2.6.1.1.1.3. Notion d'interaction

Il y'a interaction entre deux facteurs si l'effet de l'un sur la réponse dépend du niveau de l'autre ou inversement [1-2, 7-10, 16, 19].

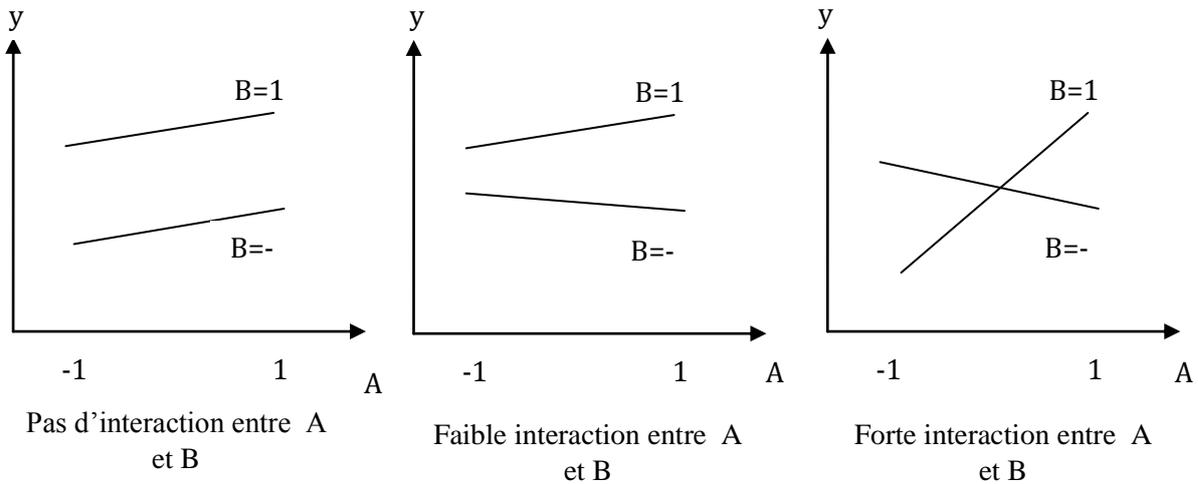


Figure 2.10. Courbes d'interactions [1-2, 7-10, 16, 19].

2.6.1.1.1.4. Le modèle mathématique postulé

Il a la forme suivante:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{124}x_1x_2x_4 + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{1234}x_1x_2x_3x_4 \tag{2.7}$$

Le calcul simple des coefficients du modèle provient des propriétés algébriques de la matrice des effets des plans factoriels. La propriété d'orthogonalité des facteurs fait de cette matrice, une matrice d'Hadamard. Notons [X] cette matrice, elle vérifie :

$$[X]^T[X] = N [I] \tag{2.8}$$

où [I] est la matrice identité et N le nombre d'expériences.

et $[X]^T$ est la matrice transposée de [X].

La matrice inverse $[X^T X]^{-1}$ est appelée aussi matrice de dispersion s'écrit comme suit:

$$[X^T X]^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & \dots & \dots & 0 \\ \dots & 1/N & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & 1/N \end{bmatrix} \tag{2.9}$$

Ce qui revient à calculer, pour chaque coefficient le produit scalaire de la colonne y par la colonne x_j correspondante, divisé par le nombre d'essais N. Ainsi pour les effets linéaires, les valeurs des coefficients sont déterminées par:

$$b_j = \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i \quad (2.10)$$

Et celles des coefficients d'interaction double, triple et quadruple pour des indices différents deux à deux par:

$$b_{uj} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_u x_j)_i y_i \quad (2.11)$$

$$b_{ujf} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_u x_j x_f)_i y_i \quad (2.12)$$

$$b_{ujfh} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_u x_j x_f x_h)_i y_i \quad (2.13)$$

avec $u = 1, \dots, k, j = 1, \dots, k, f = 1, \dots, k, h = 1, \dots, k$

et $j \neq u \neq f \neq h$

Plus grande est la valeur absolue d'un coefficient au sein de l'équation d'un modèle, plus forte est l'influence du facteur correspondant sur la réponse. Le signe (+) d'un coefficient du modèle signifie que la réponse augmente quand le facteur correspondant passe du niveau (-1) au niveau (+1) [8-9, 11-12, 20].

2.6.1.1.1.5. Analyse statistique de l'équation de régression

L'erreur totale commise sur une mesure peut être considérée la somme de deux erreurs: l'erreur aléatoire (accidentelle ou expérimentale) et l'erreur systématique.

Si un expérimentateur exécute plusieurs fois la même mesure dans les mêmes conditions (même méthode, même instrument, même matière première, etc.), il ne trouve pas exactement le même résultat à chaque fois. Il résumera l'information en deux nombres; l'un traduisant la valeur la plus probable considérée comme la meilleure estimation de la valeur vraie de la mesure qui est la moyenne arithmétique. Le second exprime la dispersion des mesure autour de cette valeur probable et qui la variance (ou écart type). La sensibilité de ces deux nombres aux erreurs sera expliquée ultérieurement [1].

La moyenne arithmétique est une statistique de position qui présente l'avantage d'être facile à calculer et permet de ramener l'information contenue dans une série de N mesures sous formes d'un seul critère dit de position [21] qui est sensible à l'existence d'erreurs systématiques[22].

De la même manière que précédemment, les N erreurs expérimentales seront ramenées à une seul valeur moyenne correspond à la dispersion des résultats autour de la

moyenne arithmétique (la variance ou écart type) [21] qui est sensible à l'existence d'erreurs aléatoire [22].

La dispersion a pour origine de faibles variations dans les conditions expérimentales. Pour réaliser des mesures, l'expérimentateur fixe certains facteurs à des niveaux bien précis, mais il ne fixe pas tous les facteurs pouvant intervenir sur le résultat. Les facteurs dont les niveaux sont fixés volontairement sont dits facteurs contrôlés, les autres facteurs sont dits non contrôlés. Se sont les variations des facteurs non contrôlés qui sont à l'origine de l'erreur totale [1].

Les erreurs dues aux variations aléatoires des facteurs non contrôlés sont les erreurs accidentelles ou aléatoires, l'expérimentateur peut donner une mesure de leur importance par l'écart type ou toute autre grandeur caractérisant la dispersion.

Il se peut qu'un facteur non contrôlé soit influant et qui reste fixé à un certain niveau pendant l'exécution des mesures. La valeur de la moyenne dépendra de ce niveau. L'expérimentateur sera incapable de déceler l'existence de ce facteur. Si l'on suppose que ce dernier se fixe indépendamment de la volonté de l'expérimentateur, à un autre niveau, et qu'une nouvelle série de mesure soit exécutée, la moyenne ne sera plus la même. Ce facteur introduit une erreur systématique.

La réponse cherchée dépend de plusieurs variables qui ne jouent pas le même rôle, ils seront classés en trois catégories:

- Les variables que l'on étudie et à qui l'on attribue deux niveaux. elles sont parfaitement contrôlées et leurs niveaux sont définis avec précision. Ils sont supposés ne pas introduire d'erreurs.
- Les variables non contrôlées, qui sont à l'origine des erreurs systématiques. Elles sont divisées en deux:
 - Celles restent fixes pendant la durée de l'expérimentation. Ces variables ne varient mais elles introduisent un décalage constant dans les mesures.
 - Celles dont les niveaux évoluent régulièrement au cours de l'expérimentation. Ces variables sont à l'origine d'une dérive de la réponse.
- Les variables non contrôlées et dont les niveaux se modifient de manière quelconque lors de l'expérience. Ce sont les variables aléatoires, elles sont la source des erreurs aléatoires [1].

L'erreur accidentelle commise sur la réponse se répercute sur les effets et sur les interactions que l'on calcule. Cette dernière peut être estimée de plusieurs manières [1], en fonction des connaissances disposées sur le phénomène et/ou du temps qui lui est consacré. Dans cette étude, la situation correspond à celle où l'expérimentateur ne connaît pas l'erreur mais il lui est possible de réaliser quelques essais supplémentaires pour en avoir une estimation.

2.6.1.1.1.5.1. Vérification de la signification des coefficients

En général, le centre du domaine expérimental est choisi pour réaliser les essais supplémentaires. Ces derniers sont utilisés afin de calculer la variance (ou écart type) pour mesurer la dispersion des résultats autour d'une moyenne constituant une estimation de la valeur vraie. Cette démarche repose sur le fait que l'on suppose que la répartition correspondant à celle de la courbe de Student, une répartition semblable à celle de gaussienne mais plus aplatie ce qui traduit le fait qu'il y a peut-être de mesure pour estimer ce dernier [1]. Nous tenons à rappeler que cette dernière, en principe, ne peut être connue que si on effectue un nombre infini de mesures. L'opération d'estimation entraîne donc un risque d'erreur qu'on appelle l'incertitude.

Le calcul de l'intervalle de confiance de la moyenne permet, non pas de supprimer ce risque, mais de le quantifier. Pour construire l'intervalle de confiance de la moyenne, on définit un ensemble de valeurs parmi lesquelles il y'a un faible risque de ne pas trouver la valeur vraie. Ce risque, compris entre zéro et un (ou 0% et 100%) est appelé risque de première espèce noté α . son complément $(1-\alpha)$, est le niveau de confiance de l'intervalle [1, 4].

Pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression, en utilisant le test de Student, nous avons recours au calcul des t_j qui sont obtenus, par définition, en divisant les coefficients b_j par leurs écart type calculé à partir de la variance de reproductibilité estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental, cela suppose bien sûr que l'erreur expérimentale est la même dans la totalité de ce dernier [21].

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{bj}} \quad (2.14)$$

avec b_j : Le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression.

L'écart quadratique moyen s_{bj} est donné par l'équation :

$$s_{bj} = \frac{s_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (2.15)$$

La variance de reproductibilité estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental s_{rep}^2 est donnée par:

$$s_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (2.16)$$

y_i : Valeur de rendement de cémentation de l'essai i au centre du domaine expérimental,

\bar{y}_0 : Moyenne arithmétique des rendements de cémentation des essais au centre du domaine. Elle est calculée en utilisant la formule suivante:

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (2.17)$$

où n_0 : Le nombre d'expériences au centre du domaine expérimental.

Le test de Student permet en vérifiant l'hypothèse $H_0: b_j \neq 0$ et la contre hypothèse $H_0: b_j = 0$, pour un risque donné α , si un coefficient est significativement différent de zéro ou non.

La lecture de la valeur $t_\alpha(f)$ (pour le niveau de signification $\alpha=0,05$ et le nombre de degré de liberté $f=n_0-1$, caractérisant le nombre de données indépendantes, en utilisant la table de Student relative à un test bilatéral permet de déduire que:

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

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque α et par conséquent la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse [1-2, 7-9, 13-14, 21-22].

Le test utilisé est un test bilatéral car le risque d'erreur est réparti en deux parties égales, de part et d'autre de l'intervalle de confiance [21].

2.6.1.1.1.5.2. Tests de validation du modèle

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

a- Recherche de biais

Afin de chercher la nature des erreurs qui peuvent être engendrées par les variables non contrôlées, nous avons eu recours à la comparaison de la variance résiduelle, caractérisant la différence entre les valeurs mesurées et celle calculées, avec la variance de reproductibilité qui caractérise la dispersion maximum [21-23].

L'égalité ou non des deux variances résiduelle et reproductible est décédé sur la base du test de Fisher Snedecor qui s'énonce comme suit:

$$\text{Si } F = \frac{s_{res}^2}{s_{rep}^2} < F(0.95, N - \ell, n_0 - 1) \quad (2.18)$$

$$\text{avec } s_{res}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2}{N - \ell} \quad (2.19)$$

$$\text{et } s_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - l} \quad (2.20)$$

avec l : Le nombre de coefficients significatifs.

Alors la variance résiduelle peut être considéré comme non significativement différente de la variation aléatoires au centre du domaine, cela est signe de l'absence de biais ce qui revient à dire que la part des variations de la réponse non expliquées par le modèle est aléatoire [8-9, 11, 13, 20-25].

b- Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, il est possible d'effectuer le test de signification de la régression qui permet de répondre à la question suivante:

La part des variations de la réponse expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires?

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

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\ell - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2 / (N - \ell)} \quad (2.21)$$

Avec \bar{y} la moyenne des rendements de cémentation des essais qui est donnée par :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (2.22)$$

Si F est supérieur à celle tabulée du test de Fisher $F(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α de 0,05 et le nombre de degré de liberté $f_1 = \ell - 1$ et $f_2 = N - \ell$, dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble un effet significatif sur y et l'équation est adéquate [8-9, 11, 13, 20].

c- Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination appelé aussi coefficient de corrélation R^2 est défini par:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = \text{variation due a la régression / variation totale} \quad (2.23)$$

Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est meilleur.

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degré de liberté de l'échantillon $f = N - \ell$ est plus petit. La formule de correction est la suivante [8, 9, 11, 13, 20, 25]:

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} \quad (2.24)$$

d- Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales par analyse des résidus

Lorsqu'on utilise le modèle pour estimer la réponse, on mesure généralement un écart appelé résidu. Cet écart apparaît lorsque le nombre d'expériences est supérieur au nombre de degrés de liberté du modèle, c'est à dire à condition de disposer de plus d'informations qu'il est nécessaire pour calculer les coefficients du modèle. Le résidu est donc la différence entre la valeur mesurée et la valeur calculée par le modèle:

$$e = y_i - \hat{y}_i \quad (2.25)$$

Toutes les informations contenues dans les résultats ne sont pas systématiquement exprimées dans le modèle. Il reste alors des informations à tirer des données expérimentales.

Si la moyenne des erreurs commises entre le rendement donné par le modèle et celui mesuré n'atteint pas 5% ce alors l'équation du modèle simule parfaitement l'expérience. Le calcul de la moyenne des résidus se fait de la manière suivante [8-9, 21]:

$$MOY_{\text{résidus}} = \frac{\sum_{i=1}^N (e_i)}{N} \quad (2.26)$$

e- Validation du modèle par les points au centre

Si la valeur du rendement de la cémentation donnée par le modèle au centre du domaine d'étude et celle des essais au centre du domaine sont proches avec une erreur tolérée, cela voudra dire que l'hypothèse de linéarité est vérifiée [8-9].

Conclusion

Les plans d'expériences jouent un rôle prépondérant dans différents secteurs industriels comme la chimie, l'agroalimentaire, l'automobile et l'électronique. Ils permettent d'optimiser des procédés ou des produits aussi bien au stade du développement, de la production ou du contrôle de la qualité. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Leur utilisation permet d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. Les plans d'expériences sont d'ailleurs à la base des protocoles industriels modernes.

Les gains obtenus à l'aide des plans d'expériences sont l'efficacité, l'exactitude et l'analyse des synergies existant entre les paramètres du système. En parvenant à identifier toutes les synergies entre les paramètres, ils minimisent l'effort expérimental pour un maximum d'exactitude, et donc une meilleure productivité. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse.

- [1] - **J. Goupy**. « Introduction aux plans d'expériences ». Ed. Dunod, Paris, (2001).
- [2] - **G. Sado, M. C. Sado**. « Les plans d'expériences et l'expérimentation à l'assurance qualité ». Ed. Afnor technique, (1991).
- [3] - **J. Goupy**. « Modélisation par plans d'expériences ». Technique de l'ingénieur. R275.
- [4] - **J. Goupy**. « Unconventional experimental designs. Theory and application ». Chemometrics and intelligent laboratory systems **33** (1996) 3.
- [5] - **J. Goupy**. « Outliers and experimental designs ». Chemometrics and intelligent laboratory systems **33** (1996) 145.
- [6] - **J. Goupy**. « Revue de statistique appliquée », tome 38, n°4, Ed. Numdam (1990) 5.
- [7] - **F. Gillon**. « Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à communications électroniques ». Thèse de doctorat, université de Lille, France, (1997).
- [8] - **W. Joudi**. « Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2005).
- [9] - **I. Yahyaoui**. « Etude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent dans un réacteur à lit fixe ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2007).
- [10] - **J. Goupy**. « Plans d'expériences pour surfaces de réponses ». Ed. Dunod, Paris, (1999).
- [11] - **P. Ozil**. « Plan d'expériences: méthode de Taguchi ». E.N.S d'électrochimie et d'électrometallurgie.
- [12] - **D. Benoit, Y. Tourbier, S. Germain**. « Plans d'expériences, construction et analyse ». Technique et documentation. Ed. Lavoisier, Paris, (1994).
- [13] - **V. Kafarov**. « Méthode cybernétique et technologie chimique ». Ed. Mir Moscou. (1974).

- [14] - **N. Hamaidi**. « Étude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif. Modélisation par les plans d'expériences ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2002).
- [15] - **F. Picaud**. « Méthodologie expérimentale: les plans d'expériences ». Cours de 2^{ème} année IUT chimie (2000-2001).
- [16] - **G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter**. « Statistics for experimenters ». Ed. Wiley Interscience, (1978).
- [17] - **S. Vivier**. « Stratégie de modélisation par les plans d'expériences et application aux dispositifs électrochimiques modélisés par éléments finis ». Thèse de doctorat, université de Lille, France, (2002).
- [18] - **K. Ravikumar, K. Pakshirayah, T. Swaminathan**. « Optimisation of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent ». Chemical engineering journal **105** (2005) 131.
- [19] - Dossier technique du CRTA Avignon (2005).
- [20] - **P. Ozil, J. P. Caire**. « Initiation aux plans d'expériences ». Institut National Polytechnique de Grenoble, France, (1986).
- [21] - **M. Feinberg**. « Validation des méthodes d'analyses ». Ed. Dunod, Paris, (2004).
- [22] - **M. Neully et Cetama**. « Modélisation et estimation des erreurs de mesure ». Ed. Lavoisier, Paris, (1993).
- [23] - **M. Neully**. « Vocabulaire de l'analyse. Erreurs de mesures ». Technique de l'ingénieur. P100.
- [24] - **S. Adjabi**. « Méthodes statistiques de prévision ». Ed. Lamos université de Béjaïa.
- [25] - **J. Goupy**. « Factorial experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram » Chemometrics and intelligent laboratory systems **80** (2006) 156.

Chapitre 3

Mise en œuvre

expérimentale et

techniques d'analyse

3.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré en premier lieu à la description de l'installation expérimentale réalisée et conçue pour la mise en œuvre de la réaction de cémentation du cuivre par la poudre zinc. Nous exposerons également la procédure expérimentale et la démarche à suivre pour la réalisation des expériences et la prise d'échantillons. Les techniques de mesure et les méthodes d'analyse utilisées à savoir la Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ainsi que la Diffraction des Rayons X (DRX).

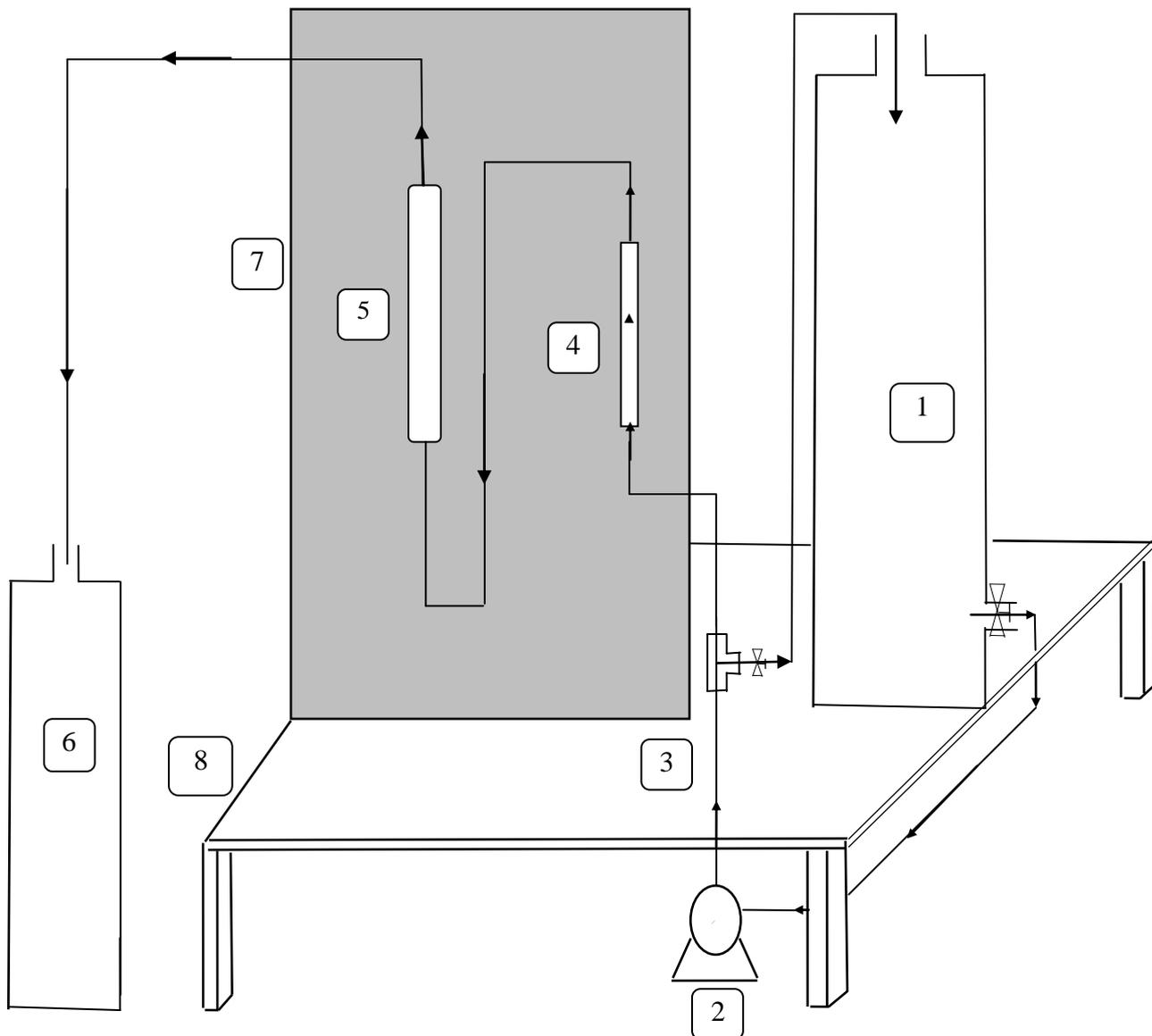
3.2. Installation expérimentale et procédure

3.2.1. Description de l'installation

L'installation utilisée pour la cémentation du cuivre par la poudre de zinc (figure 2.1) est constituée de:

- (1) : Un réservoir d'alimentation destiné à contenir la solution de sulfate de cuivre préparée à une concentration et un pH bien déterminés.
- (2) : Une pompe qui résiste aux solutions corrosives et assure la circulation ascendante de la solution électrolytique, contenue dans le réservoir d'alimentation.
- (3) : Un by-pass qui permet de renvoyer le surplus de la solution vers le réservoir d'alimentation.
- (4) : Un débitmètre qui sert à régler et/ou contrôler le débit volumique de la solution traversant le réacteur à lit fixe.
- (5) : Un tube en verre qui constitue le réacteur, siège de la réaction électrochimique.
- (6) : Un réservoir de récupération utilisé pour récupérer la solution à la sortie du réacteur.
- (7) : Plaque support qui sert de support pour la fixation des différents composants suscités (débitmètre, tube en verre et by-pass).
- (8) : Paillasse qui sert de support pour toute l'installation.

Il est important de signaler que tous les éléments entrant en contact avec la solution électrolytique sont chimiquement inertes, à l'exception de la poudre de zinc constituant le métal sacrificiel.



- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| (1): Bac de stockage | (2): Pompe |
| (3): By-pass (ou T) | (4): Débitmètre |
| (5) Réacteur chimique | (6): Bac de récupération |
| (7): Plaque support | (8): Paillasse |

Figure 3.1 Schéma de l'installation expérimentale.

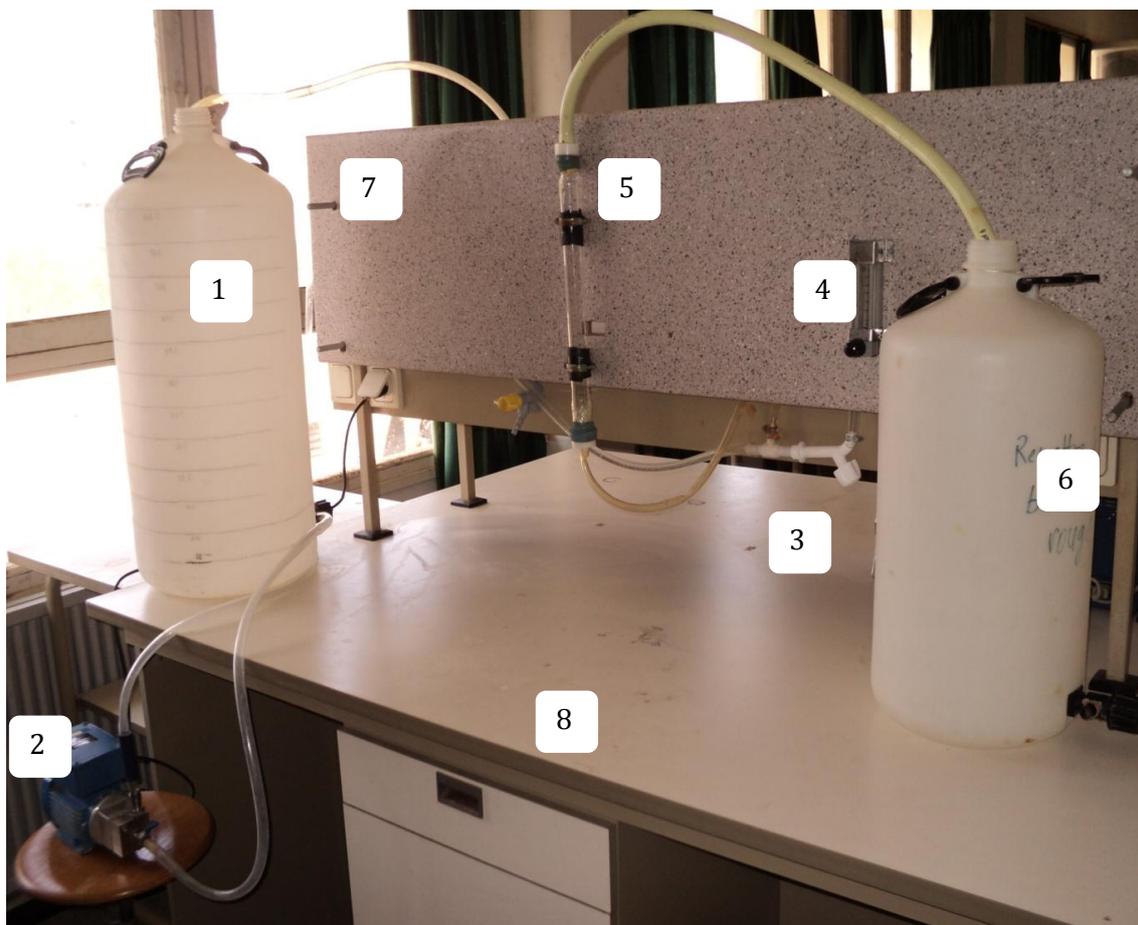


Figure 3.2. Photographie de l'installation expérimentale

▪ **Circuit d'alimentation**

Les canalisations du circuit d'alimentation ont été réalisées à partir des tuyaux en plastique (flexible). Comme la figure 3.1 le montre, en amont du débitmètre (5), on a placé un by-pass permettant de renvoyer le surplus du liquide ne passant pas dans le réacteur.

