

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Abderrahmane Mira Bejaia**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



## *Mémoire de fin d'études*

**En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés**

**Option : Génie Chimique**

Présenté par

**ANNOUN Fahima & CHAOU Katia**

### *Thème*

---

**Modélisation par les plans d'expériences d'un procédé d'oxydation  
électrochimique du méthylorange sur une électrode de  $MnO_2/Ti$**

---

Soutenu le 28/06/2018

**Devant le jury composé de :**

M <sup>r</sup> S. FATMI	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Président
M <sup>me</sup> K. AOUDIA	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Examinateuse
M <sup>me</sup> N. CHERCHOUR	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Encadreur

**Promotion 2017/2018**

## **Remerciements**

*Louange tout d'abord à Dieu le tout puissant, qui nous a donné la force et la patience pour terminer ce modeste travail.*

*Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), de l'université Abderrahmane Mira-Bejaia, sous la direction de M<sup>me</sup> **N. CHERCHOUR**.*

*Nous voulons exprimer nos remerciements à M<sup>me</sup> **N. CHERCHOUR** qui a encadré ce travail. Merci de nous avoir donné l'opportunité de réaliser ce mémoire, et d'avoir participé à notre formation et de nous avoir donné beaucoup de son temps. On la remercie énormément d'avoir partagé ses connaissances et d'avoir été autant disponible.*

*Nous tenons à remercier vivement M<sup>r</sup> **S. FATMI**, Maitre de Conférences à l'université de Bejaia de nous avoir fait honorer de présider ce jury et en examinant ce mémoire.*

*Egalement nous adressons nos remerciements à M<sup>me</sup> **K. AOUDIA**, Maitre de Conférences à l'université de Bejaia pour avoir bien voulu être examinatrice de ce mémoire.*

*Nous tenons aussi à remercier la petite famille de laboratoire LECVE pour la bonne humeur et les bons moments passés ensemble.*

*Enfin, sans oublié de remercier M<sup>me</sup> **F. BRADAI**, Ingénieur de laboratoire pour son aide précieuse, M<sup>me</sup> **Y. AMRANI** pour les analyses UV-visible et M<sup>r</sup> **H. BENIDIRI**, pour les analyses DRX et ainsi que l'ensemble des techniciens et ingénieurs de laboratoire pour leur aide et leur gentillesse.*

# Dédicace

*Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie, que je dédie ce travail à mes chers parents en particulier qui n'ont jamais cessé de m'encourager et me soutenir.*

*A toute ma famille ; mon frère Nassim a qui je confirme mon profond respect, mes adorables sœurs ; Nassima, Feriel et Nour El houda.*

*A mes neveux Abd Raouf et Abd El Ghani*

*A mon cher mari Ziad*

*A mes deux grandes mères*

*A mon oncle Boubakeur*

*A mes cousines, Djamilia et Biba*

*A mon binôme avec celle j'ai partagé des moments inoubliables*

*Ainsi à tous les amis de ma promotion*

fahima

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail, fruit de mes études à :*

*D'abord à deux personnes que j'aime énormément et que je respecte, mes chers parents qui m'ont accompagnés et encouragés durant ma formation, que dieu les protèges.*

*À mes sœurs: Lila, Siham et à la mémoire de ma sœur Ouahiba*

*À mes frères: Hafid et Sami*

*À mes neveux :Bilal, Saber, Kilane, Hani et Wassim*

*À ma nièce : Elyne*

*À ma belle-sœur : Adja*

*À mes deux grandes mères, mes oncles, mes tantes, cousins et cousines*

*À la personne qui m'a beaucoup soutenu : Moussa*

*À ma binôme : Fahima*

*À tous mes amis (es)*

*Et enfin à toute ma promotion 2017-2018*

*Katia*

## *Liste des abréviations*

Abréviation	signification
<b>CE</b>	Contre Electrode
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demande Biochimique d'Oxygène en 5 jours
<b>DCO</b>	Demande Chimique en Oxygène
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>ECE</b>	Electrochimique Chimique Electrochimique
<b>ESS</b>	Electrode de Référence au Sulfate saturée en Sulfate de potassium
<b>ET</b>	Electrode de Travail
<b>LECVE</b>	Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique
<b>MO</b>	Méthyle orange
<b>POA</b>	Procédés d'Oxydation Avancée
<b>Pt</b>	platine
<b>Ref</b>	Electrode de référence
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
<b>Ti</b>	Titanium (Titane)
<b>UV</b>	Ultra-violet

## *Liste des figures*

<b>Figure I-1 :</b> Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement.....	9
<b>Figure I-2 :</b> Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.....	13
<b>Figure II-1 :</b> Structure cristalline de l'hausmannite.....	16
<b>Figure II-2 :</b> Représentation des structures cristallines de (a) la pyrolusite ( $\beta$ -MnO <sub>2</sub> ) et (b) la hollandite ( $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> ).....	16
<b>Figure II-3 :</b> Représentation des deux familles d'oxydes de phyllo-manganates : les lamellaires MnO <sub>2</sub> (a) et les structures sandwich (b).....	17
<b>Figure II-4 :</b> dioxyde de manganèse(a), pyrolusite(b).....	18
<b>Figure III-1 :</b> Schéma d'une boîte noire.....	26
<b>Figure III-2 :</b> Disposition des points expérimentaux d'un plan 2 <sup>3</sup> .....	29
<b>Figure IV-1:</b> Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale.....	36
<b>Figure IV-2:</b> Diagramme de Nyquist.....	38
<b>Figure IV-3 :</b> Diagramme de Bode.....	38
<b>Figure IV-4:</b> Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.....	39
<b>Figure IV-5 :</b> Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.....	40
<b>Figure IV-6 :</b> Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (EVOLUTION 201).....	41
<b>Figure IV-7 :</b> Diffractomètre de rayon X (X'Pert PRO PANalytical).....	42