▪ **Le réservoir d'alimentation**

C'est un fut en plastique gradué de forme cylindrique de 65 litre de volume, ouvert à l'atmosphère, et muni de conduites permettant l'aspiration et le refoulement de la solution électrolytique.

▪ **Le réacteur électrochimique**

Le réacteur électrochimique utilisé pour réaction de cémentation du cuivre par le zinc est un tube en verre de 450 mm de hauteur et de 34 de diamètre externe avec deux couvercles (entrée et sortie) en téflon munis de filtres en tissu collés sur les deux couvercles en téflon servant de système d'entrée et de sortie de la solution dans le réacteur

(figure 3.3). Ce filtre imperméable à la poudre de zinc, sèche ou mouillée, permet d'éviter l'entraînement du dépôt de cuivre par l'écoulement à l'extérieur du réacteur.

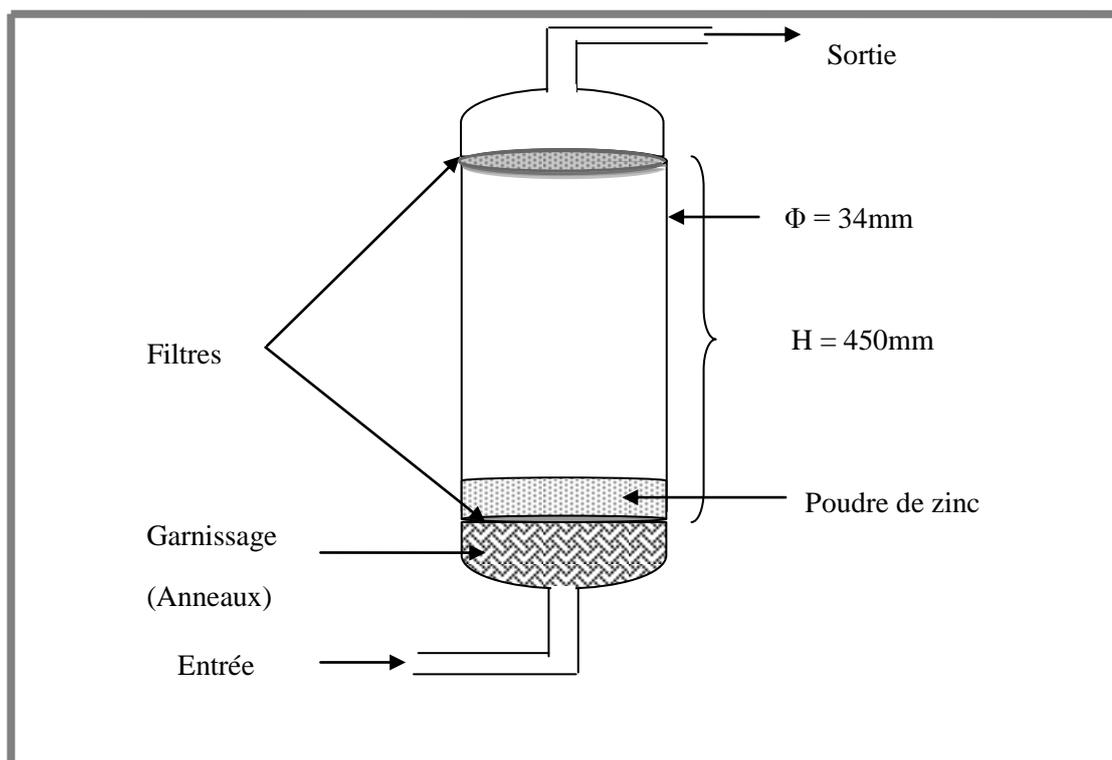


Figure 3.3. Réacteur électrochimique.

- **La plaque support**

La plaque support est construite à partir d'une planche en bois recouverte par du P.V.C et vissé sur la paillasse de travail. Elle sert comme support de fixation du réacteur, du débitmètre, et du by-pass à l'aide de colliers à visse.

- **Le bac de récupération**

Permet l'évacuation de la solution après réaction chimique.

- **Techniques d'assemblage et d'étanchéité**

Lors des modifications portées sur l'installation, plusieurs techniques appropriées à chaque matériau ont été utilisées, à savoir:

- Le système de serrage « boulons-écrous » a permis l'assemblage et la fixation de certaines parties de l'installation.
- L'étanchéité est obtenue en intercalant des joints en caoutchouc.
- La tuyauterie a été renforcée au niveau des raccords avec des serflexes assurant une bonne rigidité.
- La plaque support a été recouverte par du P.V.C pour la protection.

3.2.2. Procédure expérimentale

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

1. Remplir le réservoir d'alimentation (1) à une graduation donnée avec volume d'eau de robinet.
2. ouvrir le robinet du réservoir d'alimentation pour remplir préalablement la pompe d'eau afin qu'elle ne tourne pas à vide.
3. Ajouter une masse de sulfate de cuivre penta hydraté nécessaire à la préparation d'une solution à une concentration donnée.
4. ouvrir le by-pass à fond et mettre en marche la pompe pour réaliser un circuit fermé. Ce dernier permet une dissolution parfaite du sulfate de cuivre et un ajustement du pH à la valeur voulue par ajout de l'acide sulfurique concentré.
5. Placer le couvercle inférieur muni du filtre en tissu et mettre un joint en caoutchouc pour assurer l'étanchéité.
6. Mettre la poudre du zinc à l'intérieur du réacteur à l'aide d'un entonnoir long.
7. Placer le couvercle supérieur muni du filtre en tissu et mettre un joint en caoutchouc pour assurer l'étanchéité.
8. Ouvrir le robinet du bac d'alimentation et faire passer la solution électrolytique, dans le circuit hydraulique tout en vérifiant l'absence des bulles d'air contenues dans les tuyaux.
9. Fermer le robinet du bac d'alimentation.
10. Brancher le tuyau à l'entrée du réacteur.
11. Ouvrir le robinet du bac d'alimentation et faire passer la solution électrolytique.
12. Ouvrir la vanne de réglage du débitmètre et faire passer la solution électrolytique afin d'avoir un débit bien déterminé.

Quand le liquide commence à traverser le lit de poudre on commence à chronométrer. On procède ensuite au prélèvement des échantillons à la sortie du réacteur à intervalles des temps réguliers.

Le suivi des concentrations Cu^{2+} en cours de cémentation a été réalisé par dosage de cet élément sur des prélèvements des échantillons en utilisant la S.A.A.

Pour la détermination de la fraction du zinc dissoute, de la fraction du cuivre déposée, ainsi que la morphologie de ce dépôt, la poudre récupérée après chaque manipulation est séchée et analysée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. L'échantillon avant chaque analyse est bien homogénéisé.

Le détail sur toutes les techniques d'analyse utilisées ainsi que leurs principes sera donné dans le paragraphe suivant (§ 3.3).

3.2.3. Conditions opératoires

- La mesure du débit de la solution électrolytique est assurée par le débitmètre, étalonné préalablement (Annexe 1). La méthode d'étalonnage consiste à récupérer, dans une éprouvette graduée, un certain volume du liquide et à noter le temps de remplissage pour les différentes positions du flotteur. Le débit volumique est déduit des deux mesures (volume et temps). Cette procédure est répétée cinq à six fois pour chaque graduation.
- La détermination du pH se fait par l'intermédiaire d'un pH-mètre de marque HANNA instrument (pH211) étalonné plusieurs fois par semaine. La procédure d'étalonnage est basée sur l'utilisation de solution étalon acide, neutre et basique afin de ramener le pH donné par l'instrument au pH de chacune de ces dernières.
- Pour la répartition de la poudre de zinc en plusieurs séries de granulométrie homogène, nous avons procédé au tamisage de la poudre de zinc en utilisant un vibro-tamiseur muni d'une série de tamis (norme AFNOR) pendant 30 minutes. Le choix de la fraction de poudre utilisée s'est fait sur la base de la quantité de la fraction recueillie et dont la plus grande correspond à celle qui est comprise entre 125 et 160 μ m, et un diamètre moyen correspondant à 134 μ m environ (annexe 2). L'utilisation du zinc sous forme de poudre fine constitue un avantage car elle présente une surface spécifique très importante par rapport à toute autre forme (billes, électrode,...)
- La préparation des solutions destinées pour les manipulations se fait dans le réservoir d'alimentation gradué. Les graduations ont été déterminées en utilisant une éprouvette de deux litres remplie d'eau puis versée dans le réservoir. Une fois le niveau d'eau est stable dans le fut, il est délimité tout en notant le volume correspondant. Cette opération est répétée jusqu'à la dernière graduation correspondant à 65l.

- Le dosage des éléments a été effectué sur un spectrophotomètre de marque Shimadzu de type AA 6500 assisté par un micro-ordinateur. L'étalonnage de l'appareil est effectué par passage de solutions de concentrations connues (solutions étalons). Ces dernières sont préparées par dilution de solution «mère» en sulfate de cuivre CuSO_4 penta hydraté (minimum de pureté de 99,8%) Cette expérience est répétée trois à quatre fois pour chaque étalon. On a choisi de bien balayer la gamme des concentrations préconisée par le constructeur (inférieure à 2 mg/l) et d'utiliser dix points d'étalonnage. Les courbes d'étalonnage sont tracées en portant l'absorbance en fonction des concentrations (Annexe 3). Ces dernières sont exploitées pour convertir les absorbances en concentrations.

3.3. Techniques d'analyse

3.3.1. La spectrophotométrie d'absorption atomique

La Spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode quantitative d'analyse pour la détermination des concentrations des éléments métalliques en solution: elle consiste à vaporiser la solution dans une flamme qui atomise les éléments et à mesurer l'absorption d'une radiation de longueur d'onde spécifique de l'élément à doser.

La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ce sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées.

Les principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique utilisée en analyse chimique sont :

- l'émission d'arc ou d'étincelle (analyse qualitative préalable),
- l'émission de flamme et l'absorption atomique (analyse quantitative des éléments à faibles teneurs) [6-8].

3.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie ou la morphologie d'une surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique.

Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin

d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons: la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or. Le spectromètre utilisé est de marque FEI Quanta 200 [9].

3.3.3. Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDX)

Le spectromètre est généralement couplé avec le MEB. Il permet la détermination de la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents. Les Analyses sont possibles sur des échantillons petits ou grands à conditions qu'ils puissent entrer dans l'enceinte du MEB. Ils peuvent être massifs ou minces qui supportent le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique. Le faisceau pénètre environ 1 μm de profondeur [9-11].

3.3.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer les distances inter-atomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. L'angle (2θ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue une empreinte caractéristique des structures cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué par un tube émetteur de rayons X qui irradie un échantillon, lequel diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur. Cette technique permet principalement aux géologues d'identifier les minéraux. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre) [12].

Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre du type "Expert Prof Panalytical, type MPD et système vertical θ - θ ". Il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un PDS pass (programme divergence Slit, programme antiscatter Slit) et une plateforme Spinner. La tension utilisée est de 45 kV et le courant est de 30 mA.

Conclusion

La mise en œuvre de la réaction de cémentation du cuivre par la poudre zinc est réalisée dans un réacteur à lit fixe fonctionnant en continu conçu par nous même au sein de notre laboratoire (LTMGP). Cette conception a nécessité une bonne partie du temps consacré pour la réalisation de cette étude, vue les diverses difficultés liées à la mise en

place des différents composants de l'installation de travail. D'autres difficultés ont été surmontées et qui sont relatives à la procédure expérimentale ainsi que la méthode de préparation des solutions électrolytiques.

Toutes les techniques de mesure et d'analyse énumérées précédemment ont été utilisées afin d'exploiter tous les résultats expérimentaux et dont le détail sera donné dans les chapitres suivants.

- [1] - **W. Fisher.** « Fluidised cathode cementation of copper ». Hydrometallurgy **16** (1986) 55.
- [2] - **A. Berkani.** « Etude de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc en réacteur agité » Thèse de doctorat, I.N.P.de Grenoble, France, (1992).
- [3] - **W. Joudi.** « Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments ». Chemical Engineering Journal **133** (2007) 1.
- [4] - **W. Joudi.** « Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique ». Thèse de Magister, université de Béjaïa (2005).
- [5] - **A. Berkani, P. Ozoil, J.C. Delachaume, J.P. Caire.** « Cémentation électrochimique en réacteur agité: étude du couple Cu^{2+}/Zn en milieu sulfate » Récent progrès du génie des procédés, Ed. Lavoisier, **5, 16** (1990) 223.
- [6] - **K. Zaghbi.** « Analyse de la cinétique de cémentation du cuivre par le zinc en milieu sulfate » Thèse de Doctorat, I.N.P. de Grenoble, France, (1990).
- [7] - **J.J. Carberry** « A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds»; A. I. Ch. E. Journal **6, 3** (1960) 460.
- [8] - **M. Pinta.** « Spectroscopie d'absorption atomique ». Technique de l'ingénieur, **10** (1985) 2825.
- [9] - **C. Le Gresuus.** « Microscopie électronique à balayage ». Technique de l'ingénieur **7** (1985) 865.
- [10] - **C. Lahanier, P. Parnière, G. Maeder.** «Caractérisation des solides cristallisés par diffraction des rayons X ». Technique de l'ingénieur **10** (1983) 1080.
- [12] - **A. Dib.** « Cinétique de cémentation du cuivre par le fer dans un réacteur à lit fixe. Corrélation de transfert de matière ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa, (2001).

Chapitre 4
Analyse cinétique des
résultats
expérimentaux

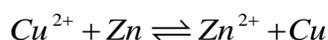
4.1. Introduction

Le présent travail est consacré à l'étude cinétique de la réaction de cémentation du cuivre par la poudre de zinc, dans un réacteur à lit fixe fonctionnant en continu. Nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude en analysant l'effet des paramètres opératoires sur la cinétique globale de la réaction, à savoir:

- la concentration initiale en ions cuivre ($[Cu^{2+}]_0$);
- le débit d'écoulement (Q_v);
- le pH de la solution;
- la masse en métal sacrificiel utilisé (poudre de zinc).

La procédure principale utilisée pour cette étude cinétique est l'analyse de l'évolution temporelle de la concentration à la sortie du réacteur en faisant varier les paramètres expérimentaux ci-dessus.

Nous rappelons que la cémentation du cuivre par la poudre de zinc est un procédé électrochimique hétérogène dans lequel les ions métalliques (Cu^{2+}) présents en solution sont précipités par le zinc (métal plus réducteur) par le biais de la réaction d'oxydo-réduction suivante:



Cette dernière montre que théoriquement la masse de cuivre déposée est équivalente à la masse du zinc dissoute (mole à mole) sans la prise en considération des réactions parasites qui peuvent intervenir dans ce phénomène et qui sont liées à la réduction de l'électrolyte (ions H^+) et la réduction de l'oxygène dissous [1].

4.2. Etude de la cinétique de cémentation du cuivre

4.2.1. Evolution de la cinétique de cémentation du cuivre en fonction du temps

L'allure de la presque totalité des courbes cinétiques présentant la variation de $\ln([Cu^{2+}]_e/[Cu^{2+}]_s)$ (e et s dénotent respectivement entrée et sortie du réacteur) en fonction du temps n'est pas linéaire sur tout le domaine du temps exploré. Les courbes obtenues présentent une cassure qui est un signe de l'existence de deux cinétiques [1]: une première, aux temps courts, où une accélération du processus de cémentation est enregistrée, une seconde, aux temps plus longs, caractérisant un ralentissement de sa cinétique.

Nous pensons que le changement de la cinétique est probablement dû au changement de la texture, de la morphologie et de la quantité du dépôt formé ce qui entraîne de fait les variations de l'hydrodynamique du système. La transition entre les deux étapes de la cinétique de cémentation du cuivre, marquée par une chute brusque (dans la quasi-totalité

des cas) qui est peut être due à la redissolution du cuivre, ne se fait pas au même temps pour toutes les manipulations réalisées, celle-ci peut être située, d'une manière générale, dans l'intervalle compris entre 3 et 25 minutes, ce qui signifie qu'elle dépend des paramètres opératoires testés.

L'explication de cette transition de la cinétique peut être donnée comme suit:

❖ La cémentation aux temps courts

L'accélération du procédé de cémentation dans cet intervalle peut être attribuée à la grande surface de contact (poudre de zinc-solution de cuivre). En effet, cette poudre se trouvant vierge aux instants initiaux, offre de nombreux sites actifs permettant ainsi de favoriser le dépôt des ions cuivre et la dissolution du zinc.

❖ La cémentation aux temps plus longs

Le ralentissement de la vitesse de réaction de cémentation dans ce deuxième intervalle peut être attribué à la diminution de la surface active offerte par la poudre de zinc. Ceci est effectivement causé par le dépôt de cuivre métallique sur la poudre de zinc réduisant ainsi, d'une part la surface active, et d'autre part, l'oxydation du métal sacrificiel, et par la même la diffusion des ions Zn^{2+} , produits par la dissolution du zinc, à travers le dépôt vers le cœur de la solution.

Le temps de transition est fonction de plusieurs paramètres, nous présentons ci-après à titre d'exemple (figures 4.1, 4.2, 4.3 et 4.4), celui obtenu quand deux différentes concentrations initiales en ion cuivre sont utilisées (5 et 250 mg l⁻¹).

Pour la concentration forte de 250 mg.l⁻¹, et quels que soient les autres paramètres expérimentaux, la transition est atteinte pour des temps compris entre 3 et 5 mn environ. Tandis que, Pour la faible concentration utilisée, et quels que soient les autres paramètres expérimentaux, la transition est atteinte pour des temps supérieurs à environ 7 mn de réaction et dans certains cas elle s'allonge jusqu'à 20 mn.

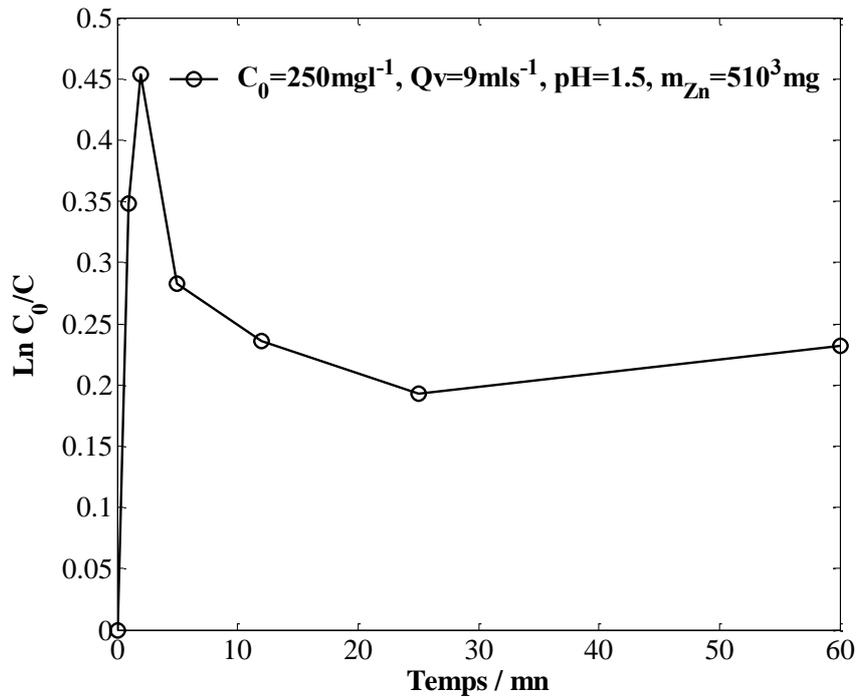


Figure 4.1. Mise en évidence des périodes cinétiques régissant le processus de cémentation du cuivre à forte concentration ($C_0=250\text{ mg l}^{-1}$, $Q_v=9\text{ ml s}^{-1}$, $\text{pH}=1.5$, $m_{\text{Zn}}=510^3\text{ mg}$)

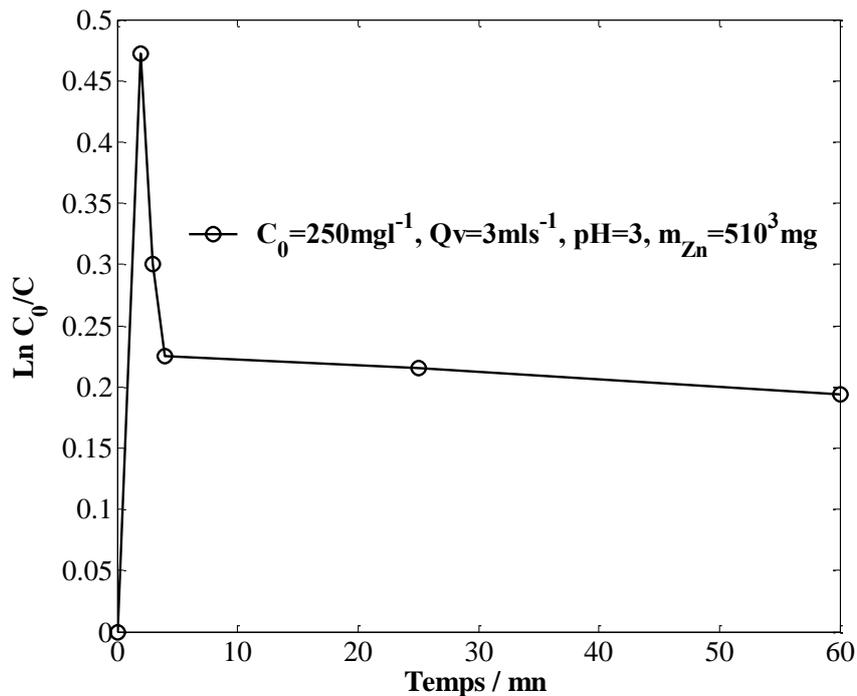


Figure 4.2. Mise en évidence des périodes cinétiques régissant le processus de cémentation du cuivre à forte concentration ($C_0=250\text{ mg l}^{-1}$, $Q_v=3\text{ ml s}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $m_{\text{Zn}}=510^3\text{ mg}$).

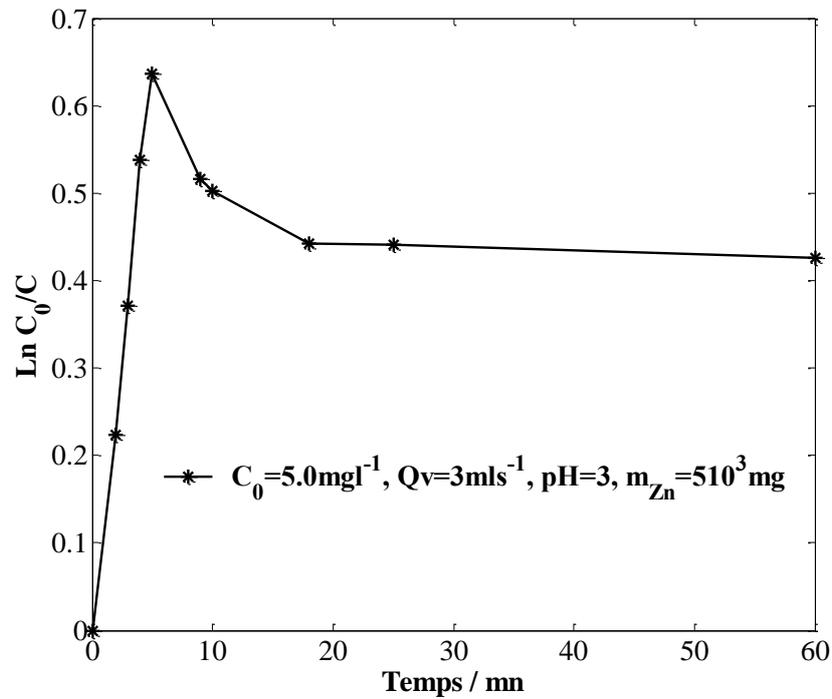


Figure 4.3. Mise en évidence des périodes cinétiques régissant le processus de cémentation du cuivre à faible concentration ($C_0=5.0\text{mg l}^{-1}$, $Q_v=3\text{ml s}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $m_{\text{Zn}}=510^3\text{mg}$).

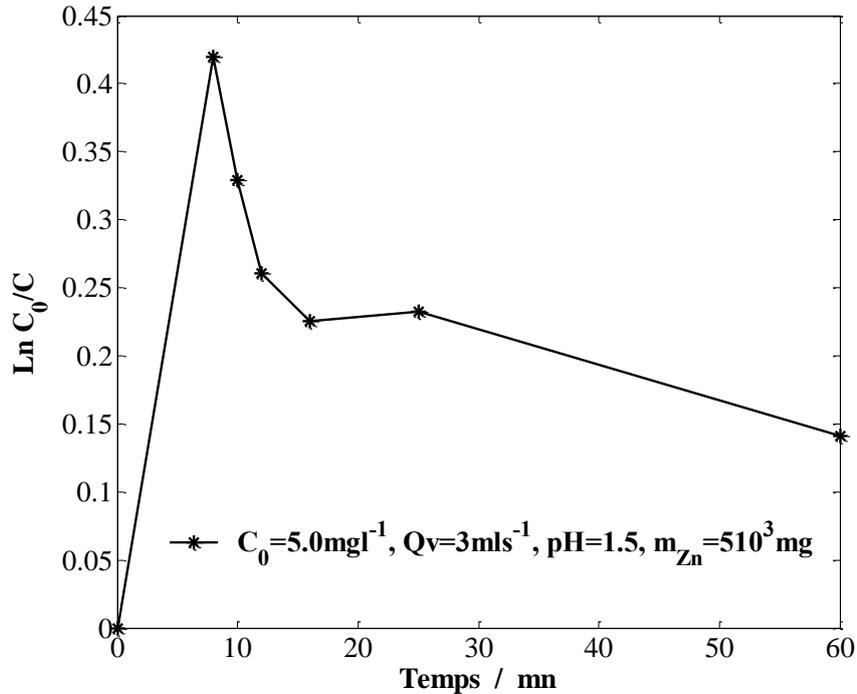


Figure 4.4. Mise en évidence des périodes cinétiques régissant le processus de cémentation du cuivre à faible concentration ($C_0=5.0\text{mg l}^{-1}$, $Q_v=3\text{ml s}^{-1}$, $\text{pH}=1.5$, $m_{\text{Zn}}=510^3\text{mg}$).

Nous pouvons expliquer ces phénomènes par:

- Pour une concentration forte de 250mg.l^{-1} en cuivre, la réaction de cémentation est rapidement ralentie et la deuxième étape apparaît dès les premières minutes (entre 3 et 5mn de réaction) : un dépôt compact en cuivre se forme et couvre d'une manière instantanée la poudre de zinc.
- Par contre, pour une concentration faible de 5mg l^{-1} en cuivre, l'étape de ralentissement apparaît un peu plus loin dans le temps (après 7mn de réaction environ), et dans certains cas après 20mn (figure 4.5), un recouvrement moindre des particules de zinc a été observé, par conséquent le dépôt formé est probablement moins compact permettant ainsi à la réaction de cémentation de se poursuivre.

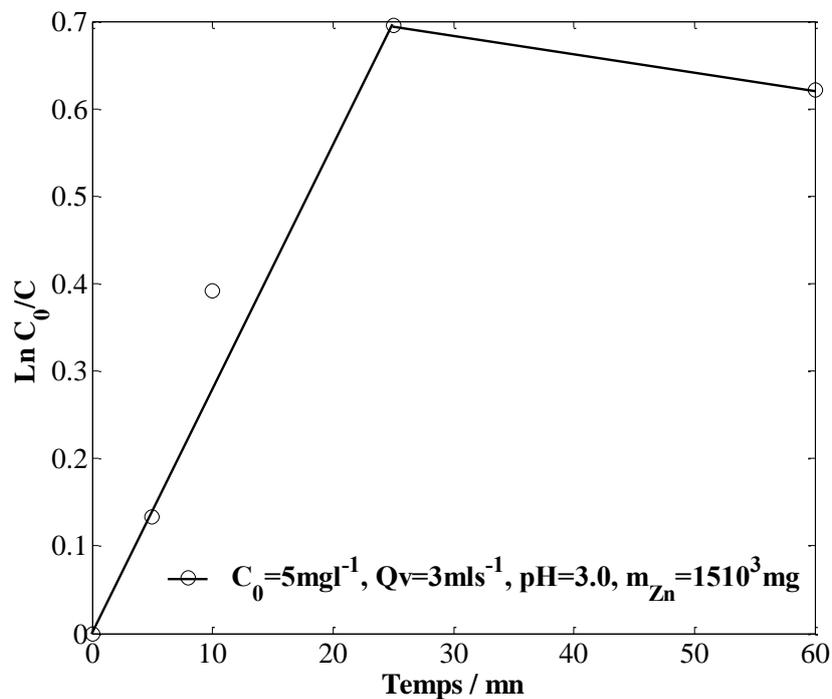


Figure 4.5. Mise en évidence des périodes cinétiques régissant le processus de cémentation du cuivre à faible concentration ($C_0 = 5.0\text{mg l}^{-1}$, $Q_v = 3\text{ml s}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$, $m_{\text{Zn}} = 1510^3\text{ mg}$).

4.2.2. Mise en évidence de l'ordre de la réaction de cémentation du cuivre par la poudre de zinc

En se basant sur le critère que constitue la variation du logarithme du rapport des concentrations, à l'entrée ($[\text{Cu}^{2+}]_e$) et à la sortie ($[\text{Cu}^{2+}]_s$) du réacteur, en fonction de la concentration initiale en ion cuivre, et pour les temps courts, la cinétique globale de la

réaction de cémentation de l'espèce Cu^{2+} par la poudre de zinc paraît ne pas suivre une cinétique de pure premier ordre par rapport au métal noble.

Nous rappelons qu'une cinétique est dite de pure premier ordre si la variation de $\text{Ln}(C_0/C)$ dans le temps est linéaire et est indépendante de C_0 ce qui n'est pas le cas dans la presque totalité des courbes obtenues lors de cette étude [1].

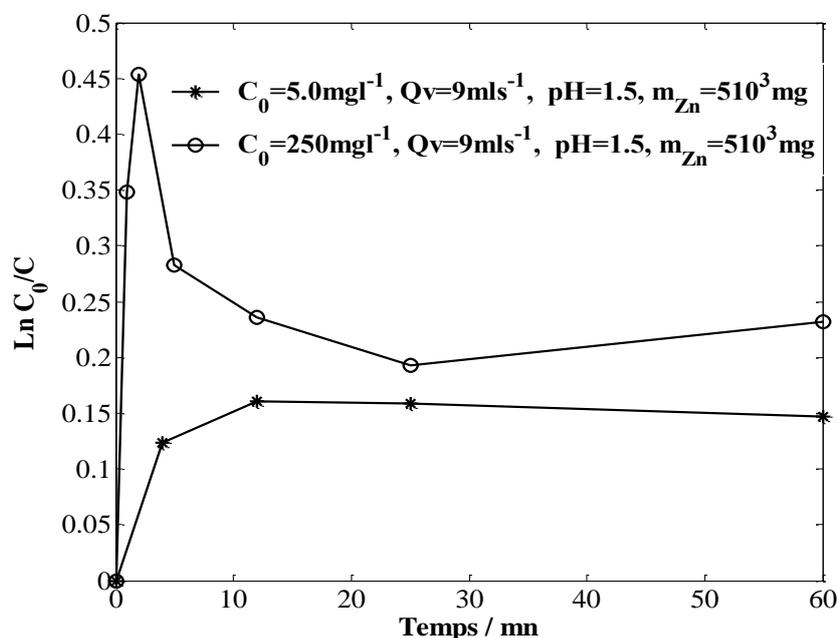


Figure 4.6. Mise en évidence de l'ordre de la réaction. Influence de la concentration initiale en cuivre ($C_0 = 5.0$ et 250 mg l^{-1} pour $Q_v = 9 \text{ ml s}^{-1}$, $\text{pH} = 1.5$, $m_{\text{Zn}} = 5 \cdot 10^3 \text{ mg}$).

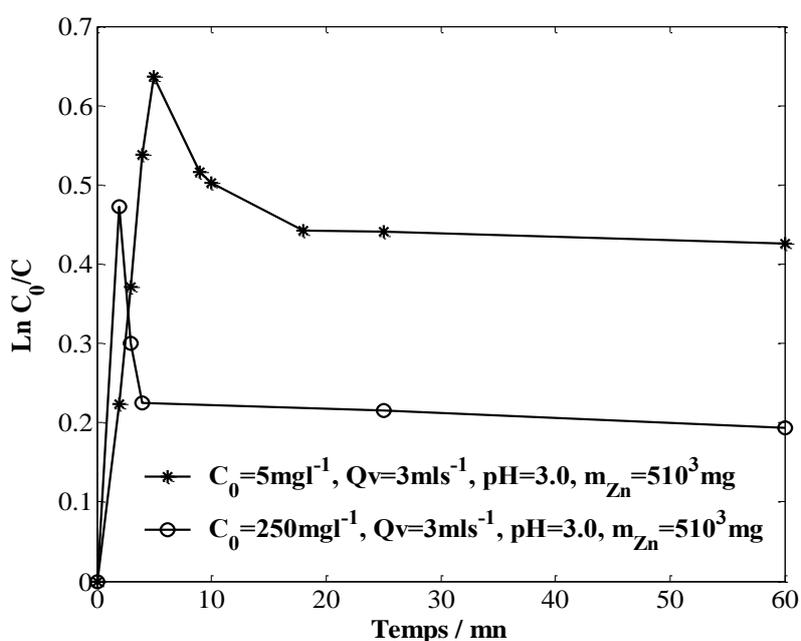
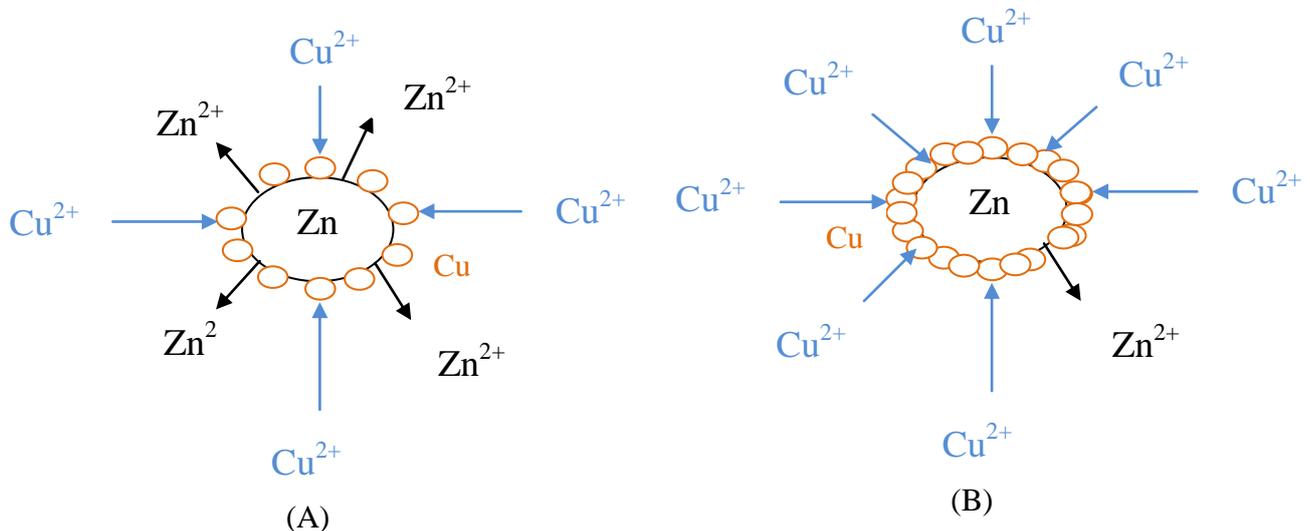


Figure 4.7. Mise en évidence de l'ordre de la réaction de cémentation. Influence de la concentration initiale en cuivre ($C_0 = 5.0$ et 250 mg l^{-1} pour $Q_v = 3 \text{ ml s}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $m_{\text{Zn}} = 5 \cdot 10^3 \text{ mg}$).

La variation de la constante de vitesse avec la concentration initiale en ion du métal noble à récupérer est en relation avec le dépôt formé (quantité, texture, morphologie, type...). Il peut être poreux et dendritique, engendrant une augmentation de l'aire cathodique et de la rugosité et donc de la turbulence aux voisinages de l'électrode ce qui conduit à l'accélération de la vitesse de réaction. Par contre, il peut être adhérent et compact, ce qui empêche partiellement à des proportions assez importantes la réaction de dissolution du zinc conduisant à un freinage de la cinétique.



(A): Dépôt non compact permettant la dissolution du métal sacrificiel (Zn).

(B): Dépôt compact empêchant partiellement ou totalement la dissolution du métal sacrificiel (Zn)

Figure 4.8. Schéma montrant l'influence du dépôt de cuivre sur l'oxydation du métal sacrificiel (Zn), donc sur la cinétique.

4.3. Evaluation des rendements de la réaction de cémentation

Comme tout travail de recherche expérimental doit normalement avoir une application pratique, dans la partie qui suit, nous présentons les résultats obtenus concernant les rendements de récupération du cuivre en faisant varier différents paramètres opératoires lesquels sont traditionnellement utilisés dans l'industrie pour améliorer le processus.

4.3.1. Influence de la concentration initiale en ions cuivre

Quand tous les paramètres expérimentaux sont maintenus constants (pH, Q_v , m_{Zn}), la cinétique de cémentation du cuivre augmente, notamment aux temps courts de l'expérience, avec l'augmentation de la concentration initiale en ions cuivre et cela dans la quasi-totalité des cas étudiés (figure 4.9)

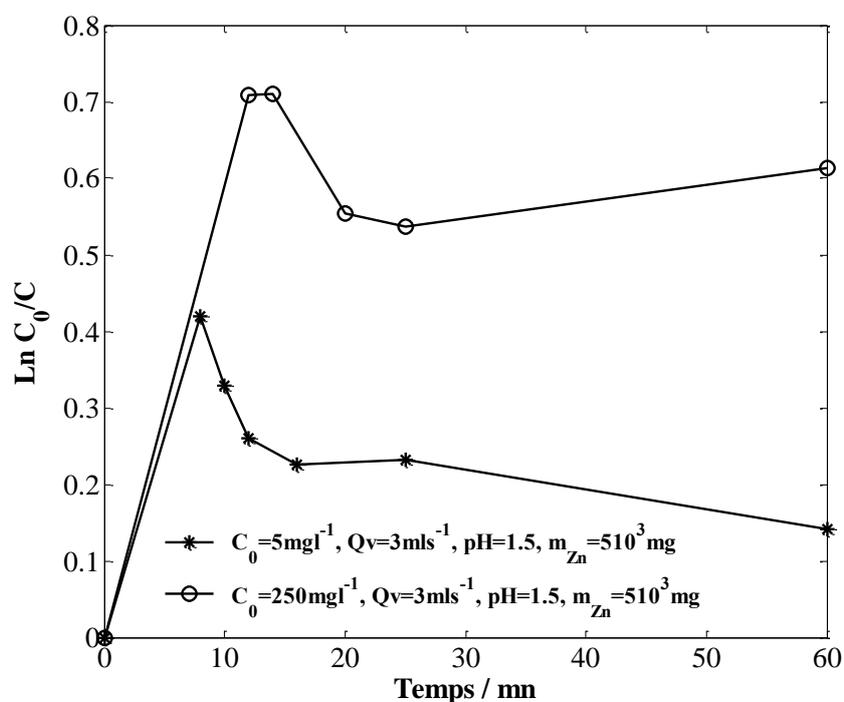


Figure 4.9. Influence de la teneur en ion cuivre sur la cinétique de la réaction de cémentation

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
10.0000	28.0607
25.0000	20.7231
60.0000	13.1429

(a)

$C_0=5 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v= 3\text{ml s}^{-1}$,
 $\text{pH}=1.5$, $m_{\text{Zn}}= 5 \cdot 10^3 \text{mg}$

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
10.0000	50.7641
25.0000	41.5472
60.0000	45.8635

(b)

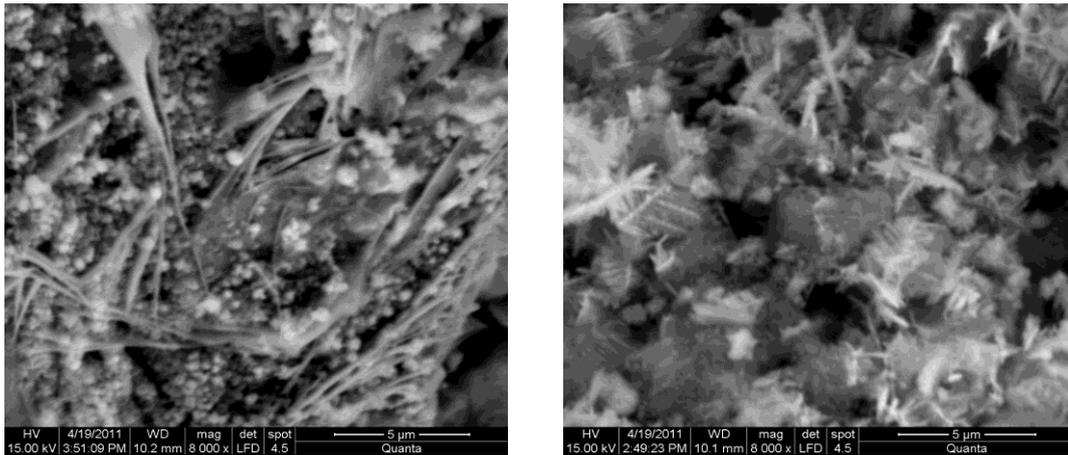
$C_0=250 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v= 3\text{ml s}^{-1}$,
 $\text{pH}=1.5$, $m_{\text{Zn}}= 5 \cdot 10^3 \text{mg}$

Tableau 4.1. Influence de la teneur en ion cuivre sur le rendement de la réaction de cémentation.

Nous pouvons conclure, à partir du tableau (4.1) (partie (a) et (b)), que les meilleurs rendements enregistrés sont ceux obtenus quand la concentration initiale est élevée. Les valeurs atteintes sont de l'ordre de 28% pour 5mg l⁻¹ et de 51% pour 250mg l⁻¹, et cela pour les temps de réaction ne dépassant pas 10mn.

Les photos MEB (figure 4.10 (a) et (b)) représentant la texture du dépôt de cuivre obtenu lorsque la concentration initiale en cuivre passe de 5mg l⁻¹ à 250 mg l⁻¹ montrent clairement la structure dendritique du dépôt quand la concentration est élevée. Ces résultats confirment les hypothèses posées ci- dessus qui mettent en étroite relation les variations des cinétiques (donc des rendements) avec les variations morphologiques des dépôts

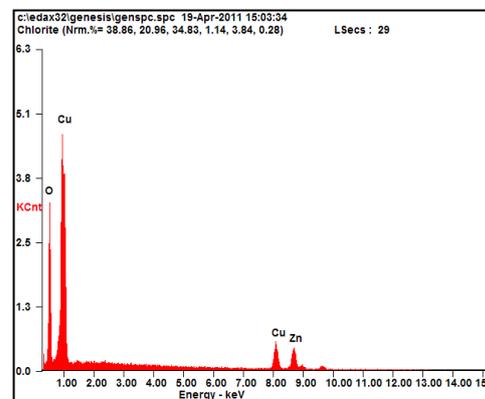
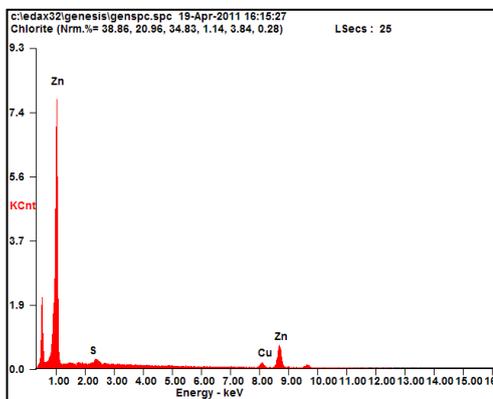
formés. En termes de calcul de pourcentage de récupération du cuivre dans ces conditions, le tableau (4.2) donne les résultats EDX obtenus.



(a)

(b)

Figure 4.10. Influence de la teneur en ion cuivre sur le dépôt de la réaction de cémentation



Element	Wt %	At %
O K	14.31	40.18
S K	00.99	01.38
Cu K	10.82	07.65
Zn K	73.88	50.78

Element	Wt %	At %
O K	20.15	50.43
Cu K	36.96	23.30
Zn K	42.89	26.28

(a) (b)

Tableau 4.2 . Influence de la teneur en ion cuivre sur le rendement de la réaction de cémentation.

Nous tenons à signaler que nous avons enregistré des cas de renversement de cinétique (figure 4.7):

- aux instants initiaux, une cinétique favorable lorsque la concentration passe de 5 à 250 mg^l⁻¹.
- aux temps plus longs cette dernière se renverse et devient favorable lorsque la concentration passe de 250 à 5 mg l⁻¹.

4.3.2. Influence de la masse de la poudre de zinc

Cette partie est entamée en utilisant deux masses de la poudre de zinc (5 et 15 10³ mg) de même granulométrie comprise entre 125 et 160 µm. Nous supposons dans ce cas donc que la surface spécifique offerte par la poudre de masse de 15 10³ mg est beaucoup plus grande que celle de 5 10³mg. Ces deux masses utilisées sont en excès par rapport à la quantité du cuivre à récupérer (théoriquement 1.03 kg de zinc consommé pour 1kg de cuivre produit); en d'autres termes, à la fin de la manipulation, il y'a toujours des restes des particules métalliques de zinc (identifiées par MEB et DRX).

Element	Wt %	At %
O K	16.19	43.88
S K	00.28	00.38
Cu K	16.93	11.56
Zn K	66.60	44.18

Element	Wt %	At %
O K	24.35	56.52
S K	00.29	00.33
Cu K	20.50	11.98
Zn K	54.87	31.17

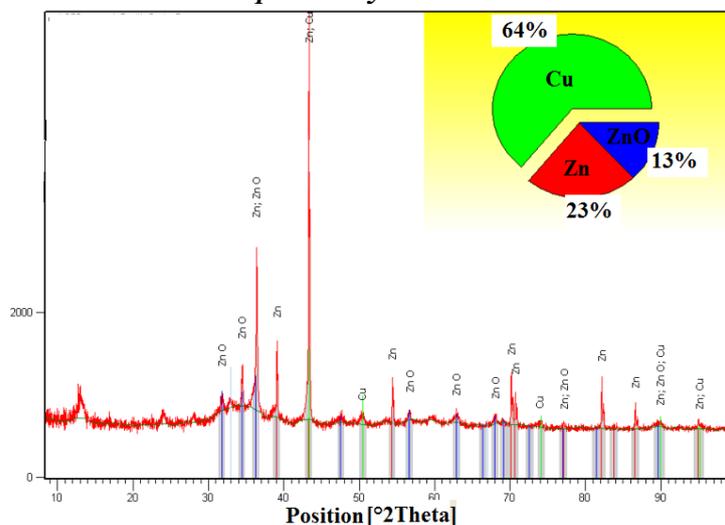
(a)

C₀=250mg^l⁻¹, pH=1.5,
Q_v=3mls⁻¹, m_{Zn}= 15 10³mg

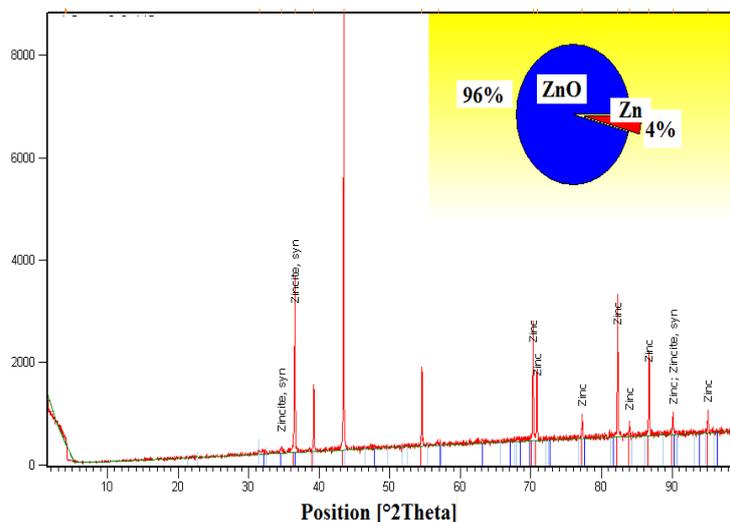
(b)

C₀=5mg^l⁻¹, pH=3.0,
Q_v=3mls⁻¹, m_{Zn}= 15 10³mg

Tableau 4.3. Mise en évidence de l'existence de zinc non réagit après 60 mn de réaction par analyse MEB.



(a): C₀=250mg^l⁻¹, pH=1.5, Q_v=3mls⁻¹, m_{Zn}= 15 10³mg



(b): $C_0=5\text{mg l}^{-1}$, $\text{pH}=3.0$, $Q_v=3\text{ml s}^{-1}$, $m_{\text{Zn}}=15 \cdot 10^3\text{mg}$

Figure 4.11. Mise en évidence de l'existence de zinc non réagit après 60 mn de réaction par analyse DRX

L'influence de la masse de la poudre de zinc a été étudiée en considérant deux concentrations initiales en ions Cu^{2+} , deux pH et deux débits d'écoulements. Les résultats obtenus montrent, d'une manière générale, que le réacteur est d'autant plus efficace, notamment aux instants initiaux, que la masse est plus petite (figure 4.12 et 4.13). Ce phénomène peut être expliqué par le fait que lorsque la masse du métal sacrificiel est grande, pendant les instant initiaux, il y'a un effet de colmatage qui se produit, engendrant la formation d'un bloc soudé qui remonte le long du réacteur entraînant ainsi une diminution de la surface active. Dans ces conditions, tous les grains de zinc ne sont pas en contact avec la solution à cémenter. La seule surface réactive est la surface externe du bloc ainsi formé qui est nettement inférieure à celle offerte par la masse de la poudre de zinc la plus faible, où tous les grains sont séparés les uns des autres (absence du phénomène de colmatage). Quand le temps de réaction est plus long, le bloc de zinc colmaté (obtenu avec $15 \cdot 10^3$ mg de zinc), entouré par une quantité de cuivre métallique, retombe au fond du réacteur entraînant ainsi sa division. Ce phénomène conduit à la libération de nouveaux sites actifs de zinc du fait de l'augmentation de la surface de contact entre les ions cuivriques et les particules de zinc, ce qui engendre une amélioration de la cinétique de récupération du cuivre. En conclusion, les rendements de la réaction de cémentation sont en relation étroite avec la valeur de la surface active du métal sacrificiel utilisé. Ce phénomène a été confirmé dans le cas d'un réacteur agité ouvert [2] où les rendements

obtenus sont beaucoup plus satisfaisants par rapport au réacteur à lit fixe qui a fait l'objet de cette étude.

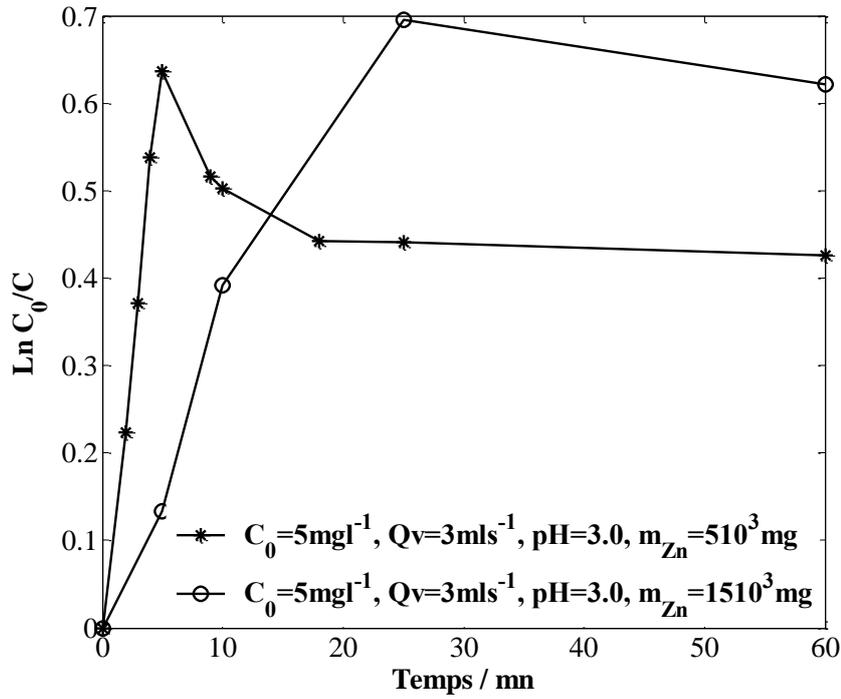


Figure 4.12. Influence de la masse en zinc sur la cinétique de la réaction de cémentation.

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	47.0854
10.0000	39.4996
25.0000	35.6774
60.0000	34.6606

(a)
 $C_0=5 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v=3 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH}=3$, $m_{zn}=5 \cdot 10^3 \text{ mg}$

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	12.4751
10.0000	32.4022
25.0000	50.1003
60.0000	46.3073

(b)
 $C_0=5 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v=3 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH}=3$, $m_{zn}=15 \cdot 10^3 \text{ mg}$

Tableau 4.4. Influence de la masse en zinc sur le rendement de la réaction de cémentation.

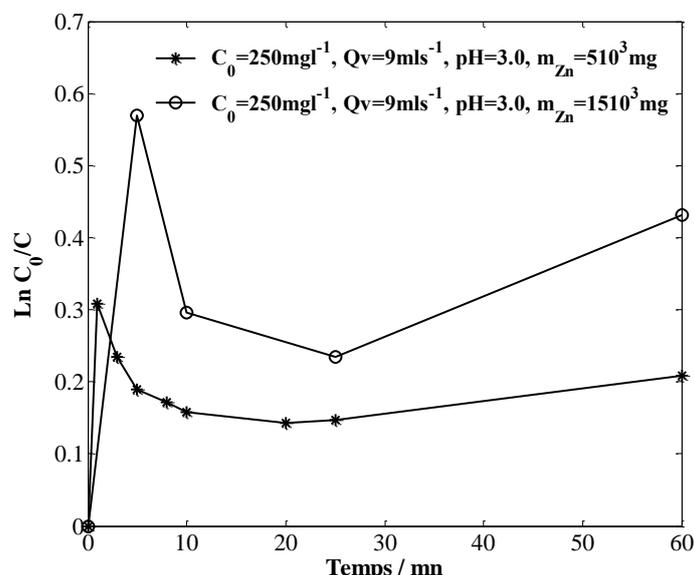


Figure 4.13. Influence de la masse en zinc sur la cinétique de la réaction de cémentation.

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
1.0000	26.5105
5.0000	17.2967
10.0000	14.6365
25.0000	13.6361
60.0000	18.8370

(a)
 $C_0=250 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v=9 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH}=3$, $m_{\text{zn}}=5.10^3 \text{ mg}$

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
1.0000	
5.0000	43.4087
10.0000	25.6340
25.0000	20.9378
60.0000	35.0801

(b)
 $C_0=250 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v=9 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH}=3$, $m_{\text{zn}}=15.10^3 \text{ mg}$

Tableau 4.5. Influence de la masse en zinc sur le rendement de la réaction de cémentation.

4.3.3. Influence du pH de la solution

Le contrôle du pH dans tout procédé de cémentation est important pour de multiples raisons. Il faut en effet,

- éviter la corrosion des cuves,
- minimiser la surconsommation en métal sacrificiel par corrosion acide,
- éviter la précipitation d'hydroxyde qui risque de bloquer la surface de l'agent cémentant,
- minimiser la consommation d'acide [1].

L'influence du pH sur la réaction de cémentation du cuivre par la poudre de zinc dans notre dispositif se présente sous deux différentes manières, selon que la concentration en ions cuivre soit faible ou forte.

a. A faible concentration en ions cuivre

Pour les deux pH testés (1.5 et 3) et pour une concentration de 5mg l^{-1} en ions cuivre, et quelques soient les autres paramètres, nous avons remarqué que la quasi-totalité des rendements sont meilleurs à $\text{pH}=3$, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'à pH plus acide nous observons:

- Un dégagement d'hydrogène plus intense ce qui conduit à un détachement du dépôt de cuivre sur les particules de zinc et ainsi une diminution de la surface cathodique et qui engendre à son tour la diminution du rendement.
- Une diminution du nombre de sites cathodique disponibles pour la décharge des ions du métal réducteur, du fait qu'une partie de ces sites est le siège de la réduction des protons H^+ (sites occupés par les bulles de gaz).

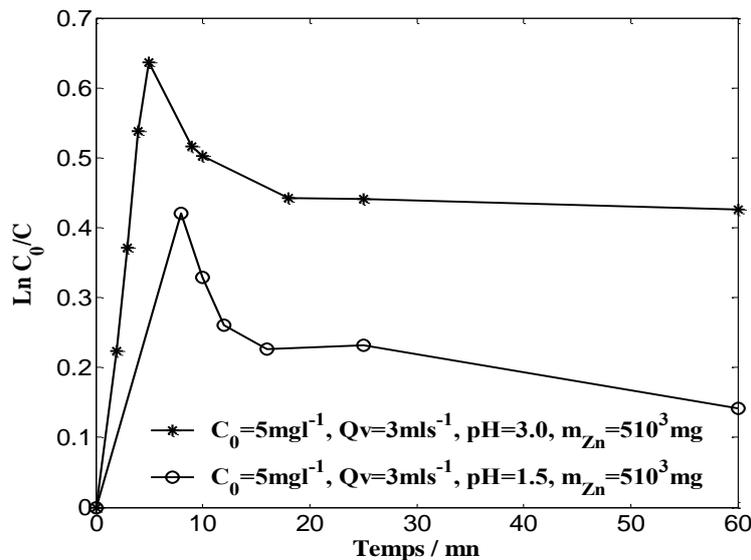


Figure 4.14. Influence de l'acidité sur la cinétique de la réaction de cémentation à faible concentration.

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	47.0854
10.0000	39.4996
25.0000	35.6774
60.0000	34.6606

(a)
 $C_0 = 5 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v = 3 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH} = 3$, $m_{\text{zn}} = 5 \cdot 10^3 \text{ mg}$

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
2.0000	22.9987
10.0000	28.0607
25.0000	20.7231
60.0000	13.1429

(b)
 $C_0 = 5 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v = 3 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH} = 1.5$, $m_{\text{zn}} = 5 \cdot 10^3 \text{ mg}$

Tableau 4.6. Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de cémentation à faible concentration.

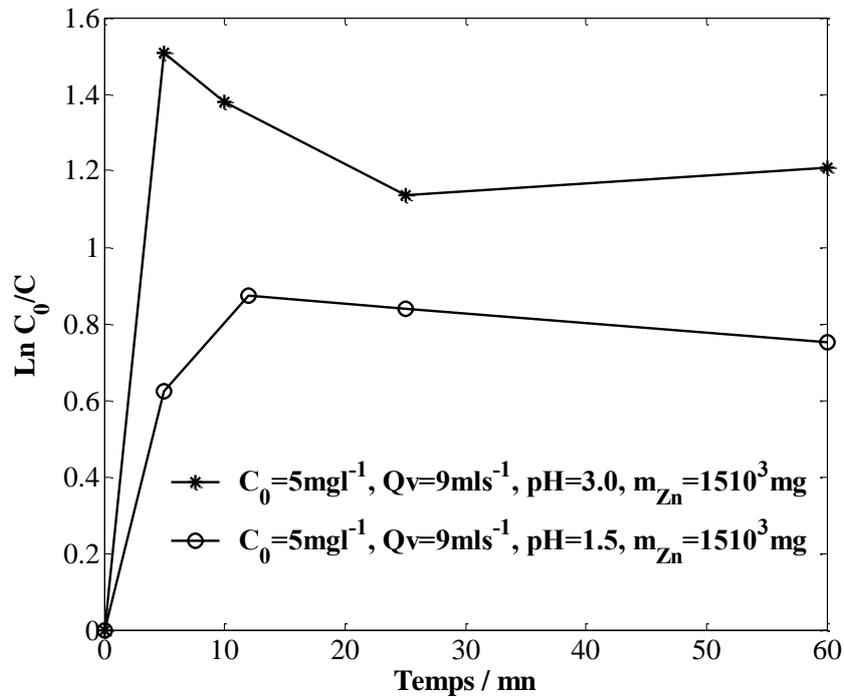


Figure 4.15. Influence de l'acidité sur la cinétique de la réaction de cimentation à faible concentration.

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	77.8662
10.0000	74.8570
25.0000	67.8871
60.0000	70.1032

(a)
 $C_0=5 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v=9 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH}=3$, $m_{\text{zn}}=15 \cdot 10^3 \text{ mg}$

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	46.3076
12.0000	58.2548
25.0000	56.8142
60.0000	52.8044

(b)
 $C_0=5 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v=9 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH}=1.5$, $m_{\text{zn}}=15 \cdot 10^3 \text{ mg}$

Tableau 4.7. Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de cimentation à faible concentration.

b. A forte concentration ions cuivre

Les mêmes expériences que précédemment, pour deux pH, ont été conduites pour une concentration de 250 mg l^{-1} en ions cuivre. Paradoxalement, dans cette partie c'est au pH le plus acide, c'est-à-dire 1.5, que les rendements sont améliorés. Apparemment, dans ces conditions où le phénomène de colmatage a lieu, cette forte acidité crée un dégagement intense d'hydrogène qui cause l'effritement du bloc formé ce qui met en contact davantage de particules de zinc avec la solution de cuivre, donc le rendement est amélioré. Aussi, nous avons observé dans ces conditions que la texture du dépôt de cuivre est de forme spongieuse poreux et de faible adhérence résultant de l'enchevêtrement de réseaux

d'aiguilles. Cette structure favorise l'augmentation de l'aire cathodique sans pour autant couvrir les zones anodiques, ce qui se traduit directement par un accroissement de la cinétique de la réaction ce qui augmente aussi la surface de contact. Cette texture spongieuse n'a pas été observée dans le cas ci-dessus quand la concentration initiale en ions cuivre utilisée est de 5 mg l⁻¹.

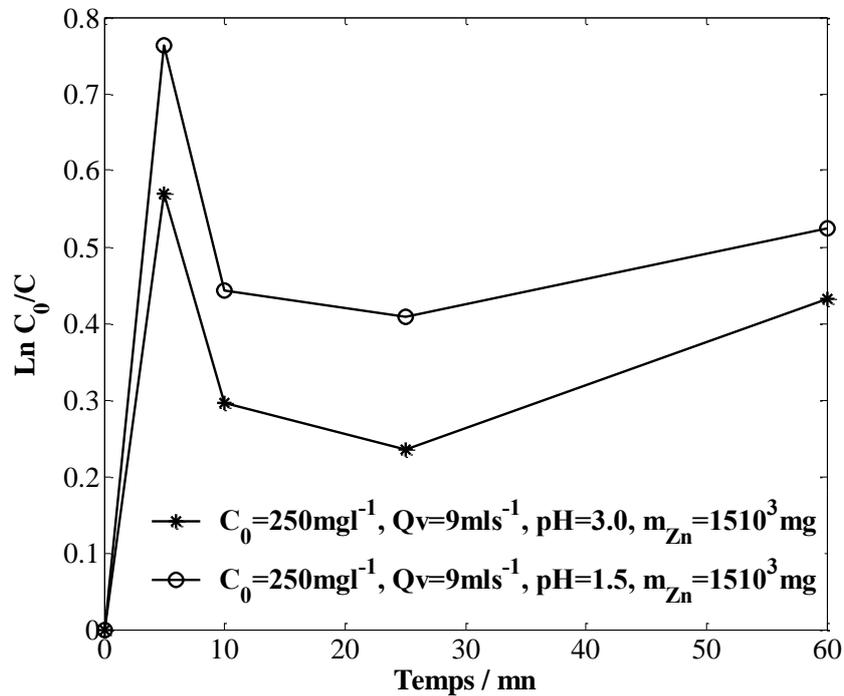


Figure 4.16. Influence de l'acidité sur la cinétique de la réaction de cimentation à forte concentration.

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	43.4087
10.0000	25.6340
25.0000	20.9378
60.0000	35.0801

(a)

C₀=250 mg l⁻¹, Q_v=9 ml s⁻¹,
pH= 3, m_{zn}=15.10³ mg

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	53.3876
10.0000	35.8203
25.0000	33.5152
60.0000	40.7791

(b)

C₀=250 mg l⁻¹, Q_v=9 ml s⁻¹,
pH=1.5, m_{zn}=15.10³ mg

Tableau 4.8. Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de cimentation à forte concentration.

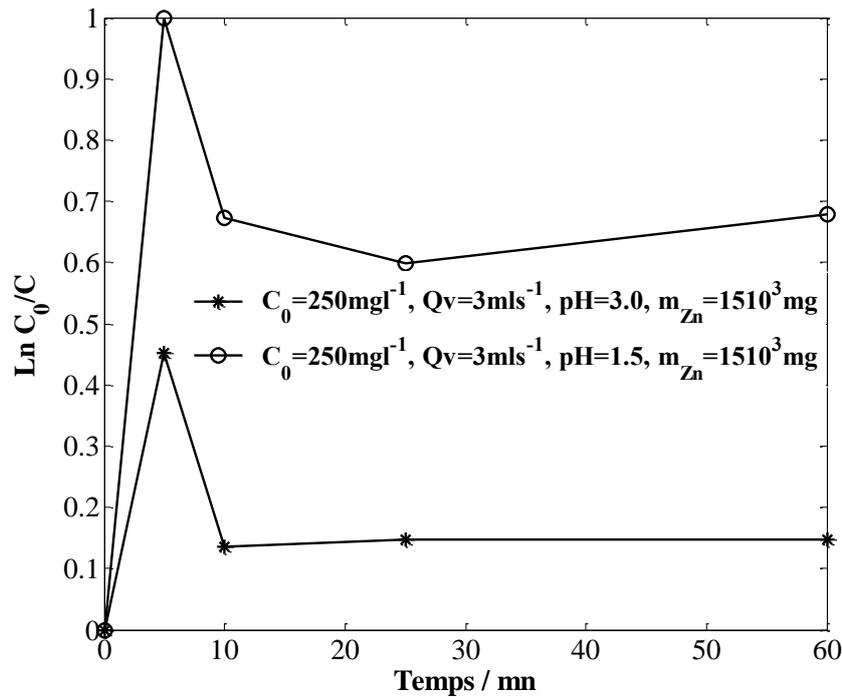


Figure 4.17. Influence de l'acidité sur la cinétique de la réaction de cémentation à forte concentration.

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	36.3981
10.0000	12.6154
25.0000	13.6769
60.0000	13.6769

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	63.1690
10.0000	49.0154
25.0000	45.0530
60.0000	49.2972

(a)
 $C_0 = 250 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v = 3 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH} = 3$, $m_{\text{Zn}} = 15 \cdot 10^3 \text{ mg}$

(b)
 $C_0 = 250 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v = 3 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH} = 1.5$, $m_{\text{Zn}} = 15 \cdot 10^3 \text{ mg}$

Tableau 4.9. Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de cémentation à forte concentration.

4.3.4. Influence du débit de la solution

L'influence du débit consiste en quelque sorte à voir l'effet du temps de séjour sur la réaction de cémentation. Même si le rapport entre les deux valeurs minimale et maximale de débit correspondant respectivement aux valeurs de 3 ml s^{-1} et 9 ml s^{-1} est de 3, en terme du temps de séjour (99.99 et 33.33s respectivement), ces deux valeurs reste très proches et très faibles.

Globalement, à part quelques exceptions près, une amélioration de rendement est enregistrée quand le temps de séjour est plus long et donc, pour un faible débit à la fin de l'expérience (figure 4.18 et 4.19).

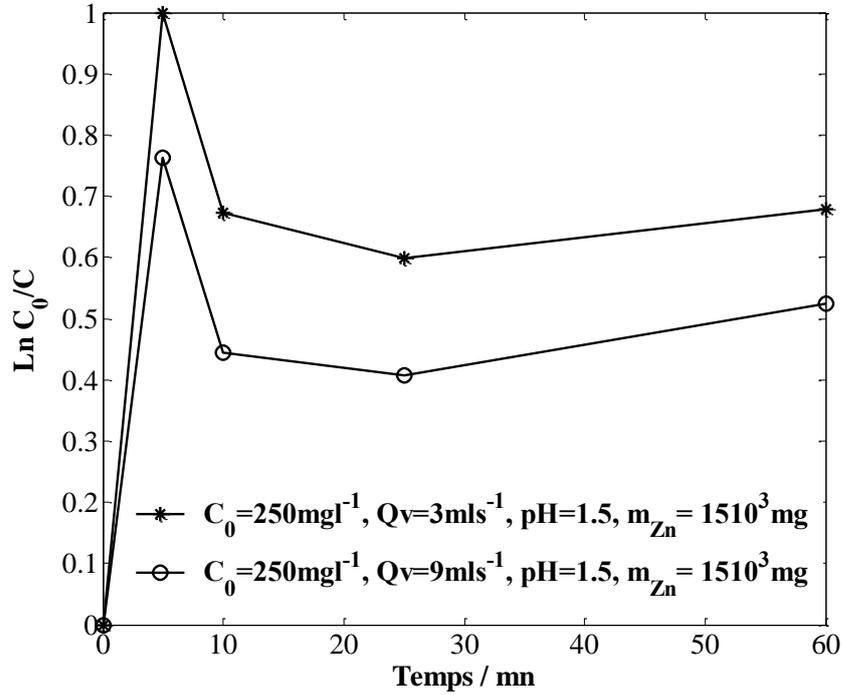


Figure 4.18. Influence de l'hydrodynamique sur la cinétique de la réaction de cémentation.

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	63.1690
10.0000	49.0154
25.0000	45.0530
60.0000	49.2972

(a)
 $C_0 = 250 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v = 3 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH} = 1.5$, $m_{\text{zn}} = 15 \cdot 10^3 \text{ mg}$

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	53.3876
10.0000	35.8203
25.0000	33.5152
60.0000	40.7791

(b)
 $C_0 = 250 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v = 9 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH} = 1.5$, $m_{\text{zn}} = 15 \cdot 10^3 \text{ mg}$

Tableau 4.10. Influence de l'hydrodynamique sur le rendement de la réaction de cémentation.

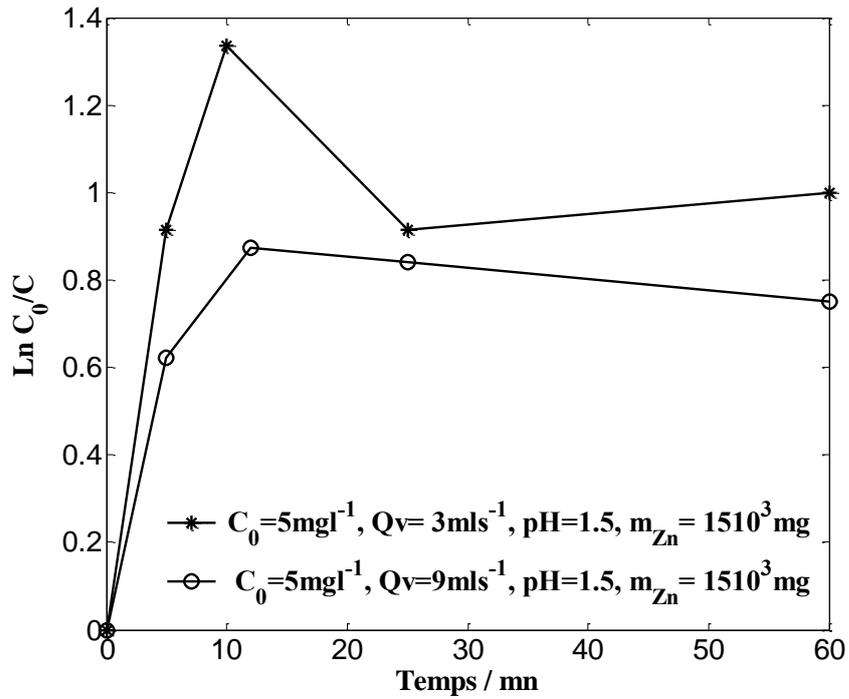


Figure 4.19 .Influence de l'hydrodynamique sur la cinétique de la réaction de cémentation.

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	59.8906
10.0000	73.6730
25.0000	59.9711
60.0000	63.1676

(a)
 $C_0=5 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v=3 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH}=1.5$, $m_{\text{Zn}}=15 \cdot 10^3 \text{ mg}$

Temps (mn)	Rendement (%)
0.0000	0.0000
5.0000	46.3076
12.0000	58.2548
25.0000	56.8142
60.0000	52.8044

(b)
 $C_0=5 \text{ mg l}^{-1}$, $Q_v=9 \text{ ml s}^{-1}$,
 $\text{pH}=1.5$, $m_{\text{Zn}}=15 \cdot 10^3 \text{ mg}$

Tableau 4.11. Influence de l'hydrodynamique sur le rendement de la réaction de cémentation.

Conclusion

Nous avons analysé, au cours de ce travail, la cinétique de cémentation du cuivre par la poudre de zinc dans un réacteur à lit fixe fonctionnant en continu:

L'évolution temporelle de la variation de $\text{Ln} ([\text{Cu}^{2+}]_s/[\text{Cu}^{2+}]_e)$ en fonction du temps n'est pas linéaire sur tout le domaine temporel, elle présente des cassures signe de l'existence de deux cinétiques: une première au temps court où une accélération du processus de cémentation est enregistrée, suivie au temps plus long par une seconde étape où la cinétique est freinée. Le passage dans le fonctionnement du réacteur, d'un régime à

un autre semble être lié à une modification de morphologie, de texture et de quantité du dépôt formé.

Dans cette étude, nous avons enregistré, d'une manière générale, une influence favorable sur la cinétique de la réaction de cémentation du cuivre par la poudre de zinc lorsque :

- la concentration initiale en ion cuivre augmente de 5 à 250 mg l⁻¹.
- le débit d'écoulement de la solution diminue de 9 à 3 ml s⁻¹.
- la masse en métal sacrificiel (zinc) est faible aux instants initiaux.
- la masse en métal sacrificiel (zinc) est forte à la fin de la réaction.

L'influence du pH de la solution était différente selon la concentration initiale en ions cuivre où une forte acidité est favorable pour les fortes concentrations initiales en cuivre et défavorable pour les faibles concentrations.

[1] - **M. Fouletier, J.B. Mathieu et P. Noual.** « Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie » Ed, Pluralis, Paris (1980).

[2] - **S. Touazi.** « Modélisation et expérimentation transfert de matière dans un réacteur agité ouvert. Application à la cémentation sur poudre le zinc ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2011).

Chapitre 5

Plan factoriel complet

à deux niveaux

La modélisation peut être divisée en deux grandes catégories de modèles :

- les modèles de connaissance basés sur les bilans de conservation et les propriétés physiques.
- les modèles de boîte noire basés sur le système d'entrées et de sorties. Parmi les modèles de boîte noire nous avons choisi les méthodes des plans d'expériences.

5.1. Problématique

La méthode intuitive est fréquemment utilisée pour étudier la variation d'un paramètre déterminant dans un processus donné. Cependant, l'utilisation de cette technique revient chère en temps et en argent vu l'innombrable paramètres opératoires qui devront être étudiés en parcourant leur domaine de variation. A cet effet, une démarche rigoureuse permettant d'obtenir l'information désirée avec un effort expérimental minimal est une nécessité désirée. C'est dans cette perspective que la méthode des plans d'expériences appliquée à la cémentation électrochimique, pour laquelle notre étude est dévouée, trouve un regain d'intérêt. En effet, cette technique qui repose sur des bases statistiques fournit un modèle expérimental précis, permettant une interprétation rapide et sans équivoque du système étudié [5-8].

Nous tenons à souligner que le présent travail est consacré au plan factoriel complet à deux niveaux, appliqué à la cémentation du cuivre par le zinc dans un réacteur à lit fixe fonctionnant en continu. Il est réalisé dans le cadre d'un rapprochement liant nos deux institutions à savoir l'Université A. Mira Bejaia et l'industrie métallurgique.

L'industrie traite les minerais de zinc pour extraire du zinc métal à 99.995 % par voie électrolytique. La présence des impuretés métalliques plus nobles que le zinc (tels que le Cu, Ni, Co, etc.) dans les bains électrolytiques diminue le rendement faradique provoquant ainsi la dissolution totale ou partielle de la cathode pendant l'électrolyse et abaissent le degré de pureté du zinc déposé. Pour y remédier, cette solution est préalablement purifiée par cémentation, et comme on ne veut pas introduire d'autres ions métalliques étrangers en solution, on utilise la poudre du zinc comme agent réducteur. De ce fait, avant l'électrodéposition, de nombreux ajustements empiriques sont nécessaires pour minimiser la quantité du zinc utilisée et pour l'obtention d'un dépôt en conformité avec les exigences clientèles et aux restrictions concernant la protection de l'environnement. Ces préoccupations ont amené la société industrielle à former un projet autour de la recherche des conditions optimales de fonctionnement de la cellule de cémentation, qui constitue une étape intermédiaire dans la chaîne de production.

5.2. Domaine d'expérimentation

Une recherche bibliographique, constituant la première partie de ce travail nous a permis de cerner l'ensemble des paramètres influençant la réaction de cémentation du système Cu/Zn.

Cependant, pour des raisons de disponibilité de moyens et possibilité de réalisation des essais, que nous expliquerons ultérieurement, les facteurs étudiés dans le présent travail sont: la concentration initiale en ion cuivrique, le pH de la solution, le débit volumique et la masse du métal sacrificiel (zinc). Pour une exploitation éventuelle de nos résultats expérimentaux, il est évident que la composition et les conditions de fonctionnement de la cellule de cémentation dans l'industrie sont les plus indiqués. Par conséquent, les deux niveaux de variation des facteurs étudiés, nécessaires à la construction du plan factoriel complet de la présente étude, ont été choisis conformément à la composition des solutions zincifères industrielles, obtenues après la première cémentation (voir annexe 4). A cet égard, pour y parvenir, nous avons commencé par la mise en solution de l'élément cuivrique seul, dans le but de développer un modèle mathématique permettant la détermination des conditions de fonctionnement optimales donnant naissance à un meilleur rendement. Cependant, en raison de l'endommagement du Spectrophotomètre d'Absorption Atomique, on s'est limité à l'élaboration du modèle d'ordre un pour la cémentation du cuivre par le zinc uniquement.

- **Concentration initiale en ion cuivre**

Pour détecter des effets éventuels de la concentration en ion cuivre sur la cinétique de cémentation voire élargir le domaine de validité du modèle mathématique régissant cette dernière, par rapport aux travaux antérieurs [9-15], l'intervalle de concentration que nous avons considéré va de 5 à 250 mg l⁻¹. Notons que le niveau maximal est dicté sur la base de l'intérêt industriel (voir annexe 1).

- **pH de la solution**

Conformément au pH des solutions zincifères industrielles ($2 < \text{pH} < 3$), l'intervalle du potentiel hydrogène que nous avons étudié est compris entre 1.5 et 3. Nous soulignons, qu'en absence d'un traitement préalable de la poudre du zinc, un milieu relativement acide est favorable.

- **Débit volumique de la solution**

Une variation (diminution) de la masse volumique du lit fixe, au cours du processus de cémentation, engendrée par une augmentation du volume (lit spongieux) et une diminution concomitante de la masse du lit (substitution du zinc par le cuivre) a été observée durant nos essais. A cet effet, pour éviter l'entraînement en bloc du lit vers le haut de la colonne, le niveau maximum du débit volumique est limité à 9 ml s⁻¹. Par ailleurs, le débit volumique minimal est conditionné par le débitmètre lui-même.

- **Masse en métal sacrificiel zinc**

Au cour de cette étude, nous avons travaillé avec une masse de zinc comprise entre 5 10³ et 15 10³ mg afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de [9, 16] d'une part et de l'autre part

avec ceux de [17] qui travail sur la cémentation du cuivre par la poudre de zinc dans un réacteur agité ouvert à la même période de réalisation de ce travail.

- **Température de travail**

La température joue un rôle capital dans les réactions de cémentation en général [1, 3, 5, 11] et sur la cémentation du cuivre par le zinc en particulier [14]. Cependant, à défaut de moyens permettant sa fixation et son réglage nous avons travaillé à température ambiante $T = 18 \pm 2^\circ\text{C}$.

- **Durée de cémentation**

Lorsque nous analysons l'évolution temporelle de la concentration, à la sortie du réacteur, pour l'ensemble de nos essais, il est évident qu'au-delà de la période de transition (t entre 3 et 25 mn environ) le régime de fonctionnement du réacteur est quasi-stationnaire. A cet effet, une durée d'environ une heure est requise pour nos expérimentations, afin d'observer ce régime pleinement développé.

Excepté la durée de cémentation, le tableau (5.1) ci-dessous, récapitule l'ensemble des paramètres étudiés, leurs notations, leurs niveaux de variation et leurs correspondances en variables centrées réduites (§ 2.2.6.1.1.1.1).

variables d'origine ou réelles	Notation	Niveau minimal	Centre du domaine	Niveau Maximal
La concentration initiale en ion Cu^{2+} (mg l^{-1})	Z_1	5.00	127.5	250.00
Le pH de la solution	Z_2	1.50	2.25	3.00
Le débit d'écoulement (ml s^{-1})	Z_3	3.00	6.00	9.00
La masse du zinc (mg)	Z_4	$5 \cdot 10^3$	$10 \cdot 10^3$	$15 \cdot 10^3$
Variables centrées réduites (codées)	$x_i (i=1,2,3,4)$	-1	0	+1

Tableau 5.1. Domaine d'expérimentation.

5.3. Matrice des expériences et des réponses

La matrice des expériences et des réponses, représentée par le tableau (5.2) récapitule l'ensemble des essais réalisés ainsi que les rendements moyens obtenus, constituant la réponse à modéliser. Il est important de souligner, que cette dernière est une moyenne temporelle sur un intervalle de temps θ , correspondant à la période de fonctionnement du réacteur en régime quasi-stationnaire pleinement développé (voir figure 5.1). Autrement dit, étant donné les fluctuations que le rendement présente en fonction de l'avancement de la réaction, la moyenne temporelle est déterminée comme suit [10]:

$$\bar{y}(\%) = \frac{1}{\theta} \int_0^T y(t) dt$$

Où $y(t)$ est le rendement instantané de la réaction de cémentation.

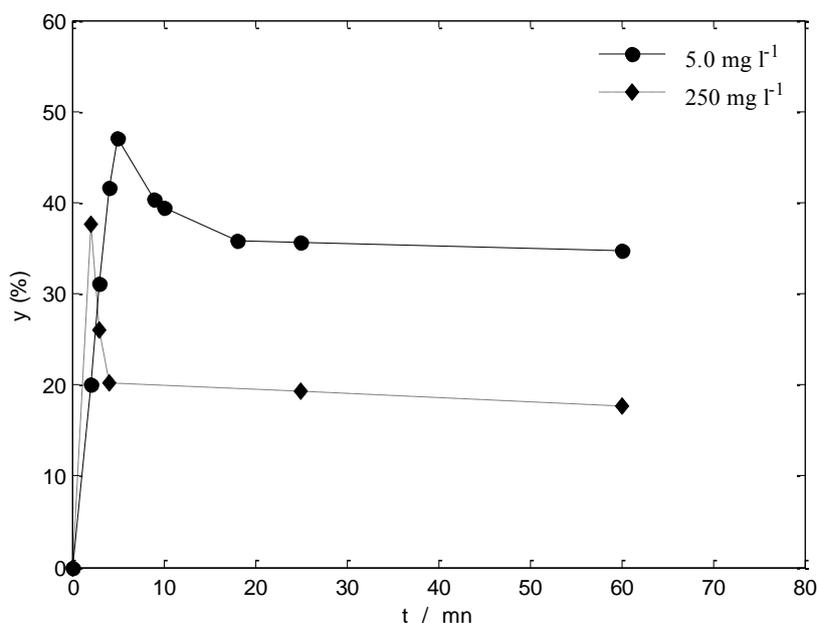


Figure 5.1. Evolution temporelle typique du rendement. Mise en évidence du régime quasi-stationnaire ($pH=3$, $Q_v=3ml s^{-1}$, $m_{zn}=5 \cdot 10^3 mg$).

A la lumière de la figure 5.1 et du tableau 5.2, la moyenne temporelle de la réponse (rendement) est tablée sur un intervalle de temps de quarante minutes environ, le nombre d'essais est de seize et le nombre de paramètres opératoires est de quatre. L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus révèle que le rendement de la réaction de cémentation du cuivre dans le réacteur est compris entre 13 et 72%. Par ailleurs, la composition et les conditions optimales de fonctionnement du procédé, dans une telle configuration correspondent a priori à l'expérience numéro quinze, c'est à dire:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_0 = 5 \text{ mg l}^{-1} \\ pH = 3 \\ Q_v = 9 \text{ ml s}^{-1} \\ m_{zn} = 15 \cdot 10^3 \text{ mg} \end{array} \right.$$

Essai n°	x_1	x_2	x_3	x_4	\bar{y} (%)
1	-1	-1	-1	-1	20.07
2	1	-1	-1	-1	41.85
3	-1	1	-1	-1	36.64
4	1	1	-1	-1	19.11
5	-1	-1	1	-1	14.61
6	1	-1	1	-1	19.65
7	-1	1	1	-1	27.81
8	1	1	1	-1	14.69
9	-1	-1	-1	1	66.66
10	1	-1	-1	1	47.61
11	-1	1	-1	1	41.51
12	1	1	-1	1	13.19
13	-1	-1	1	1	56.92
14	1	-1	1	1	35.90
15	-1	1	1	1	71.39
16	1	1	1	1	25.69

Niveau -1	5	1.5	3	$5 \cdot 10^3$
Niveau 0	127.5	2.25	6	$10 \cdot 10^3$
Niveau +1	250	3	9	$15 \cdot 10^3$

Tableau 5.2. Matrice des expériences et des réponses.

L'analyse des résultats obtenus par rapport à l'influence de la concentration initiale, en ion cuivre, montre qu'une augmentation de cette dernière est accompagnée d'une diminution du rendement de la réaction. Cependant, cette tendance est renversée pour des valeurs minimales simultanées du pH et de la masse de la poudre, et ce quelque soit le débit volumique (min et max) de la solution électrolytique. Nous assistons, donc, à une amélioration nette du rendement aux bas niveaux du pH et de la masse du zinc lorsque la concentration augmente (voir figure 5.2). De façon intuitive, un changement de la morphologie du dépôt, induisant à une évolution favorable de la cinétique de cémentation, peut être à l'origine de cette constatation. En effet, l'observation visuelle nous a permis de remarquer l'obstruction du lit pour des hauteurs élevées de ce dernier.

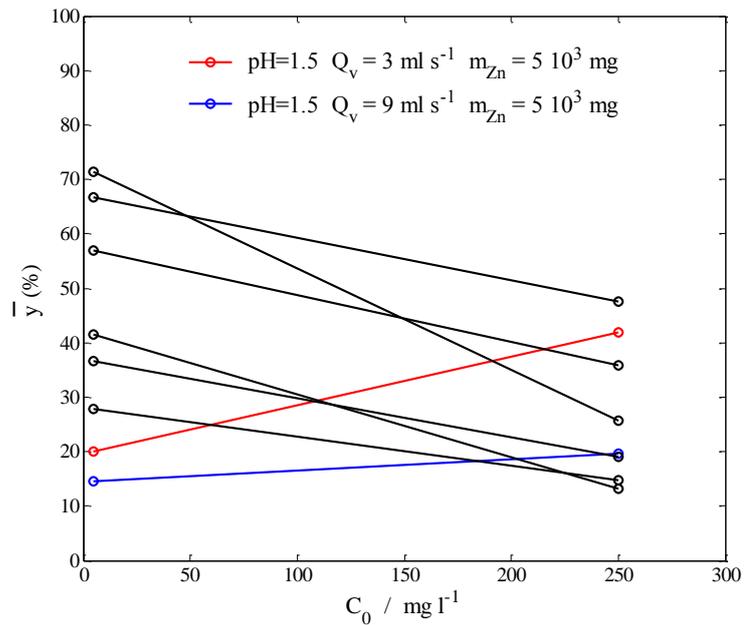


Figure 5.2. Influence de la teneur en ion cuivre sur le rendement de la réaction de cémentation.

La figure (5.3) présente l'influence de la masse de la poudre du zinc sur le rendement de la réaction de cémentation du cuivre. Nous constatons que ce dernier est une fonction croissante de la masse du zinc. Ceci est évident étant donné l'augmentation de la surface d'échange dans le réacteur. En revanche, une augmentation de la surface d'échange au haut niveau de la concentration en ion cuivrique et du pH et aux bas niveaux du débit, défavorise la réaction de cémentation.

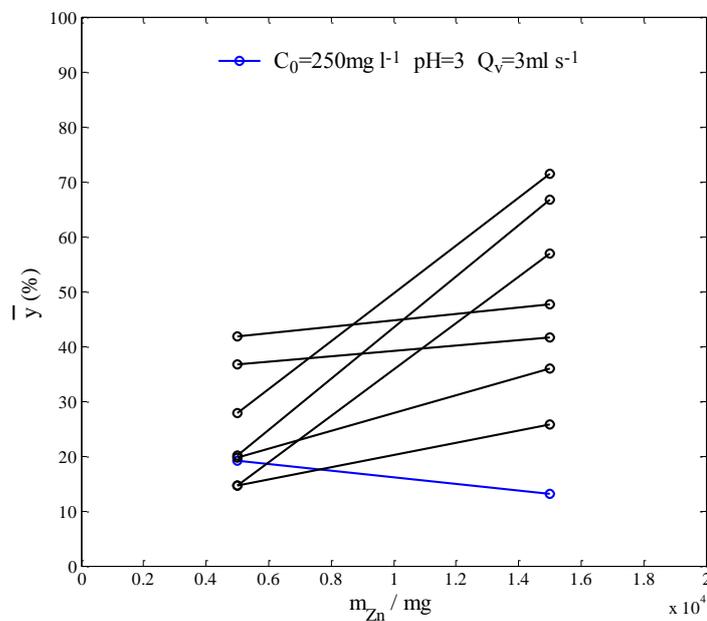


Figure 5.3. Influence de la masse en zinc sur le rendement de la réaction de cémentation.

Concernant l'influence du pH sur le rendement de la réaction (figure 5.4), d'une manière générale, l'effet est favorable pour la concentration minimale (traits noirs) et est défavorable pour la maximale (traits bleus). Par ailleurs, à faible concentration une tendance inverse a été observée pour un débit minimal et masse de poudre maximale (trait en pointillé). Ceci est dû probablement, aux effets respectifs de libération et/ou d'occupation des sites actifs.

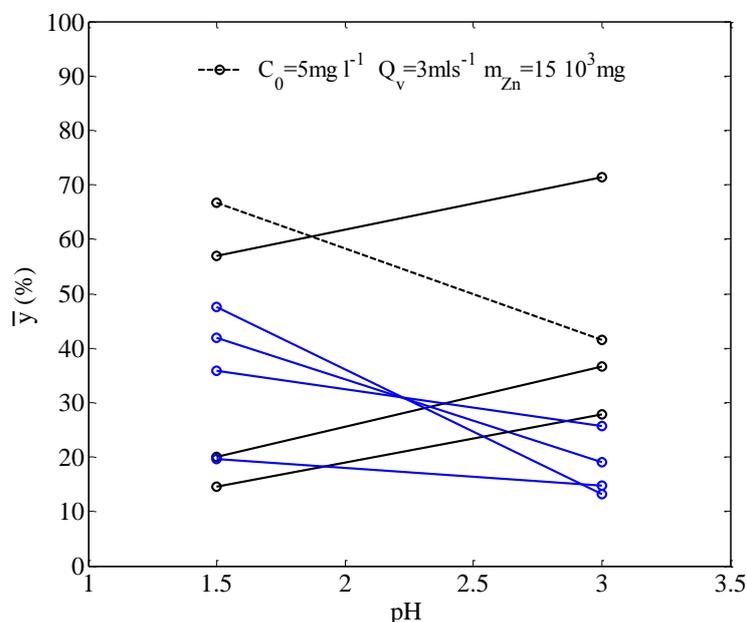


Figure 5.4. Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de cémentation.

L'effet de la vitesse d'écoulement sur le rendement du processus de cémentation du cuivre est représenté sur la figure 5.5. Il est évident, qu'une augmentation du débit volumique conduit à une diminution du rendement vu la diminution du temps de contact de la solution électrolytique dans le réacteur. Cependant, deux cas contraires sont enregistrés aux niveaux hauts du pH et de la masse du zinc (traits bleu et rouge). La présence de bulles conduisant à l'explosion du lit fixe et induisant par la même à une sorte de cathode fluidisé [17] est probablement la cause de ce comportement.

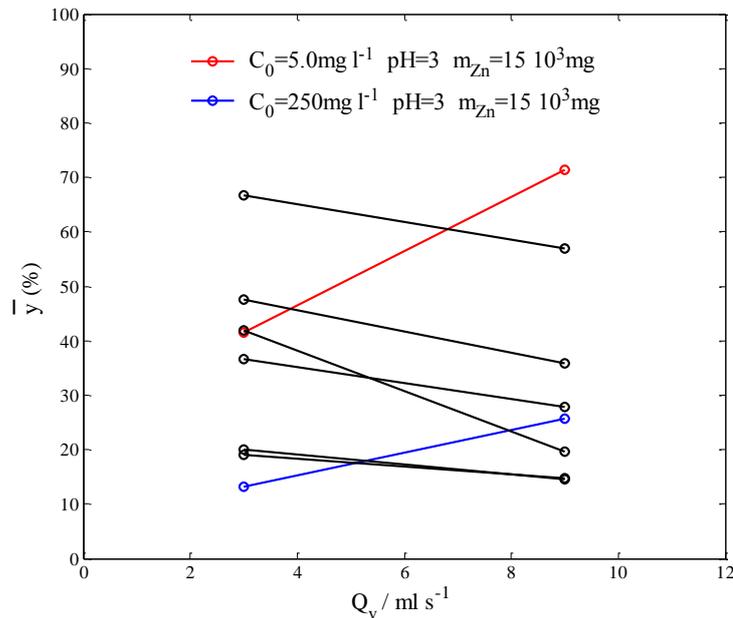


Figure 5.5. Influence de l'hydrodynamique sur le rendement de la réaction de cémentation.

Remarque: bien que les deux points expérimentaux soient reliés par un segment de droite, il n'y a pas pour le moment d'hypothèse de "linéarité" faite.

5.4. Matrice des effets

5.4.1. Analyse des effets moyens

Conformément aux définitions des effets moyens des facteurs et de leurs interactions, énoncées au paragraphe (§2.2.6.1.1.1.2. et §2.2.6.1.1.1.3.), le tableau (5.3) ci-dessous traduit la matrice des effets du plan factoriel complet mis en œuvre au cours de cette étude. Elle s'obtient en ajoutant à gauche, de la matrice des expériences (tableau 5.2), une colonne ne contenant que des uns (1) pour un éventuel calcul du rendement moyen pour l'ensemble des essais.

Il ne faut pas perdre de vue que ce rendement moyen, dont l'ordre de grandeur est de 34.58 %, traduit la réponse théorique au centre du domaine d'expérience (variables centrées réduites nulles). Ce dernier correspond aux valeurs suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_0 = 127.5 \text{ mg l}^{-1} \\ \text{pH} = 2.25 \\ Q_v = 6 \text{ ml s}^{-1} \\ m_{\text{zn}} = 10 \cdot 10^3 \text{ mg} \end{array} \right.$$

Nous constatons que le centre du domaine n'est pas favorable pour l'obtention d'un rendement satisfaisant. Bien sûr cela suppose une linéarité du modèle mathématique que le plan factoriel complet d'ordre un prévoit.

L'analyse des effets moyens montre que la masse de la poudre de zinc et la concentration initiale en ion cuivrique jouent un rôle primordial pour la récupération du cuivre, en réacteur à lit fonctionnant en continu. En effet, les ordres de grandeurs de ces derniers montrent clairement une influence antagoniste et comparable de ces facteurs sur le rendement de la réaction de cémentation. Par conséquent, une augmentation de la masse du zinc ou une diminution de la concentration en ion cuivrique favorisent le processus de cémentation. L'acidité favorise la réduction du cuivre et son effet moyen est relativement faible par rapport à celui de la concentration et de la masse de la poudre de zinc. Par ailleurs, l'influence du débit volumique de la solution électrolytique est pratiquement négligeable.

Essai n°	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	\bar{y} (%)
1	1	-1	-1	-1	-1	20.07
2	1	1	-1	-1	-1	41.85
3	1	-1	1	-1	-1	36.64
4	1	1	1	-1	-1	19.11
5	1	-1	-1	1	-1	14.61
6	1	1	-1	1	-1	19.65
7	1	-1	1	1	-1	27.81
8	1	1	1	1	-1	14.69
9	1	-1	-1	-1	1	66.66
10	1	1	-1	-1	1	47.61
11	1	-1	1	-1	1	41.51
12	1	1	1	-1	1	13.19
13	1	-1	-1	1	1	56.92
14	1	1	-1	1	1	35.90
15	1	-1	1	1	1	71.39
16	1	1	1	1	1	25.69

Effets moyens	34.58	-7.37	-3.33	-1.25	10.28
---------------	-------	-------	-------	-------	-------

Tableau 5.3. Matrice des effets et des réponses.

5.4.2. Représentation graphique des effets

La représentation graphique des effets moyens, illustrée sur la figure 5.6, conforte les constatations précédentes concernant l'effet prépondérant de la masse du métal sacrificiel, en l'occurrence la poudre de zinc, et celui de la concentration initiale en ion cuivrique (traits jaune et bleu respectivement). Cette prépondérance se manifeste par les valeurs absolues des pentes de ces droites qui sont relativement plus importantes par rapport à celles correspondantes aux effets du pH et du débit.

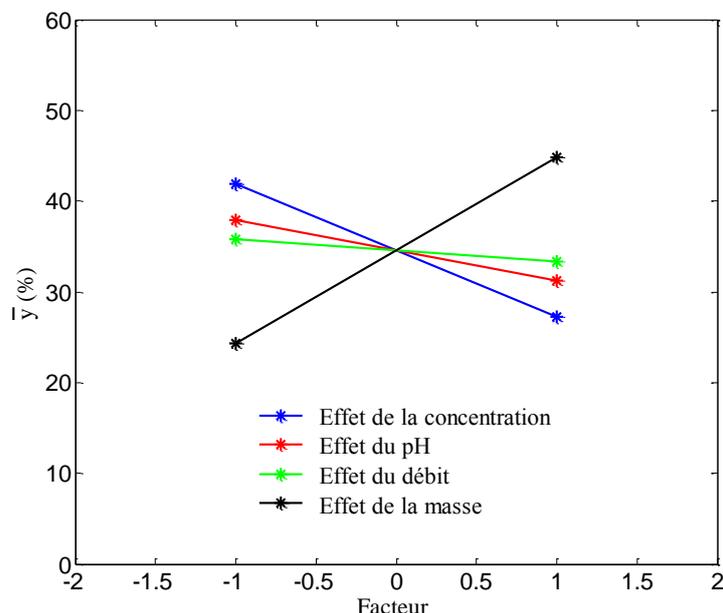


Figure 5.6. Représentation graphique des effets.

5.5. Matrice des interactions

5.5.1. Analyse des interactions entre facteurs

L'interaction de deux facteurs x_i et x_j , que l'on baptise $x_i x_j$, s'obtient en faisant le produit "ligne à ligne" des colonnes des variables x_i et x_j . La matrice correspondante et les valeurs moyennes qui en découlent sont consignées dans le tableau (5.4). Il faut faire la distinction, lorsque c'est nécessaire entre l'interaction et l'effet moyen qu'elle engendre. Autrement dit, une forte interaction n'est pas forcément accompagnée par un effet moyen important (figure 5.4.a et figure 5.4.c). L'analyse des résultats obtenus montre que les effets moyens les plus importants résultent des deux interactions concentration-masse et concentration-pH. Cependant, le plus faible est attribué à l'interaction double débit-concentration et quelques interactions triples. Des effets d'interactions relativement moyens sont enregistrés, ils sont attribués pour les couples pH-débit, pH-masse, débit-masse et finalement pour l'interaction triple entre le pH, débit et la masse. Un

effet moins important, attribué à l'interaction quadruple qui fait apparaître l'influence de tous les paramètres à la fois.

Essai n°	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_1 x_4$	$x_2 x_3$	$x_2 x_4$	$x_3 x_4$	$x_1 x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_4$	$x_1 x_3 x_4$	$x_2 x_3 x_4$	$x_1 x_2 x_3 x_4$	\bar{y} (%)
1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	20.07
2	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	41.85
3	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	36.64
4	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	19.11
5	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	14.61
6	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	19.65
7	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	27.81
8	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	14.69
9	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	66.66
10	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	47.61
11	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	41.51
12	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	13.19
13	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	56.92
14	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	35.90
15	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	71.39
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	25.69

Intera- -ction	-5.71	-1.98	-6.89	4.89	-3.59	3.87	0.36	1.47	-0.44	3.09	-2.29
-------------------	-------	-------	-------	------	-------	------	------	------	-------	------	-------

Tableau 5.4. Matrice des interactions et des réponses.

5.5.2. Représentation graphique des interactions entre facteurs

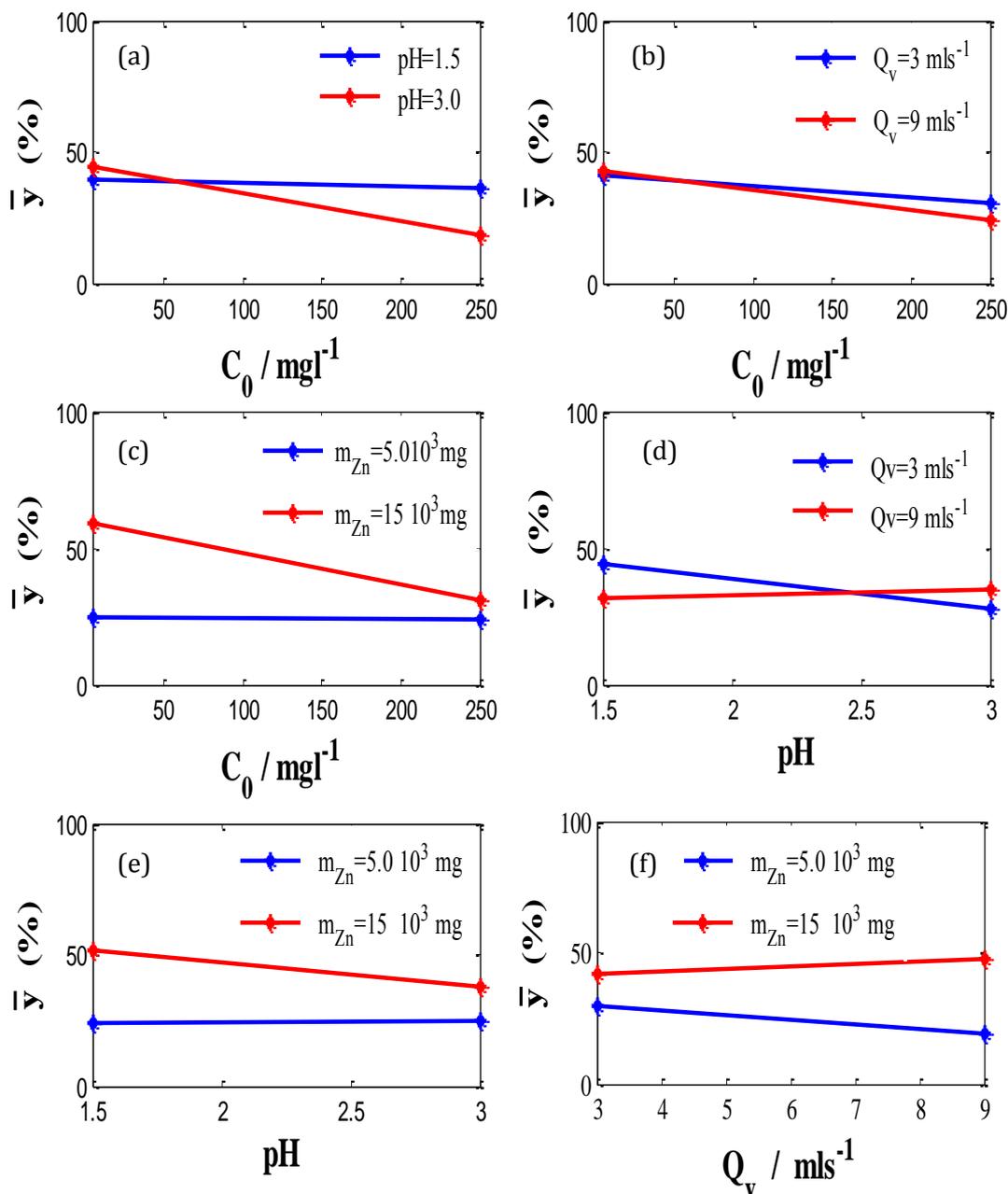


Figure 5.7. Représentation graphique des interactions entre les différents paramètres opératoires.

Conclusion

D'une manière générale, une augmentation de la concentration initiale en ion cuivrique, du pH et du débit volumique de la solution électrolytique est défavorable pour le processus de cémentation dans le réacteur à lit fixe fonctionnant en continu. Cette augmentation est beaucoup

plus prononcée pour la concentration initiale comparativement au pH et au débit où cette dépendance s'atténue. Par ailleurs, l'analyse des résultats montre clairement que la masse de la poudre de zinc est un facteur déterminant et son augmentation est généralement favorable.

Les interactions dont les effets moyens sont les plus importants correspondent aux interactions doubles concentration-masse et concentration-pH. Des effets relativement moins importants sont enregistrés, ils résultent des interactions double pH-débit, pH-masse, débit- masse et de l'interaction triple (pH-débit-masse).

Les plus faibles effets sont attribués aux interactions double concentration-débit, triples (concentration-pH-débit, concentration-pH-masse et concentration-débit-masse) et quadruple (concentration-pH-débit-masse) où les quatre paramètres influent à la fois.

L'analyse précédente, basée sur le détail de l'effet moyen des paramètres étudiés et des diverses interactions existantes entre eux, fait apparaître plusieurs ordres de grandeurs. Afin de déterminer parmi ces derniers ceux attribués aux facteurs déterminants et aux interactions dominantes qui ont le plus d'influence sur le phénomène de cémentation, plusieurs étapes de sélection et de validations seront suivies permettant ainsi de construire un modèle précis du système étudié conduisant à la prédiction des réponses sur tout le domaine d'étude.

- [1] - **W. Joudi** . « Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments. Chemical Engineering Journal **133** (2007) 6.
- [2] - **I. Yahyaoui**. « Experimental design for copper cementation process in fixed bed reactor using two-level factorial design. Arabian Journal of Chemistry **3** (2010) 187.
- [3] - **W. Joudi**. « Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique. Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2005).
- [4] - **I. Yahyaoui**. « Etude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent dans un réacteur à lit fixe. Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2007).
- [5] - **J. Goopy**. « Introduction aux plans d'expériences. 2^{ème} Edition Dunod, Paris, (2001).
- [6] - **G. Sado, M.C. Sado**. « Les plans d'expériences et l'expérimentation à l'assurance qualité. Ed. Afnor technique, (1991).
- [7] - **J. Goopy**. Revue de statistique appliquée, tome 38, n°4, Ed. Numdam (1990) 5.
- [8] - **G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter**. Statistics for experimenters. Ed. Wiley Interscience, (1978).
- [9] - **A. Dib, L. Makhloufi**. « Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulphate industrial solution containing copper onto zinc powder » Chemical Engineering Journal **123** (2006) 53.
- [10] - **A. Dib**. « Cinétique de cémentation du cuivre par le fer dans un réacteur à lit fixe. Corrélation de transfert de masse ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa, (2001).
- [11] - **A. Berkani**. « Etude de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc en réacteur agité ». Thèse de doctorat, I.N.P. de Grenoble, France, (1992).
- [12] - **P. Ozil, J.C. Delachaume, W.G. Long**. « Récupération du cuivre en solution aqueuse: transfert de matière et transposition d'échelle pour des réacteurs agités en cémentation ». Actes de la deuxième conférence Maghrébine de génie des procédés, (1996), 688.

- [13] - **J.W. Patterson, W.A. Jancuk**. « Cementation treatment of copper in wastewater ». Proceedings of 32nd industrial waste conference, Lafayette (Ind. USA) 10-12 may, (1977) 853.
- [14] - **A. Berkani, P. Ozil, J.C. Delachaume, J.P. Caire**. « Cémentation électrochimique en réacteur agité: étude du couple Cu^{2+}/Zn en milieu sulfate ». Récent progrès du génie des procédés, Ed. Lavoisier, **5, 16**, (1990) 223.
- [15] - **S. Kachebi, S. Djouhri**. « Modélisation du procédé de cémentation dans un réacteur agité fermé par les plans des expériences ». Mémoire d'ingénieur d'état (2003).
- [16] - **A. Dib**. « Contribution à l'étude des phénomènes des transferts non stationnaires dans les systèmes thermo-électrochimiques ». Thèse de doctorat, université de Béjaïa (2008).
- [17] - **S. Touazi**. « Modélisation et expérimentation transfert de matière dans un réacteur agité ouvert. Application à la cémentation sur poudre le zinc ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2011).
- [18] - **W. Fisher**. « Fluidised Cathode cementation of copper ». Hydrometallurgy **16** (1986) 55.

Chapitre 6

Modélisation mathématique et analyse statistique de l'équation de régression

6.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de traduire sous forme mathématique les effets moyens des paramètres b_j ($j= 1,4$) et des interactions qui en découlent entre ces derniers b_{uj} , b_{ujf} , b_{ujfh} ($u, j, f, h= 1,4$). Pour y parvenir, plusieurs critères de sélection et de validation seront appliqués, au fur et à mesure, pour identifier les facteurs déterminant et les interactions présentant, également, un degré d'influence significatif sur le phénomène étudié. Plusieurs étapes sont, alors, suivies dans le but d'établir une équation mathématique liant la moyenne temporelle \hat{y} aux différentes variables centrées réduites régissant le procédé de cémentation dans le réacteur à lit fixe.

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

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{124}x_1x_2x_4 + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{1234}x_1x_2x_3x_4 \quad (6.1)$$

où x_j sont les variables centrées réduites et b_0 la valeur moyenne des réponses.

Pour les seize essais réalisés correspondant aux quatre facteurs (variables) étudiés, les coefficients b_j de l'équation de régression (6.1), obtenus en utilisant les formules (6.2) suivantes, sont rassemblés dans le tableau (6.1).

$$\left\{ \begin{array}{l} b_j = \frac{1}{16} \sum_{i=1}^{16} x_{ji} y_i \quad j = 1, 4 \\ b_{uj} = \frac{1}{16} \sum_{i=1}^{16} (x_u x_j)_i y_i \quad u = 1, 4 \\ b_{ujf} = \frac{1}{16} \sum_{i=1}^{16} (x_u x_j x_f)_i y_i \quad f = 1, 4 \\ b_{ujfh} = \frac{1}{16} \sum_{i=1}^{16} (x_u x_j x_f x_h)_i y_i \quad h = 1, 4 \\ j \neq u \neq f \neq h \end{array} \right. \quad (6.2)$$

Désignation	Moyenne	Effets moyens des facteurs			
Notation	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
Valeur	34.58	-7.37	-3.33	-1.25	10.28

Désignation	Effets moyens des interactions doubles				
Notation	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}
Valeur	-5.71	-1.98	-6.89	4.89	-3.59

Désignation	Effets moyens des interactions triples et quadruples				
Notation	b_{123}	b_{124}	b_{134}	b_{234}	b_{1234}
Valeur	0.36	1.47	-0.44	3.09	-2.29

Tableau 6.1. Coefficients de l'équation de régression (6.1).

6.2. Analyse statistique de l'équation de régression

Comme on vient de le soulever auparavant, l'utilisation de l'équation de régression suppose une linéarité du modèle. A cet égard, le centre du domaine joue un rôle capital concernant la vérification de cette hypothèse pertinente d'approximation du modèle réel complexe par un modèle linéaire de type (6.1). En effet, les valeurs expérimentales obtenues au centre du domaine permettront, dans un premier temps, de vérifier la justesse du modèle ainsi sa précision en appliquant des tests statistiques. Dans un second temps, la confrontation des deux valeurs expérimentale et prédite, en ce point, permet en outre de vérifier l'hypothèse de linéarité. Les rendements temporels \bar{y}_o des quatre essais réalisés au centre du domaine ainsi que leur moyenne sont consignés dans le tableau (6.2) suivant:

essai n°	\bar{y}_o (%)
1	21.55
2	24.32
3	20.35
4	23.56
Moyenne $\bar{\bar{y}}_o$	22.44

Tableau 6.2. Moyenne temporelle des rendements au centre du domaine.

Chapitre 6. Modélisation mathématique et analyse statistique de l'équation de régression

Cette série d'essais est caractérisée par sa moyenne statistique \overline{y}_o (valeur plus probable) et une variance de reproductibilité s_{rep}^2 (ou écart type σ) mesurant la dispersion des résultats autour de cette moyenne, ces deux dernières sont calculées en utilisant les équations (6.3):

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{y}_o = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} \overline{y}_{oi}}{n_0} \\ s_{rep}^2 = \sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (\overline{y}_{oi} - \overline{y}_o)^2}{n_0 - 1} \end{array} \right. \quad (6.3)$$

où \overline{y}_{oi} et n_0 sont respectivement le rendement de cémentation de l'essai i et le nombre d'expériences au centre du domaine expérimental [4, 5, 7-9, 12].

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{y}_o = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} \overline{y}_{oi}}{n_0} \\ s_{rep}^2 = \sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (\overline{y}_{oi} - \overline{y}_o)^2}{n_0 - 1} \end{array} \right. \quad (6.3)$$

où \overline{y}_{oi} et n_0 sont respectivement le rendement de cémentation de l'essai i et le nombre d'expériences au centre du domaine expérimental [4, 5, 7-9, 12].

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

1. Le test de Student

Il permet de rechercher les erreurs en vérifiant la prépondérance ou l'influence relative des effets moyens des facteurs et les interactions associées par rapport à la moyenne. Pour cette raison, nous avons recours au calcul des coefficients t_j de Student donnés par les relations (6.4) [7,9].

$$\left\{ \begin{array}{l} t_j = \frac{|b_j|}{s_{bj}} \\ s_{bj} = \frac{s_{rep}}{\sqrt{N}} \end{array} \right. \quad (6.4)$$

où s_{bj} est l'écart quadratique moyen.

Les résultats du test de Student obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

Désignation	Le nombre d'essais au centre	variance de reproductibilité	L'écart quadratique moyen	Le niveau de signification	$t_{\alpha}(n_0-1)$ tabulé
Notation	n_0	s_{rep}^2	s_{b_j}	α	$t_{0.05}(3)$
Valeur	4	3.32	0.46.	0.05	3,18

Désignation	t_j				
Notation	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4
Valeur	75.88	16.17	7.30	2.74	22.55

Désignation	t_{uj}				
Notation	t_{12}	t_{13}	t_{14}	t_{23}	t_{24}
Valeur	12.54	4.34	15.12	10.73	7.87

Désignation	t_{ujf} et t_{ujfh}				
Notation	t_{123}	t_{124}	t_{134}	t_{234}	t_{1234}
Valeur	0.79	3.23	0.96	6.78	5.01

Tableau 6.3. Résultats du test de Student.

Les résultats du test de Student obtenus montrent clairement que la valeur de $t_{0,05}(3)$ tabulée (annexe 5) est supérieure aux valeurs de t_3 , t_{123} et t_{134} calculées. De ce fait, ils sont considérés comme non significatifs et donc le nombre de coefficients significatifs est de treize. Par conséquent, l'équation du modèle mathématique décrivant le rendement en fonction des paramètres opératoires à savoir la concentration initiale en ion Cu^{+2} , le pH de la solution, le débit d'écoulement de la solution et la masse initiale en métal sacrificiel Zn correspondants aux variables centrées réduites x_1 , x_2 , x_3 et x_4 respectivement est la suivante:

$$y = 34.58 - 7.37x_1 - 3.33x_2 + 10.28x_4 - 5.71x_1x_2 - 1.98x_1x_3 - 6.89x_1x_4 + 4.89x_2x_3 - 3.59x_2x_4 + 3.87x_3x_4 + 1.47x_1x_2x_4 + 3.09x_2x_3x_4 - 2.29x_1x_2x_3x_4$$

Il est important de signaler, comme le montre l'équation, que les effets attribués au débit volumique de la solution ainsi qu'aux interactions triples concentration-pH-débit et

Chapitre 6. Modélisation mathématique et analyse statistique de l'équation de régression

concentration-débit-masse sont considérés comme non significatifs et leur influence est négligeable sur le phénomène de cémentation du cuivre par la poudre de zinc dans l'intervalle d'étude considéré.

2. Le test de Fisher-Snedecor

Il permet de chercher les causes d'erreurs en comparant la variance résiduelle s_{res}^2 à la variance de reproductibilité s_{rep}^2 , par le biais du calcul de F de Fisher-Snedecor, et cela en utilisant les formules (6.5) [4, 5, 7-9, 12].

$$\begin{cases} F = \frac{s_{res}^2}{s_{rep}^2} \\ s_{res}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \hat{y})^2}{N - \ell} \end{cases} \quad (6.5)$$

où ℓ est le nombre de coefficients significatifs.

Si le F de Fisher-Snedecor calculé est inférieur à F tabulé, alors la variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variation aléatoire au centre du domaine, signe de l'absence de biais ce qui revient à dire que la part des variations de la réponse non expliquées par le modèle est aléatoire. Tous les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (6.4).

Désignation	Notation	valeur
Variance résiduelle	s_{res}^2	10.03
Variance de reproductibilité	s_{rep}^2	3.32
F de Fisher Snedecor calculé	F	3.02
Le nombre de coefficients significatifs	ℓ	13
$F_{0,95}(N - \ell, n_0 - 1)$ de Fisher Snedecor tabulé	$F_{0,95}(3, 3)$	9.28

Tableau 6.4. Résultats du test de Fisher-Snedecor.

Les résultats du test indiqués dans tableau (6.4) montrent clairement que la valeur de F de Fisher Snedecor calculée est inférieure à celle tabulée (annexe 6), donc les causes d'erreurs sont aléatoires.

3. Le test de Fisher

Lorsque le modèle est sans biais, il est possible d'effectuer le test de signification de la régression de Fisher qui permet de répondre à la question suivante: La part des variations de la réponse expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires?

Si la valeur de F du test de Fisher calculée est supérieure à celle tabulée $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α de et les nombres de degré de liberté f_1 et f_2 , dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble un effet significatif sur y et l'équation est adéquate [4, 5, 7-9, 12].

Le calcul de F de Fisher se fait en considérant rapport suivant:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\ell - 1)}{\sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \ell)}$$

où \bar{y} est la moyenne statistique des moyennes temporelles des rendements qui est égale à b_0 . Le calcul donne les valeurs mentionnées dans le tableau ci-après.

Désignation	Notation	Valeur
F de Fisher calculé	F	43.03
Nombre de degré de liberté du numérateur	$f_1 = (\ell - 1)$	12
Nombre de degré de liberté du dénominateur	$f_2 = (N - \ell)$	3
$F(f_1, f_2)$ de Fisher tabulé	$F(12, 3)$	8.74

Tableau 6.5. Résultats du test de Fisher

La valeur de F de Fisher calculée est effectivement supérieure à la valeur tabulée ce qui permet de dire que ce test est significatif. L'équation de régression peut être ainsi considérée adéquate et le modèle est valide à 95%.

4. Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination appelé aussi coefficient de corrélation R^2 est défini par:

$$R^2 = \frac{\text{variation due a la régression}}{\text{variation totale}} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \bar{y})^2}$$

Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est meilleur ce qui est confirmé par la valeur calculée qui de l'ordre de 99%.

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de

Chapitre 6. Modélisation mathématique et analyse statistique de l'équation de régression

corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degré de liberté de l'échantillon $f = N - \ell$ est plus petit. La formule de correction est la suivante:

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

La valeur corrigée \bar{R}^2 du coefficient de régression multiple est 97%, signe d'une faible dispersion et de représentativité du modèle.

6.3. Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales

D'après le tableau 6.6 et la figure 6.1 qui suivent, nous remarquons que la moyenne des erreurs commises entre les rendements préconisés par le modèle et ceux mesurés est égale à 4.6288 %. Ce pourcentage n'atteint pas l'erreur de 5% généralement tolérée ce qui confirme que l'équation du modèle simule d'une manière acceptable l'expérience.

Essais	\bar{y}	y	Résidus (%)	Erreurs (%)
1	20.07	18.74	1.33	7.09
2	41.85	40.68	1.17	2.87
3	36.64	34.59	2.05	5.92
4	19.11	18.66	0.45	2.42
5	14.61	15.94	-1.33	8.34
6	19.65	20.82	-1.17	5.61
7	27.81	29.86	-2.05	6.85
8	14.69	15.14	-0.45	2.98
9	66.66	66.21	0.45	0.68
10	47.61	45.56	2.05	4.49
11	41.51	40.34	1.17	2.90
12	13.19	11.86	1.33	11.20
13	56.92	57.37	-0.45	0.79
14	35.90	37.95	-2.05	5.39
15	71.39	72.56	-1.17	1.61
16	25.69	27.02	-1.33	4.92
Moyenne	34.58	34.58	-3.3307e-15	4.63

Tableau 6.6. Calcul des erreurs commises ainsi que les résidus.

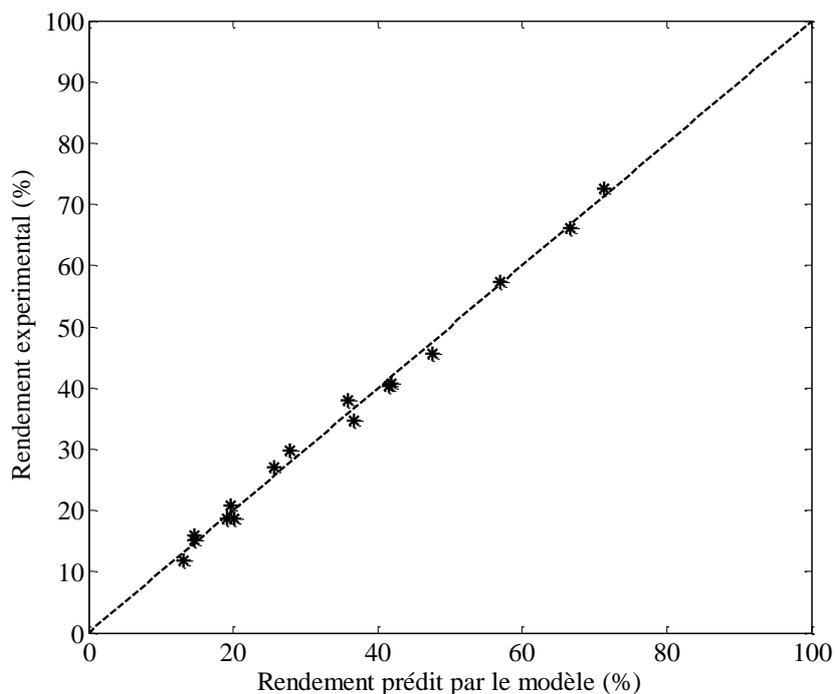


Figure 6.1. Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et les celles données par l'expérience.

Le calcul de la moyenne des résidus donne une valeur de $-3,3307e-15$; L'analyse des résidus qui se base sur cette valeur et la figure 6.2 montre que toutes les informations sur la réponse étudiée sont expliquées par le modèle.

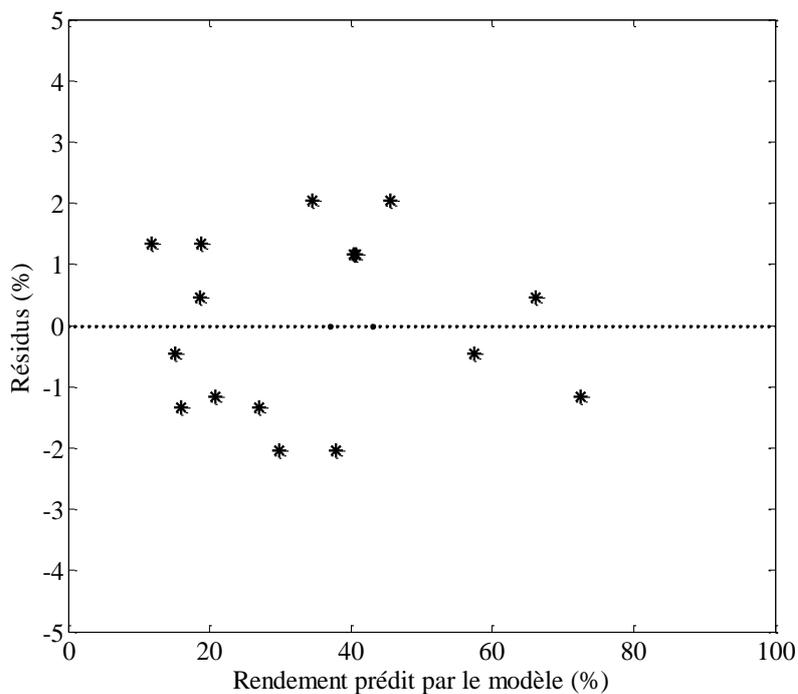


Figure 6.2. Diagramme des résidus.

6.4. Validation du modèle par les points au centre

La valeur du rendement de la cémentation donnée par le modèle au centre du domaine d'étude est de 34.58% et celle des quatre essais expérimentaux au centre du domaine est de 22.44%. Ce résultat indique que le modèle surestime la réponse (rendement) au centre du domaine avec un écart de 12.14%. Ce résultat requête un modèle d'ordre deux en réalisant des essais supplémentaires que nous n'avons pas pu réaliser car la S.A.A est en panne.

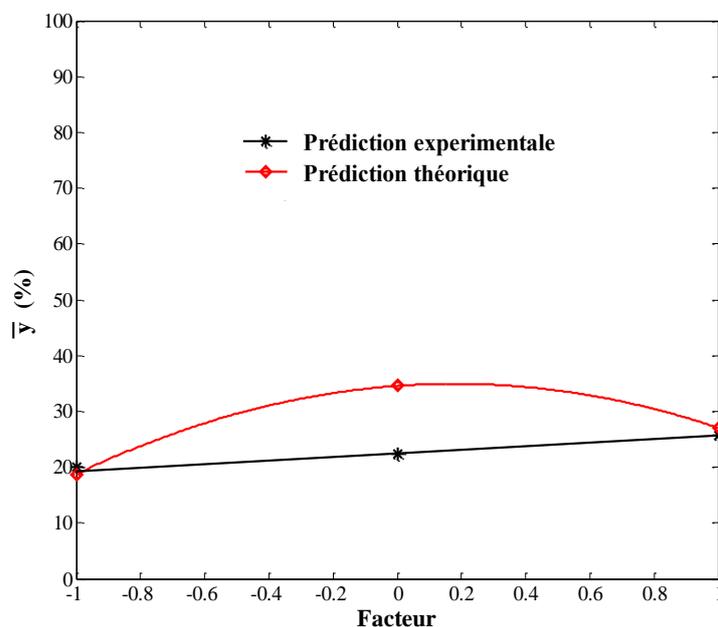


Figure 6.3. Validation du modèle par le point au centre.

6.5. Courbes isoréponse et surfaces de réponse

Les courbes isoréponses présentent un double avantage, généralement simples à tracer car elle ne nécessite pas de moyens de calcul sophistiqués même pour les 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 opératoires permettant de conduire à une réponse désirée. La représentation des surfaces de réponses conduit à des géométries différentes à chaque changement du plan de traçage, elle montre clairement dans un plan à trois dimensions le mode de variation de la réponse en fonction de la variation de deux facteurs simultanément.

- courbes isoréponses et surface de réponse dans le plan concentration initiale en cuivre-pH de la solution pour un débit maximal de 9ml s^{-1} et une masse en métal sacrificiel maximale de $15 \cdot 10^3\text{mg}$.

La figure suivante représente les courbes isoréponses dans le plan concentration initiale en cuivre-pH de la solution pour un débit maximal de 9ml s^{-1} et une masse en métal sacrificiel maximale de $15 \cdot 10^3\text{mg}$, il suffit de prendre la combinaison ($x_2 > 0.7$, $x_1 < -0.8$) pour avoir le rendement maximal supérieur à 70%.

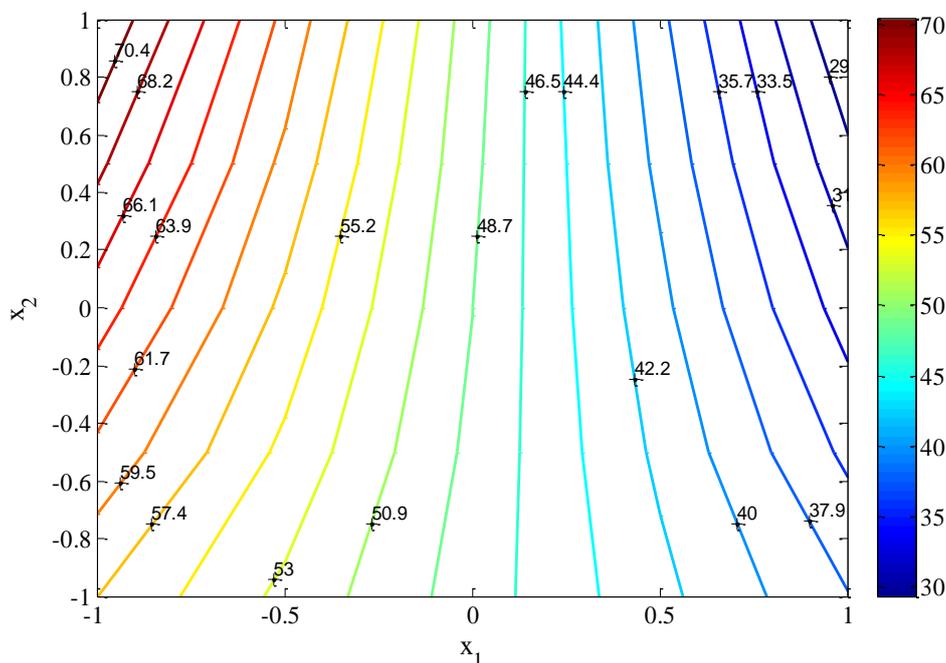


Figure 6.4. Courbes isoréponses dans le plan concentration initiale-pH pour un débit maximal de 9ml s^{-1} et une masse en métal sacrificiel maximale de $15 \cdot 10^3\text{mg}$.

La figure (6.3) représente les surfaces de réponse dans le plan concentration initiale en cuivre-pH de la solution pour les mêmes conditions que précédemment où on voit clairement que le rendement maximal (supérieur à 70%) est effectivement obtenu pour la combinaison de x_1 dans l'intervalle $[-1, -0.5]$ et de x_2 dans l'intervalle $[0.5, 1]$.

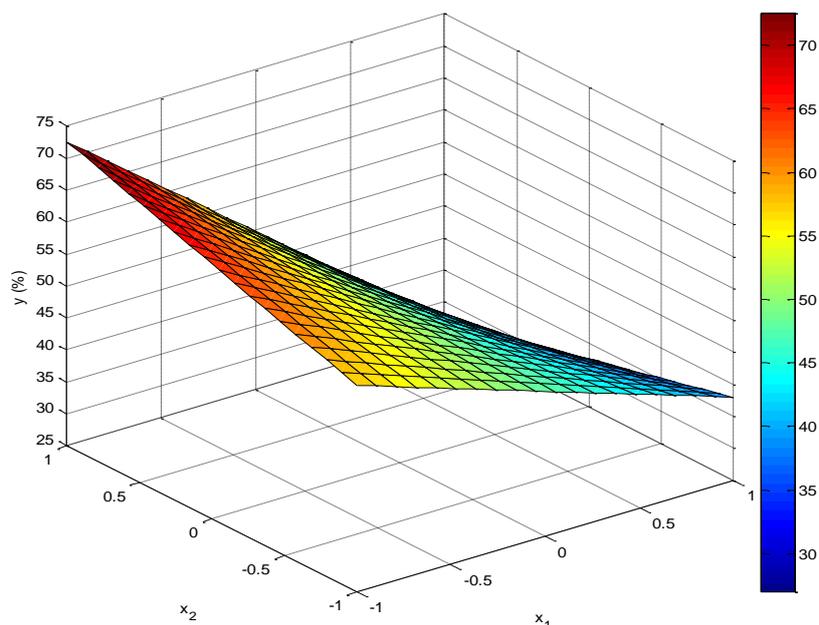


Figure 6.5. Surface de réponse dans le plan concentration initiale-pH pour un débit maximal de 9ml s^{-1} et une masse en métal sacrificiel maximale de $15 \cdot 10^3\text{mg}$.

- courbes isoréponses et surface de réponse dans le plan concentration initiale en cuivre-pH de la solution pour un débit minimal de 3ml s^{-1} et une masse en métal sacrificiel minimale de $5 \cdot 10^3\text{mg}$.

Dans les deux figures qui suivent nous constatons que le rendement maximal supérieur à 30% est obtenu pour x_1 dans l'intervalle $[0.5, 1]$ et x_2 dans l'intervalle $[-1, -0.8]$ ou pour x_1 inférieur à -0.6 et x_2 supérieur 0.6 . L'allure de cette courbe présente une zone d'inflexion ou un changement de l'évolution du rendement a été observé, il en ressort que, il est préférable de travailler dans l'intervalle de x_2 allant du centre du domaine à l'extrémité inférieure et x_1 allant du centre du domaine à l'extrémité supérieure.

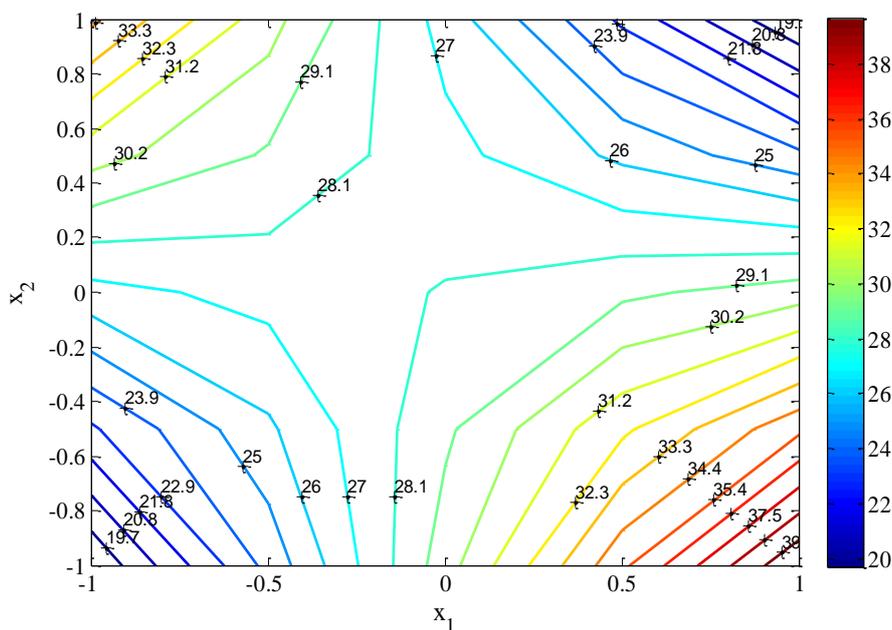


Figure 6.6. Courbes isoréponses dans le plan concentration initiale en cuivre-pH de la solution pour un débit minimal de 3mls^{-1} et une masse en métal sacrificiel minimale de $5 \cdot 10^3 \text{ mg}$.

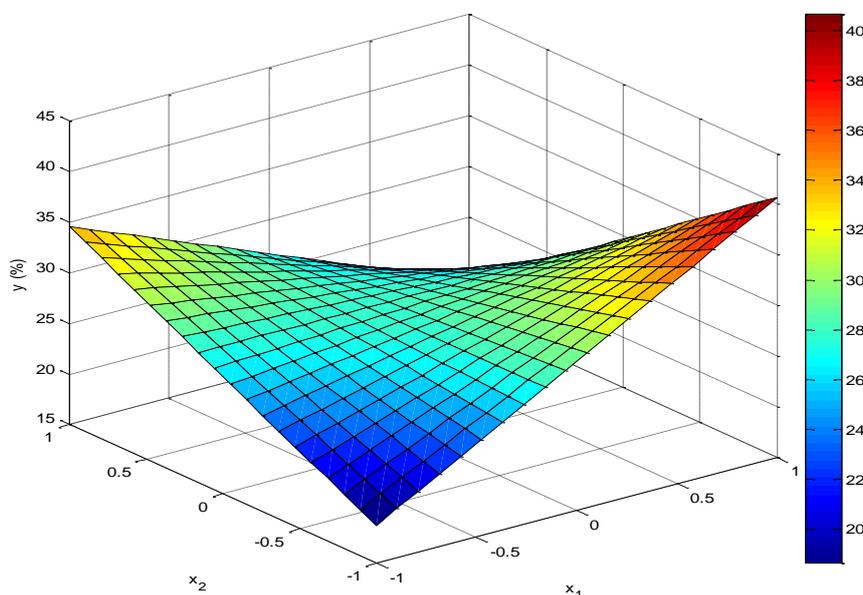


Figure 6.7. Surface de réponse dans le plan concentration initiale-pH pour un débit minimal de 3mls^{-1} et une masse en métal sacrificiel minimale de $5 \cdot 10^3 \text{ mg}$.

De la même manière que précédemment, le domaine d'obtention du rendement maximal pour les différentes combinaisons au centre est facilement repérable sur les différentes figures. Nous tenons à rappeler lorsque c'est nécessaire que l'erreur commise au centre du domaine est de 12%, la représentation de quelques courbes peuvent nous

permettre de tirer des conclusions qui peuvent nous aider à bien conduire la suite de ce travail et qui sera donnée dans les perspectives.

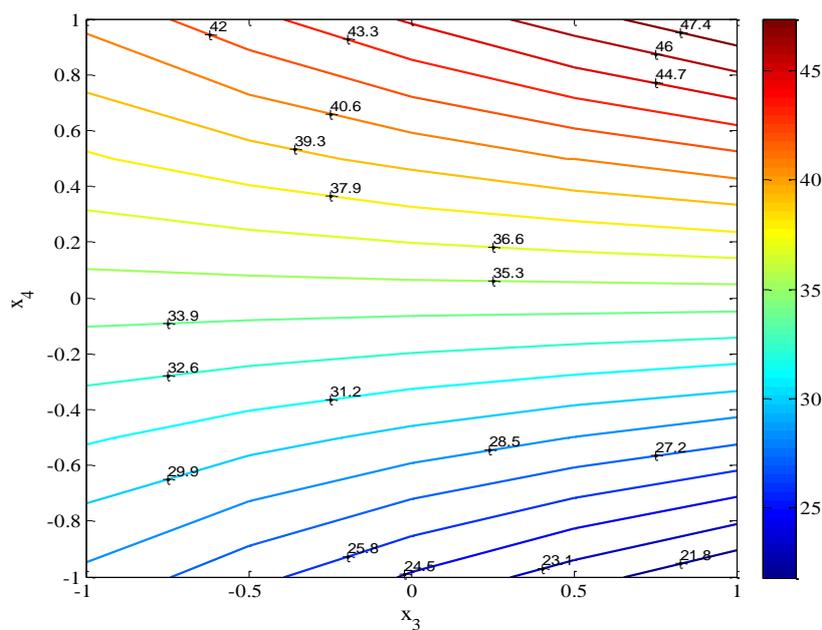


Figure 6.8. Courbes isoréponses dans le plan débit de la solution-masse en métal sacrificiel Zn pour une concentration initiale en cuivre 127.5mg l^{-1} et un pH de 2.25.

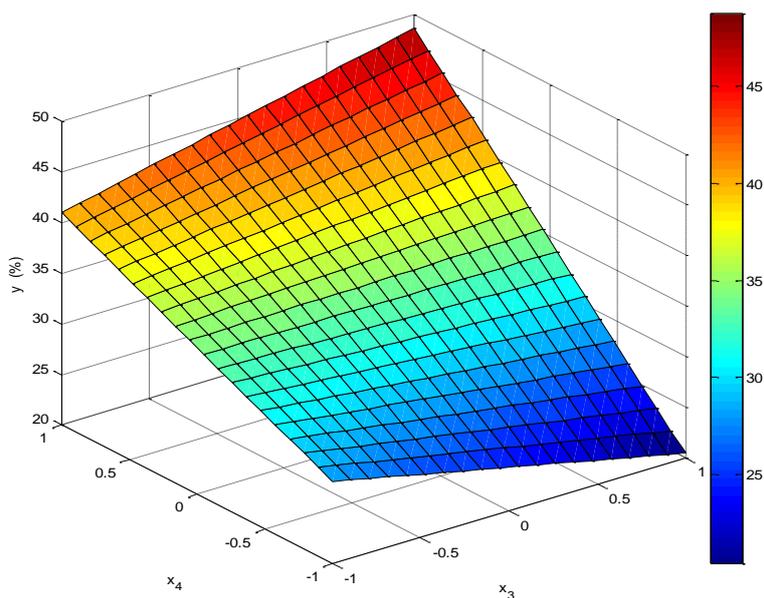


Figure 6.9. Surface de réponses dans le plan débit de la solution-masse en métal sacrificiel Zn pour une concentration initiale en cuivre 127.5mg l^{-1} et un pH de 2.25.

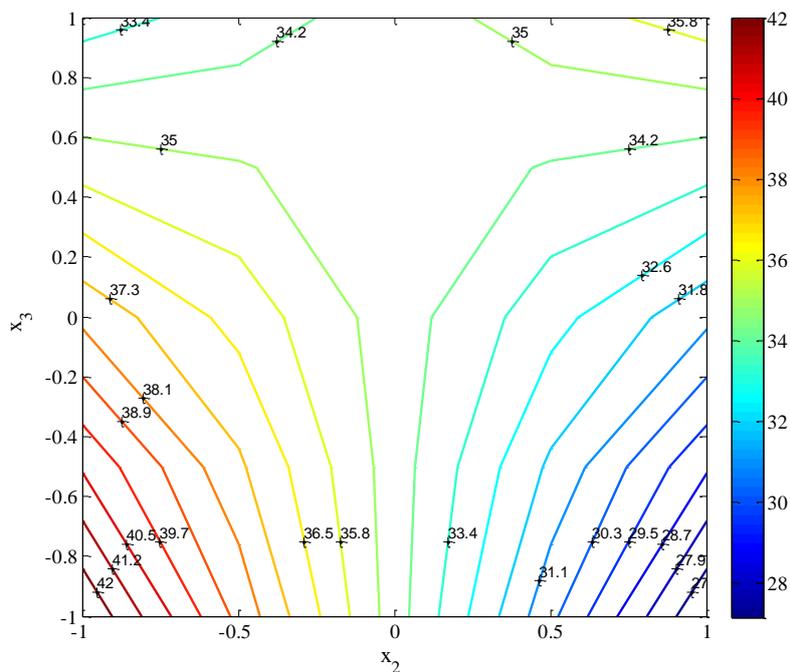


Figure 6.10. Courbes isoréponses dans le plan pH de la solution-débit de la solution pour une concentration de en cuivre 127.5mg l^{-1} et une masse en métal sacrificiel Zn de $10 \cdot 10^3\text{mg}$.

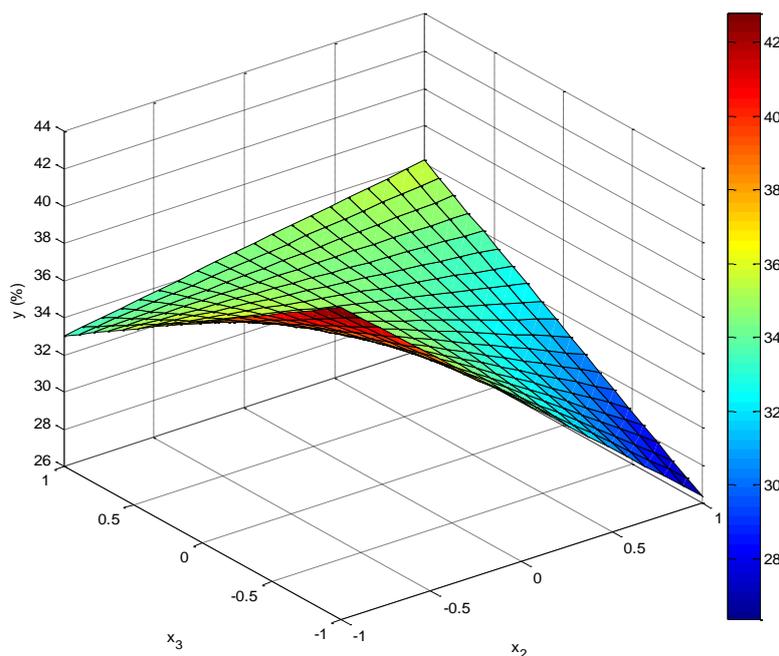


Figure 6.11. Surface de réponses dans le plan pH de la solution- débit de la solution pour une concentration de en cuivre 127.5mg l^{-1} et une masse en métal sacrificiel Zn de $10 \cdot 10^3\text{mg}$.

Conclusion

La méthode des plans d'expériences a été utilisée avec succès pour la modélisation du processus de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc dans un réacteur à lit fixe fonctionnant en continue.

L'équation du modèle mathématique décrivant le rendement en fonction des paramètres opératoires: La concentration initiale en ion Cu^{+2} , le pH de la solution, le débit d'écoulement de la solution, la masse initiale en métal sacrificiel Zn est la suivante:

$$y = 34.58 - 7.37x_1 - 3.33x_2 + 10.28x_4 - 5.71x_1x_2 - 1.98x_1x_3 - 6.89x_1x_4 + 4.89x_2x_3 - 3.59x_2x_4 \\ + 3.87x_3x_4 + 1.47x_1x_2x_4 + 3.09x_2x_3x_4 - 2.29x_1x_2x_3x_4$$

Elle a mis en évidence les différents facteurs prédominants, les interactions les plus influentes, ce qui permet de tirer les constatations suivantes:

- Effet moyen positif de masse en ion sacrificiel zinc, et ceux engendrés par l'interaction entre le pH et le débit, le débit et la masse, entre le pH, le débit et la masse et finalement entre la concentration, le pH et la masse par ordre décroissant.
- Effet moyen négatif de la concentration initiale en ion cuivre, du pH de la solution et ceux engendrés par l'interaction entre la concentration et la masse, la concentration et le pH, entre le pH et la masse et finalement entre la concentration, le pH, le débit et la masse par ordre décroissant.
- Effet moyen non significatif du débit d'écoulement de la solution, de l'interaction entre la concentration, le pH et le débit et finalement entre la concentration, le débit et la masse
- La validation du modèle au centre du domaine à révéler que le modèle n'est pas linéaire et par conséquent des essais supplémentaires sont nécessaires pour la détermination du modèle du second ordre.

- [1] - **J. Goupy**. « Introduction aux plans d'expériences ». 2^{ème} Edition Dunod, Paris, (2001).
- [2] - **G. Sado, M.C. Sado**. « Les plans d'expériences et l'expérimentation à l'assurance qualité ». Ed. Afnor technique, (1991).
- [3] - **J. Goupy**. « Modélisation par plans d'expériences ». Technique de l'ingénieur. R275.
- [4] - **M. Feinberg**. « Validation des méthodes d'analyses ». Ed Dunod, Paris, (2004).
- [5] - **M. Neully et Cetama**. « Modélisation et estimation des erreurs de mesure ». Ed. Lavoisier, Paris, (1993).
- [6] - **J. Goupy**. « Revue de statistique appliquée », tome 38, n°4, Edition Numdam (1990) 5.
- [7] - **F. Gillon**. « Modélisation et optimisation par plans d'expériences un moteur a communications électroniques ». Thèse de doctorat, université de Lille, France (1997).
- [8] - **W. Joudi**. « Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2005).
- [9] - **I. Yahyaoui**. « Etude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent dans un réacteur à lit fixe ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2007).
- [10] - **J. Goupy**. « Revue Modulad, 2006. Plans d'expériences pour surfaces de réponses ». Ed. Dunod, Paris, (1999).
- [11] - **M. Neully**. « Vocabulaire de l'analyse. Erreurs de mesures ». Technique de l'ingénieur. P100.
- [12] - **V. Kafarov**. « Méthode cybernétique et technologie chimique ». Ed. Mir Moscou. (1974).
- [13] - **D.Benoit, Y.Tourbier, S.Germain**. « Plans d'expériences, construction et analyse. Technique et documentation ». Ed. Lavoisier, Paris, (1994).

[14] - **P. Ozil, J.P.Caire.** « Initiation aux plans d'expériences ». I. N. P. de Grenoble, France (1986).

[15] - **S. Adjabi.** « Méthodes statistiques de prévision ». Ed. Lamos, université de Béjaïa.

[16] - **S. Vivier.** « Stratégie de modélisation par les plans d'expériences et application aux dispositifs électrochimiques modélisés par éléments finis ». Thèse de doctorat, université de Lille, France (2002).

[17] - **N. Hamaidi.** « Étude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif modélisation par les plans d'expériences ». Mémoire de Magister, université de Béjaïa (2002).

*Conclusión
générale*

Nous avons analysé, au cours de ce travail, en premier lieu la cinétique de cémentation du cuivre par la poudre de zinc dans un réacteur à lit fixe fonctionnant en continu où nous avons abouti aux constatations suivantes:

L'évolution temporelle de la variation de $\ln ([Cu^{2+}]_s/[Cu^{2+}]_e)$ en fonction du temps n'est pas linéaire sur tout le domaine temporel, elle présente des cassures signe de l'existence de deux cinétiques: une première où une accélération du processus de cémentation au temps court est enregistrée, suivie au temps plus long par une seconde étape où le processus est freiné. Le passage, dans le fonctionnement du réacteur, d'un régime à un autre semble être lié à une modification de morphologie, de texture et de quantité du dépôt formé.

Nous avons enregistré, d'une manière générale, une influence favorable sur la cinétique de la réaction de cémentation du cuivre par la poudre de zinc aux instants initiaux lorsque :

- la concentration initiale en ion cuivre augmente de 5 à 250 mg l⁻¹.
- le débit d'écoulement de la solution diminue de 9 à 3 ml s⁻¹.
- la masse en métal sacrificiel (zinc) est faible.

L'influence du pH de la solution était différente selon la concentration initiale où une forte acidité est favorable pour les fortes concentrations initiale en cuivre et défavorables pour les faibles concentrations.

Dans un second lieu, nous avons analysé statistiquement les rendements temporels du régime quasi stationnaire du fonctionnement du réacteur ce qui nous permet de conclure que, d'une manière générale, une augmentation de la concentration initiale en ion cuivrique, du pH et du débit volumique de la solution électrolytique est défavorable pour le processus de cémentation dans le réacteur à lit fixe fonctionnant en continu. Cette augmentation est beaucoup plus prononcée pour la concentration initiale comparativement au pH et au débit où cette dépendance s'atténue. Par ailleurs, l'analyse des résultats montre clairement que la masse de la poudre de zinc est un facteur déterminant et son augmentation est généralement favorable.

Les interactions dont les effets moyens sont les plus importants correspondent aux interactions doubles concentration-masse et concentration-pH. Des effets relativement moins importants sont enregistrés, ils résultent des interactions double pH-débit, pH-masse, débit- masse et de l'interaction triple (pH-débit-masse). Les plus faibles effets sont attribués aux interactions double concentration-débit, triples (concentration- pH-débit,

concentration- pH- masse, concentration-débit-masse) et quadruple (concentration- pH- débit- masse) où les quatre paramètres influent à la fois.

L'analyse précédente, basée sur le détail de l'effet moyen des paramètres étudiés et des diverses interactions existantes entre eux, fait apparaître plusieurs ordres de grandeurs. Afin de déterminer parmi ces derniers ceux attribués aux facteurs déterminants et aux interactions dominantes qui ont le plus d'influence sur le phénomène de cémentation, plusieurs étapes de sélection et de validation seront suivies permettant ainsi de construire un modèle précis du système étudié conduisant à la prédiction des réponses sur tout le domaine d'étude.

La méthode des plans d'expériences a été utilisée avec succès pour la modélisation du processus de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc dans un réacteur à lit fixe fonctionnant en continue.

L'équation du modèle mathématique décrivant le rendement en fonction des paramètres opératoires (la concentration initiale en ion Cu^{+2} , le pH de la solution, le débit d'écoulement de la solution, la masse initiale en métal sacrificiel Zn) est la suivante:

$$y = 34.58 - 7.37x_1 - 3.33x_2 + 10.28x_4 - 5.71x_1x_2 - 1.98x_1x_3 - 6.89x_1x_4 + 4.89x_2x_3 - 3.59x_2x_4 + 3.87x_3x_4 + 1.47x_1x_2x_4 + 3.09x_2x_3x_4 - 2.29x_1x_2x_3x_4$$

Elle a mis en évidence les différents facteurs prédominants, les interactions les plus influentes, ce qui permet de tirer les constatations suivantes:

- Effet moyen positif de la masse en ion sacrificiel zinc, et ceux engendrés par l'interaction entre le pH et le débit, entre le débit et la masse, entre le pH, le débit et la masse et finalement entre la concentration, le pH et la masse par ordre décroissant.
- Effet moyen négatif de la concentration initiale en ion cuivre, du pH de la solution et ceux engendrés par l'interaction entre la concentration et la masse, la concentration et le pH, entre le pH et la masse et finalement entre la concentration, le pH, le débit et la masse par ordre décroissant.
- Effet moyen non significatif du débit d'écoulement de la solution, de l'interaction entre la concentration, le pH et le débit et finalement entre la concentration, le débit et la masse

La validation du modèle au centre du domaine a révélé que le modèle surestime les réponses au centre du domaine et par conséquent des essais supplémentaires sont nécessaires pour la détermination du modèle du second ordre.

Conclusion générale

Enfin, il serait intéressant, dans la suite de ce travail, d'approcher encore davantage les solutions zincifères industrielles par ajout d'autres éléments (cobalt, cadmium...) et de déterminer le modèle mathématique régissant le phénomène de cémentation à l'échelle industrielle.

Annexes

Annexe 1

Étalonnage du débitmètre

La méthode d'étalonnage consiste à récupérer dans une éprouvette graduée, un certain volume du liquide et à noter le temps de remplissage pour les différentes positions du flotteur. Le débit volumique est déduit de deux mesures volume et temps. Cette procédure est répétée cinq fois pour chaque position du flotteur. La courbe d'étalonnage du débit-mètre est représentée sur la figure (1) suivante.

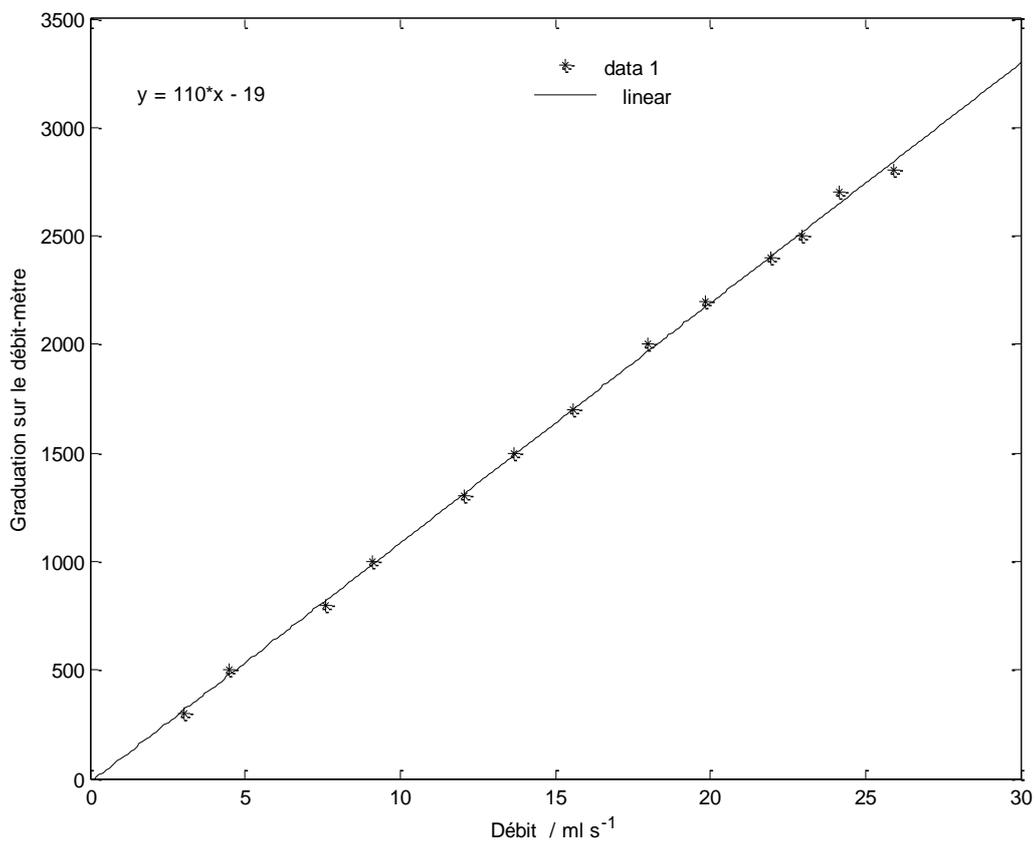


Figure 1. Courbe d'étalonnage du débitmètre.

Annexe 2 Tamisage

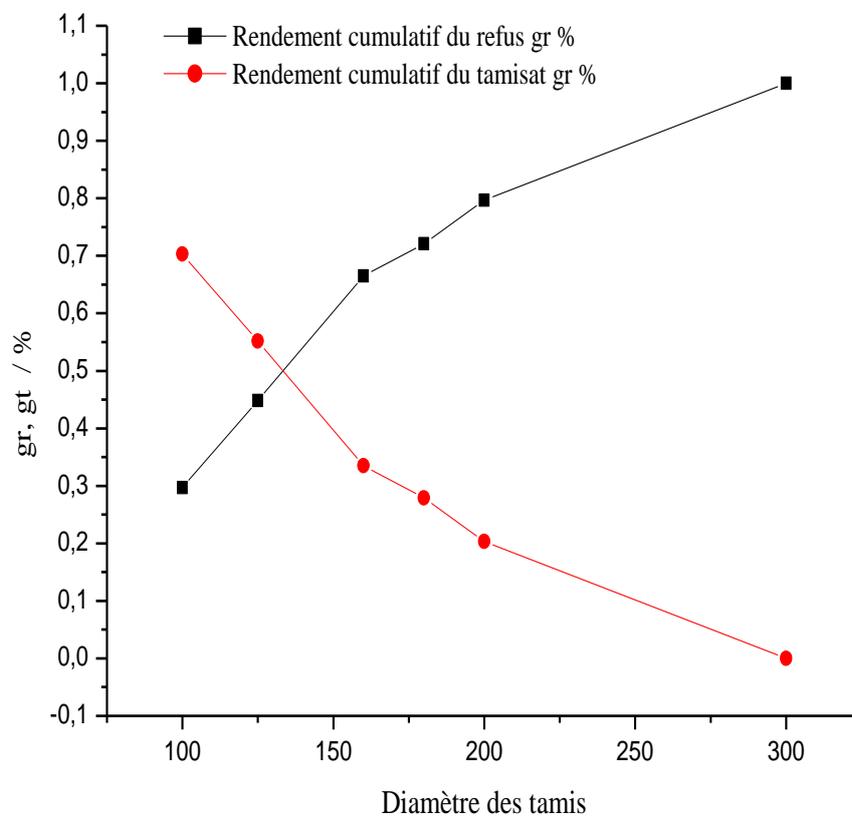


Figure 2. Le rendement cumulatif du refus et du tamisat de la poudre de zinc en fonction du diamètre des tamis

Annexe 3

Étalonnage de la S.A.A

Nos analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre de marque Shimadzu de type AA6500 assisté par micro-ordinateur. L'opération est conduite sous une flamme air-acétylène oxydante sous une longueur d'onde de 328,1 nm. L'appareil est préalablement étalonné avant analyse en faisant passer des solutions étalons. Pour s'assurer de la linéarité de la courbe d'étalonnage, 10 étalons ont été préparés dans la gamme prévue par le constructeur. L'explication de la courbe d'étalonnage tracée en portant l'absorbance en fonction de la concentration (figure 2) est assurée par l'ordinateur. Cette exploitation sert à la détermination de la concentration en ions cuivre des échantillons à analyser.

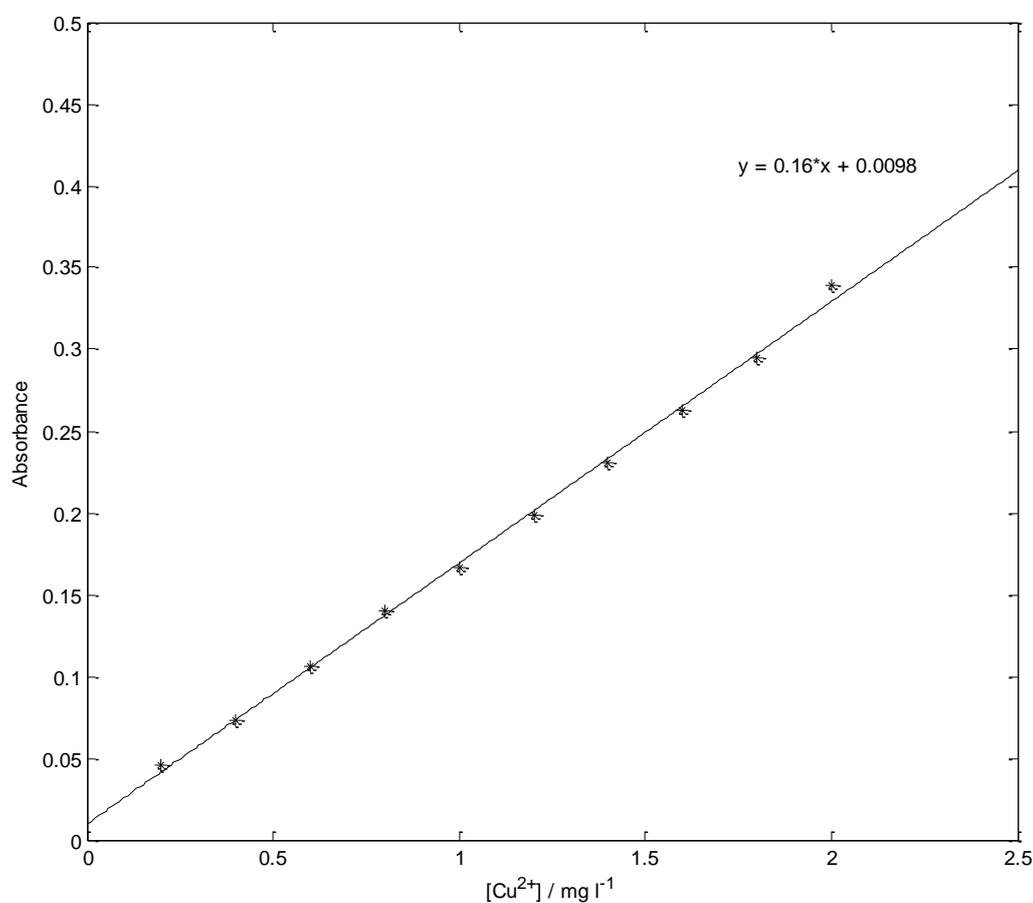


Figure 3. Courbe d'étalonnage de la SAA

Annexe 4

L'industrie traite les minerais de zinc pour extraire du zinc métal à 99.995 % par voie électrolytique. La présence des impuretés métalliques plus nobles que le zinc (tels que le Cu, Ni, Co, etc.) dans les bains électrolytiques diminue le rendement faradique provoquant ainsi la dissolution totale ou partielle de la cathode pendant l'électrolyse et abaissent le degré de pureté du zinc déposé. Pour y remédier, cette solution est préalablement purifiée par cémentation, et comme on ne veut pas introduire d'autres ions métalliques étrangers en solution, on utilise la poudre du zinc comme agent réducteur. De ce fait, avant l'électrodéposition, de nombreux ajustements empiriques sont nécessaires pour minimiser la quantité du zinc utilisée et pour l'obtention d'un dépôt en conformité avec les exigences clientèles et aux restrictions concernant la protection de l'environnement. Ces préoccupations ont amené la société industrielle à former un projet autour de la recherche des conditions optimales de fonctionnement de la cellule de cémentation, qui constitue une étape intermédiaire dans la chaîne de production.

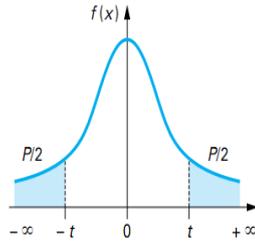
Les différentes impuretés que contiennent les solutions de sulfates de zinc aux différentes étapes de la purification industrielle sont données dans le tableau suivant :

Elément	Avant cémentation (mg l ⁻¹)	Après la première cémentation (mg l ⁻¹)	Après la deuxième cémentation (mg l ⁻¹)	Après la troisième cémentation (mg l ⁻¹)
Cu	800	250	<0.2	<0.2
Cd	300	300	<0.2	<0.2
Sb	0.5	0.5	<0.05	<0.05
Co	10	10	<0.25	<0.25

Tableau 1. Les différentes impuretés que contiennent les solutions de sulfates de zinc aux différentes étapes de la purification dans l'industrie.

Les conditions de travail industrielles relatives au pH et à la température sont respectivement un pH de 2.5 ± 0.5 et une température comprise entre 60 et 85°C.

Annexe 5 Table de Student



v	P										
	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,01
1	0,158 4	0,324 9	0,509 5	0,726 5	1,000 0	1,376 4	1,962 6	3,077 7	6,313 7	12,706 2	63,655 9
2	0,142 1	0,288 7	0,444 7	0,617 2	0,816 5	1,060 7	1,386 2	1,885 6	2,920 0	4,302 7	9,925 0
3	0,136 6	0,276 7	0,424 2	0,584 4	0,764 9	0,978 5	1,249 8	1,637 7	2,353 4	3,182 4	5,840 8
4	0,133 8	0,270 7	0,414 2	0,568 6	0,740 7	0,941 0	1,189 6	1,533 2	2,131 8	2,776 5	4,604 1
5	0,132 2	0,267 2	0,408 2	0,559 4	0,726 7	0,919 5	1,155 8	1,475 9	2,015 0	2,570 6	4,032 1
6	0,131 1	0,264 8	0,404 3	0,553 4	0,717 6	0,905 7	1,134 2	1,439 8	1,943 2	2,446 9	3,707 4
7	0,130 3	0,263 2	0,401 5	0,549 1	0,711 1	0,896 0	1,119 2	1,414 9	1,894 6	2,364 6	3,499 5
8	0,129 7	0,261 9	0,399 5	0,545 9	0,706 4	0,888 9	1,108 1	1,396 8	1,859 5	2,306 0	3,355 4
9	0,129 3	0,261 0	0,397 9	0,543 5	0,702 7	0,883 4	1,099 7	1,383 0	1,833 1	2,262 2	3,249 8
10	0,128 9	0,260 2	0,396 6	0,541 5	0,699 8	0,879 1	1,093 1	1,372 2	1,812 5	2,228 1	3,169 3
11	0,128 6	0,259 6	0,395 6	0,539 9	0,697 4	0,875 5	1,087 7	1,363 4	1,795 9	2,201 0	3,105 8
12	0,128 3	0,259 0	0,394 7	0,538 6	0,695 5	0,872 6	1,083 2	1,356 2	1,782 3	2,178 8	3,054 5
13	0,128 1	0,258 6	0,394 0	0,537 5	0,693 8	0,870 2	1,079 5	1,350 2	1,770 9	2,160 4	3,012 3
14	0,128 0	0,258 2	0,393 3	0,536 6	0,692 4	0,868 1	1,076 3	1,345 0	1,761 3	2,144 8	2,976 8
15	0,127 8	0,257 9	0,392 8	0,535 7	0,691 2	0,866 2	1,073 5	1,340 6	1,753 1	2,131 5	2,946 7
16	0,127 7	0,257 6	0,392 3	0,535 0	0,690 1	0,864 7	1,071 1	1,336 8	1,745 9	2,119 9	2,920 8
17	0,127 6	0,257 3	0,391 9	0,534 4	0,689 2	0,863 3	1,069 0	1,333 4	1,739 6	2,109 8	2,898 2
18	0,127 4	0,257 1	0,391 5	0,533 8	0,688 4	0,862 0	1,067 2	1,330 4	1,734 1	2,100 9	2,878 4
19	0,127 4	0,256 9	0,391 2	0,533 3	0,687 6	0,861 0	1,065 5	1,327 7	1,729 1	2,093 0	2,860 9
20	0,127 3	0,256 7	0,390 9	0,532 9	0,687 0	0,860 0	1,064 0	1,325 3	1,724 7	2,086 0	2,845 3
21	0,127 2	0,256 6	0,390 6	0,532 5	0,686 4	0,859 1	1,062 7	1,323 2	1,720 7	2,079 6	2,831 4
22	0,127 1	0,256 4	0,390 4	0,532 1	0,685 8	0,858 3	1,061 4	1,321 2	1,717 1	2,073 9	2,818 8
23	0,127 1	0,256 3	0,390 2	0,531 7	0,685 3	0,857 5	1,060 3	1,319 5	1,713 9	2,068 7	2,807 3
24	0,127 0	0,256 2	0,390 0	0,531 4	0,684 8	0,856 9	1,059 3	1,317 8	1,710 9	2,063 9	2,797 0
25	0,126 9	0,256 1	0,389 8	0,531 2	0,684 4	0,856 2	1,058 4	1,316 3	1,708 1	2,059 5	2,787 4
26	0,126 9	0,256 0	0,389 6	0,530 9	0,684 0	0,855 7	1,057 5	1,315 0	1,705 6	2,055 5	2,778 7
27	0,126 8	0,255 9	0,389 4	0,530 6	0,683 7	0,855 1	1,056 7	1,313 7	1,703 3	2,051 8	2,770 7
28	0,126 8	0,255 8	0,389 3	0,530 4	0,683 4	0,854 6	1,056 0	1,312 5	1,701 1	2,048 4	2,763 3
29	0,126 8	0,255 7	0,389 2	0,530 2	0,683 0	0,854 2	1,055 3	1,311 4	1,699 1	2,045 2	2,756 4
30	0,126 7	0,255 6	0,389 0	0,530 0	0,682 8	0,853 8	1,054 7	1,310 4	1,697 3	2,042 3	2,750 0
40	0,126 5	0,255 0	0,388 1	0,528 6	0,680 7	0,850 7	1,050 0	1,303 1	1,683 9	2,021 1	2,704 5
50	0,126 3	0,254 7	0,387 5	0,527 8	0,679 4	0,848 9	1,047 3	1,298 7	1,675 9	2,008 6	2,677 8
60	0,126 2	0,254 5	0,387 2	0,527 2	0,678 6	0,847 7	1,045 5	1,295 8	1,670 6	2,000 3	2,660 3
80	0,126 1	0,254 2	0,386 7	0,526 5	0,677 6	0,846 1	1,043 2	1,292 2	1,664 1	1,990 1	2,638 7
100	0,126 0	0,254 0	0,386 4	0,526 1	0,677 0	0,845 2	1,041 8	1,290 1	1,660 2	1,984 0	2,625 9
120	0,125 9	0,253 9	0,386 2	0,525 8	0,676 5	0,844 6	1,040 9	1,288 6	1,657 6	1,979 9	2,617 4
200	0,125 8	0,253 7	0,385 9	0,525 2	0,675 7	0,843 4	1,039 1	1,285 8	1,652 5	1,971 9	2,600 6
∞	0,125 7	0,253 3	0,385 3	0,524 4	0,674 5	0,841 6	1,036 4	1,281 6	1,644 9	1,960 0	2,575 8

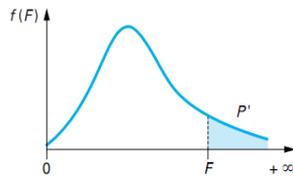
Annexe 6 Table de Fischer

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0.05)

$F_{0.95}$ pour la distribution F

v_1 : degré de liberté au numérateur

v_2 : degré de liberté au dénominateur



v_2	v_1														
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	18	24	30	50	60	120
1	161,446	199,499	215,707	224,583	230,160	233,988	238,884	241,882	243,905	247,324	249,052	250,096	251,774	252,196	253,254
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,329	19,371	19,396	19,412	19,440	19,454	19,463	19,476	19,479	19,487
3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,013	8,941	8,845	8,785	8,745	8,675	8,638	8,617	8,581	8,572	8,549
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,041	5,964	5,912	5,821	5,774	5,746	5,699	5,688	5,658
5	6,608	5,786	5,409	5,192	5,050	4,950	4,818	4,735	4,678	4,579	4,527	4,496	4,444	4,431	4,398
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,147	4,060	4,000	3,896	3,841	3,808	3,754	3,740	3,705
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,726	3,637	3,575	3,467	3,410	3,376	3,319	3,304	3,267
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,688	3,581	3,438	3,347	3,284	3,173	3,115	3,079	3,020	3,005	2,967
9	5,117	4,256	3,863	3,633	3,482	3,374	3,230	3,137	3,073	2,960	2,900	2,864	2,803	2,787	2,748
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,072	2,978	2,913	2,798	2,737	2,700	2,637	2,621	2,580
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	2,948	2,854	2,788	2,671	2,609	2,570	2,507	2,490	2,448
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,849	2,753	2,687	2,568	2,505	2,466	2,401	2,384	2,341
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,767	2,671	2,604	2,484	2,420	2,380	2,314	2,297	2,252
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,699	2,602	2,534	2,413	2,349	2,308	2,241	2,223	2,178
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,790	2,641	2,544	2,475	2,353	2,288	2,247	2,178	2,160	2,114
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,591	2,494	2,425	2,302	2,235	2,194	2,124	2,106	2,059
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,548	2,450	2,381	2,257	2,190	2,148	2,077	2,058	2,011
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,510	2,412	2,342	2,217	2,150	2,107	2,035	2,017	1,968
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,477	2,378	2,308	2,182	2,114	2,071	1,999	1,980	1,930
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,447	2,348	2,278	2,151	2,082	2,039	1,966	1,946	1,896
21	4,325	3,467	3,072	2,840	2,685	2,573	2,420	2,321	2,250	2,123	2,054	2,010	1,936	1,916	1,866
22	4,301	3,443	3,049	2,817	2,661	2,549	2,397	2,297	2,226	2,098	2,028	1,984	1,909	1,889	1,838
23	4,279	3,422	3,028	2,796	2,640	2,528	2,375	2,275	2,204	2,075	2,005	1,961	1,885	1,865	1,813
24	4,260	3,403	3,009	2,776	2,621	2,508	2,355	2,255	2,183	2,054	1,984	1,939	1,863	1,842	1,790
25	4,242	3,385	2,991	2,759	2,603	2,490	2,337	2,236	2,165	2,035	1,964	1,919	1,842	1,822	1,768
26	4,225	3,369	2,975	2,743	2,587	2,474	2,321	2,220	2,148	2,018	1,946	1,901	1,823	1,803	1,749
27	4,210	3,354	2,960	2,728	2,572	2,459	2,305	2,204	2,132	2,002	1,930	1,884	1,806	1,785	1,731
28	4,196	3,340	2,947	2,714	2,558	2,445	2,291	2,190	2,118	1,987	1,915	1,869	1,790	1,769	1,714
29	4,183	3,328	2,934	2,701	2,545	2,432	2,278	2,177	2,104	1,973	1,901	1,854	1,775	1,754	1,698
30	4,171	3,316	2,922	2,690	2,534	2,421	2,266	2,165	2,092	1,960	1,887	1,841	1,761	1,740	1,683
31	4,160	3,305	2,911	2,679	2,523	2,409	2,255	2,153	2,080	1,948	1,875	1,828	1,748	1,726	1,670
32	4,149	3,295	2,901	2,668	2,512	2,399	2,244	2,142	2,070	1,937	1,864	1,817	1,736	1,714	1,657
33	4,139	3,285	2,892	2,659	2,503	2,389	2,235	2,133	2,060	1,926	1,853	1,806	1,724	1,702	1,645
34	4,130	3,276	2,883	2,650	2,494	2,380	2,225	2,123	2,050	1,917	1,843	1,795	1,713	1,691	1,633
35	4,121	3,267	2,874	2,641	2,485	2,372	2,217	2,114	2,041	1,907	1,833	1,786	1,703	1,681	1,623
40	4,085	3,232	2,839	2,606	2,449	2,336	2,180	2,077	2,003	1,868	1,793	1,744	1,660	1,637	1,577
50	4,034	3,183	2,790	2,557	2,400	2,286	2,130	2,026	1,952	1,814	1,737	1,687	1,599	1,576	1,511
80	3,960	3,111	2,719	2,486	2,329	2,214	2,056	1,951	1,875	1,734	1,654	1,602	1,508	1,482	1,411
100	3,936	3,087	2,696	2,463	2,305	2,191	2,032	1,927	1,850	1,708	1,627	1,573	1,477	1,450	1,376
120	3,920	3,072	2,680	2,447	2,290	2,175	2,016	1,910	1,834	1,690	1,608	1,554	1,457	1,429	1,352

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Tableau 1.1. Teneur en cuivre dans les eaux usées industrielles.....	12
Tableau 1.2. Constantes de vitesse de la réaction de cémentation du cuivre pour différentes concentrations initiales en cuivre.....	13
Tableau 1.3. Influence de l'excès molaire de zinc sur le taux de récupération du cuivre	18
Tableau 1.4. Valeurs de l'énergie d'activation pour différents systèmes.....	23

Chapitre 2 : Les plans d'expériences

Tableau 2.1. Matrice d'expériences d'un plan factoriel à 4 facteurs et valeurs des niveaux correspondantes	40
---	----

Chapitre 4 : Analyse cinétique des résultats expérimentaux

Tableau 4.1. Influence de la teneur en ion cuivre sur le rendement de la réaction de cémentation.....	68
Tableau 4.2. Influence de la teneur en ion cuivre sur le rendement de la réaction de cémentation.....	69
Tableau 4.3. Mise en évidence de l'existence de zinc non réagit après 60 mn de réaction par analyse MEB.....	70
Tableau 4.4. Influence de la masse en zinc sur le rendement de la réaction de cémentation.	72
Tableau 4.5. Influence de la masse en zinc sur le rendement de la réaction de cémentation.	73
Tableau 4.6. Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de cémentation à faible concentration	74
Tableau 4.7. Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de cémentation à forte concentration	75
Tableau 4.8. Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de cémentation à forte concentration.....	76
Tableau 4.9. Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de cémentation à forte concentration.....	77
Tableau 4.10. Influence de l'hydrodynamique sur le rendement de la réaction de cémentation.....	78
Tableau 4.12. Influence de l'hydrodynamique sur le rendement de la réaction de cémentation.....	79

Chapitre 5 : Plan factoriel complet à deux niveaux

Tableau 5.1. Domaine d'expérimentation	83
Tableau 5.2. Matrice des expériences et des réponses	85
Tableau 5.3. Matrice des effets et des réponses	89

Tableau 5.4. Matrice des interactions et des réponses..... 91

*Chapitre 6 : Modélisation mathématique et analyse
statistique de l'équation de régression*

Tableau 6.1. Coefficients de l'équation de régression 97
Tableau 6.2. Moyenne temporelle des rendements au centre du domaine 97
Tableau 6.3. Résultats du test de Student 99
Tableau 6.4. Résultats du test de Fisher-Snedecor 100
Tableau 6.5. Résultats du test de Fisher 101
Tableau 6.6. Calcul des erreurs commises ainsi que les résidus 102

Liste des Figures

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Figure 1.1: Processus de cémentation du cuivre par le zinc et sa présentation sous forme de micro-piles	5
Figure 1.2: Illustration des différentes étapes d'une réaction de cémentation	8
Figure 1.3: Evolution temporelle de la concentration en ion Cu^{2+} . Système Cu/ Zn sur disque tournant.....	9
Figure 1.4: Evolution temporelle de la concentration en ion Cu^{2+} . Système Cu/Fe en réacteur à lit fixe	9
Figure 1.5: Evolution temporelle de la concentration en ion Cu^{2+} pour deux expériences différentes. Réacteur à lit fluidisé.....	10
Figure 1.6: Courbe cinétique sans cassure. Système Hg/Cu	10
Figure 1.7: Les différentes allures des courbes cinétiques de la littérature obtenues avec un métal sacrificiel à l'état divisé	11
Figure 1.8: Influence de la concentration initiale sur la vitesse de cémentation. Système Cu/Fe.....	13
Figure 1.9: Influence de la concentration initiale sur la vitesse de cémentation des deux phases cinétique pour le système Cu /Zn en réacteur à lit fluidisé.....	14
Figure 1.10: Influence de la concentration initiale sur la vitesse de cémentation. Système Cu/Fe sur électrode volumique	14
Figure 1.11: Influence de la concentration initiale sur la vitesse de cémentation Système Cu/Fe en réacteur à lit fixe.....	15
Figure 1.12: Influence de la concentration initiale en ion cuivre sur la cinétique de cémentation. Cas du système Cu/Zn en réacteur agité	15
Figure 1.13: Influence de la concentration initiale en ion cuivre sur la vitesse de cémentation des deux phases cinétiques. Cas du système Ag(I)/Cu sur disque tournant.....	16
Figure 1.14: Influence de la concentration initiale en ion Zn^{2+} sur la cinétique de cémentation du cuivre sur une électrode fixe de zinc.....	17
Figure 1.15: Influence de la concentration initiale en ion Zn^{2+} sur la vitesse de cémentation du cuivre sur une électrode à disque tournant de zinc	17
Figure 1.16: Influence de l'excès molaire de zinc sur le taux de récupération du cuivre	18
Figure 1.17: Influence de la granulométrie de la poudre de zinc	19
Figure 1.18: Influence du pH sur la cinétique de cémentation du cuivre sur la poudre de zinc.....	20
Figure.1.19: Influence du pH sur vitesse de cémentation du cuivre	21
Figure 1.20: Evolution temporelle du pH sur la cinétique de cémentation du cuivre sur la poudre de zinc pour différentes valeurs du pH initial.....	21
Figure.1.21: Influence de la température. Système Cu/Zn.....	23
Figure 1.22: Influence de la température Système Cu/Zn	23
Figure 1.23: Influence de la vitesse d'agitation.....	24
Figure 1.24: Influence de l'hydrodynamique en réacteur à lit fixe	25
Figure 1.25: Influence de l'hydrodynamique en réacteur à électrode volumique.....	25

Figure 1.26: Formation d'alliage en cémentation.....27

Chapitre 2 : Les plans d'expériences

Figure 2.1: Illustration de la méthode intuitive33

Figure 2.2: Système de boîte noire.....34

Figure 2.3: Domaine d'un facteur34

Figure 2.4: Espace expérimental35

Figure 2.5: Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.....35

Figure 2.6: Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.....36

Figure 2.7: Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.....37

Figure 2.8: Variables centrées réduites39

Figure 2.9: Illustration de l'effet global et de l'effet moyen40

Figure 2.10: Courbes d'interactions41

Chapitre 3: Mise en œuvre expérimentale et techniques d'analyse

Figure 3.1: Schéma de l'installation expérimentale52

Figure 3.2: Photographie de l'installation expérimentale.....53

Figure 3.3: Réacteur électrochimique.....54

Chapitre 4 : Analyse cinétique des résultats expérimentaux

Figure 4.1: Mise en évidence des périodes cinétiques régissant le processus de cémentation du cuivre à forte concentration ($C_0=250\text{mg l}^{-1}$, $Q_v=9\text{ml s}^{-1}$, $\text{pH}=1.5$, $m_{\text{Zn}}=5 \cdot 10^3\text{mg}$)63

Figure 4.2: Mise en évidence des périodes cinétiques régissant le processus de cémentation du cuivre à forte concentration ($C_0=250\text{mg l}^{-1}$, $Q_v=3\text{ml s}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $m_{\text{Zn}}=5 \cdot 10^3\text{mg}$)63

Figure 4.3: Mise en évidence des périodes cinétiques régissant le processus de cémentation du cuivre à faible concentration ($C_0=5.0\text{mg l}^{-1}$, $Q_v=3\text{ml s}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $m_{\text{Zn}}=5 \cdot 10^3\text{mg}$)64

Figure 4.4: Mise en évidence des périodes cinétiques régissant le processus de cémentation du cuivre à faible concentration ($C_0=5.0\text{mg l}^{-1}$, $Q_v=3\text{ml s}^{-1}$, $\text{pH}=1.5$, $m_{\text{Zn}}=5 \cdot 10^3\text{mg}$)64

Figure 4.5: Mise en évidence des périodes cinétiques régissant le processus de cémentation du cuivre à faible concentration ($C_0=5.0\text{mg l}^{-1}$, $Q_v=3\text{ml s}^{-1}$, $\text{pH}=3.0$, $m_{\text{Zn}}=15 \cdot 10^3\text{mg}$)65

Figure 4.6: Mise en évidence de l'ordre de la réaction. Influence de la concentration initiale en cuivre ($C_0=5.0$ et 250mg l^{-1} pour $Q_v=9\text{ml s}^{-1}$, $\text{pH}=1.5$, $m_{\text{Zn}}=5 \cdot 10^3\text{mg}$).....	66
Figure 4.7: Mise en évidence de l'ordre de la réaction de cémentation. Influence de la concentration initiale en cuivre ($C_0=5.0$ et 250mg l^{-1} pour $Q_v=3\text{ml s}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $m_{\text{Zn}}=5 \cdot 10^3\text{mg}$).....	66
Figure 4.8: Influence de la teneur en ion cuivre sur la cinétique de la réaction de cémentation.....	67
Figure 4.9: Influence de la teneur en ion cuivre sur le rendement de la réaction de cémentation.....	68
Figure 4.10: Influence de la teneur en ion cuivre sur le dépôt de la réaction de cémentation.....	69
Figure 4.11: Mise en évidence de l'existence de zinc non réagit après 60 mn de réaction par analyse DRX.....	71
Figure 4.12: Influence de la masse en zinc sur la cinétique de la réaction de cémentation	72
Figure 4.13: Influence de la masse en zinc sur la cinétique de la réaction de cémentation	73
Figure 4.14: Influence de l'acidité sur la cinétique de la réaction de cémentation à faible concentration.....	74
Figure 4.15: Influence de l'acidité sur la cinétique de la réaction de cémentation à faible concentration.....	75
Figure 4.16: Influence de l'acidité sur la cinétique de la réaction de cémentation à forte concentration.....	76
Figure 4.17: Influence de l'acidité sur la cinétique de la réaction de cémentation à forte concentration.....	77
Figure 4.18: Influence de l'hydrodynamique sur la cinétique de la réaction de cémentation.....	78
Figure 4.19: Influence de l'hydrodynamique sur la cinétique de la réaction de cémentation.....	79

Chapitre 5 : Plan factoriel complet à deux niveaux

Figure 5.1: Evolution temporelle typique du rendement. Mise en évidence du régime quasi-stationnaire ($\text{pH}=3$, $Q_v=3\text{ml s}^{-1}$, $m_{\text{Zn}}=5 \cdot 10^3\text{mg}$).....	84
Figure 5.2: Influence de la teneur en ion cuivre sur le rendement de la réaction de cémentation.....	86
Figure 5.3: Influence de la masse en zinc sur le rendement de la réaction de cémentation	86
Figure 5.4: Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de cémentation	87
Figure 5.5: Influence de l'hydrodynamique sur le rendement de la réaction de cémentation.....	88
Figure 5.6: Représentation graphique des effets	90
Figure 5.7: Représentation graphique des interactions entre les différents paramètres opératoires.....	92

Chapitre 6 : Modélisation mathématique et analyse statistique de l'équation de régression

Figure 6.1: Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et les celles données par l'expérience.....	103
Figure 6.2: Diagramme des résidus	103
Figure 6.3: validation du modèle par le point au centre	104
Figure 6.4: Courbes isoréponses dans le plan concentration initiale-pH pour un débit maximal de 9ml s^{-1} et une masse en métal sacrificiel maximale de $15 \cdot 10^3\text{mg}$	105
Figure 6.5: Surface de réponse dans le plan concentration initiale-pH pour un débit maximal de 9ml s^{-1} et une masse en métal sacrificiel maximale de $15 \cdot 10^3\text{mg}$	106
Figure 6.6: Courbes isoréponses dans le plan concentration initiale en cuivre-pH de la solution pour un débit minimal de 3ml s^{-1} et une masse en métal sacrificiel minimale de $5 \cdot 10^3 \text{mg}$	107
Figure 6.7: Surface de réponse dans le plan concentration initiale-pH pour un débit minimal de 3ml s^{-1} et une masse en métal sacrificiel minimale de $5 \cdot 10^3 \text{mg}$	107
Figure 6.8: Courbes isoréponses dans le plan débit de la solution-masse en métal sacrificiel Zn pour une concentration initiale en cuivre 127.5mg l^{-1} et un pH de 2.25.....	108
Figure 6.9: Surface de réponses dans le plan débit de la solution-masse en métal sacrificiel Zn pour une concentration initiale en cuivre 127.5mg l^{-1} et un pH de.....	108
Figure 6.10: Courbes isoréponses dans le plan pH de la solution-débit de la solution pour une concentration de en cuivre 127.5mg l^{-1} et une masse en métal sacrificiel Zn de $10 \cdot 10^3\text{mg}$	109
Figure 6.11: Surface de réponses dans le plan pH de la solution- débit de la solution pour une concentration de en cuivre 127.5mg l^{-1} et une masse en métal sacrificiel Zn de $10 \cdot 10^3\text{mg}$	109

Résumé

Dans le cadre de la double problématique (valorisation des métaux /dépollution), la cémentation électrochimique s'avère être une technique de choix dans la récupération d'ions métalliques en solution. C'est dans ce contexte que s'inscrit la thématique d'une grande partie de notre travail qui consiste en l'étude de l'influence de paramètres opératoires, dictée sur la base de l'intérêt industriel, à savoir: La concentration initiale en ions cuivre (Cu^{+2}), le pH de la solution, le débit d'écoulement de la solution et la masse initiale en métal sacrificiel (Zn) sur le rendement de la réaction de cémentation du cuivre sur la poudre de zinc en milieu acide dans un réacteur continu à lit fixe. Cette étude repose, en premier lieu, sur une analyse cinétique et statistique de l'ensemble des résultats obtenus ce qui a permis de cerner le comportement cinétique de la réaction, d'une part et d'autre part le traitement des différents effets liés aux paramètres d'étude. Dans un second temps, nous avons mis l'accent sur le plan factoriel complet afin de déterminer l'équation du modèle mathématique décrivant l'influence des différents paramètres opératoires sur le rendement de la réaction de cémentation du cuivre par le zinc.

Mots clés : cémentation, cuivre, zinc, plan d'expérience, réacteur à lit fixe.

Abstract

Under the dual problem (metal recovery/ pollution control), the electrochemical cementation appears to be the best technique in the recovery of metal ions in solution. In this context, the present work study the influence of some operating parameters, dictated on the basis of industrial interest, namely: the initial concentration of copper (Cu^{2+}), the pH of the solution, the flow rate of the solution and the initial mass of the sacrificial metal (Zn) on the copper cementation onto zinc powder behaviour in the acidic medium, in a continuous fixed bed reactor. This study is based; firstly, on a kinetic analysis of all the results to identify the reaction kinetics, secondly, the treatment of various effects associated the study parameters. Later, we focused on the full factorial design to determine the mathematical model equation describing the effect of various operating parameters on the efficiency of the cementation reaction of copper by zinc.

Key words: cementing, copper, zinc, experimental design, fixed bed reactor.