---

<b>Figure IV-8 :</b> Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques <b>(a)</b> et son schéma <b>(b)</b> .....	43
<b>Figure V-1 :</b> Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane : <b>(a)</b> en absence d'ions $Mn^{2+}$ et <b>(b)</b> en présence d'ions $Mn^{2+}$ . $MnSO_4 \cdot H_2O$ (0,3M), pH 1,8, $V_b = 10$ mV/s et $T = 21$ °C.....	45
<b>Figure V-2 :</b> Chronoampérogramme correspondant à l'électrodeposit de $MnO_2/Ti$ .....	46
<b>Figure V-3:</b> Courbes de chronopentiométrie à courant nul de $MnO_2/Ti$ à différents pH.....	47
<b>Figure V-4 :</b> Diffractogrammes, <b>(a)</b> : titane (1), film $MnO_2/Ti$ (2) et poudre $MnO_2/Ti$ (3). <b>(b)</b> Agrandissement de la Figure V-4 (a)-(3) correspondant à poudre $MnO_2/Ti$ .....	48
<b>Figure V-5 :</b> Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane avec et sans dépôt $MnO_2$ en absence et en présence du MO ( $1,52 \cdot 10^{-5}$ M) à pH 2, $V_b = 10$ mV/s et $T = 21$ °C.....	49
<b>Figure V-6 :</b> Courbes de voltampérométrie cyclique sur l'électrode $MnO_2/Ti$ dans une solution aqueuse du MO. Mêmes conditions expérimentales que la Figure V-5.....	50
<b>Figure V-7 :</b> Effet de la concentration initiale en MO sur la cinétique de dégradation : <b>(a)</b> taux de décoloration, <b>(b)</b> $\ln([MO]_0/[MO])$ en fonction du temps. pH = 2, E = 2,25 V/ESS. <b>(c)</b> Images des solutions avant et après traitement.....	51
<b>Figure V-8 :</b> Effet du pH sur la cinétique de dégradation de MO : <b>(a)</b> taux de décoloration, <b>(b)</b> $\ln([MO]_0/[MO])$ en fonction du temps. $[MO]_0 = 1,52 \cdot 10^{-5}$ M, E = 2,25V/ESS. <b>(c)</b> Images des solutions avant et après traitement.....	52
<b>Figure V-9 :</b> Effet du potentiel sur la cinétique de dégradation du MO : <b>(a)</b> taux de décoloration, <b>(b)</b> $\ln([MO]_0/[MO])$ en fonction du temps. $[MO]_0 = 1,52 \cdot 10^{-5}$ M, pH = 2. <b>(c)</b> Images des solutions avant et après traitement.....	54
<b>Figure V-10 :</b> <b>(a)</b> Cinétique de dégradation du MO, <b>(b)</b> $\ln([MO]_0/[MO])$ en fonction du temps. $[MO]_0 = 2,29 \cdot 10^{-5}$ M, pH= 3,5 et E= 2,5 V/ESS. <b>(c)</b> Images des solutions avant et après traitement.....	55

<b>Figure V-11:</b> Diagramme d'impédance électrochimique obtenu sur : (a) Electrode Ti et (b) Film MnO <sub>2</sub> /Ti dans des solutions aqueuses à pH = 2 en absence et en présence de 1,52.10 <sup>-5</sup> M du MO et T = 21 °C.....	56
<b>Figure V-12 :</b> Cinétique de décoloration du MO en fonction du nombre de solutions traitées. (a) taux de décoloration du MO et (b) ln([MO] <sub>0</sub> /[MO]) en fonction du temps :[MO] = 2,29.10 <sup>-5</sup> M, pH = 3,5 et E = 2,5 V/ESS, T <sub>amb</sub> .....	58
<b>Figure V-13:</b> Comparaison entre les valeurs des réponses prédictes et les réponses expérimentales.....	64
<b>Figure V-14 :</b> Diagramme des résidus.....	64
<b>Figure V-15 :</b> Interaction entre la concentration initiale en MO et le pH à : (a) E = 2,25 V/ESS et (b) E = 2,75 V/ESS.....	65
<b>Figure V-16 :</b> Courbes iso-réponses dans le plan concentration initiale en MO – pH pour un potentiel appliqué E = 2,75 V/ESS.....	66

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I-1 :</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	5
<b>Tableau I-2 :</b> Types de colorants et leur structure principale selon la classification chimique.....	6
<b>Tableau I-3:</b> Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....	6
<b>Tableau I-4:</b> caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange.....	8
<b>Tableau I-5 :</b> Propriétés physico-chimiques des colorants de quelques colorants.....	8
<b>Tableau I-6 :</b> Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.....	10
<b>Tableau III-1 :</b> Matrice d'un plan d'expériences $2^3$ et résultats expérimentaux.....	29
<b>Tableau V-1 :</b> Valeurs du taux de décoloration et de la constante de vitesse apparente ( $K_{app}$ ).....	55
<b>Tableau V-2 :</b> Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.....	58
<b>Tableau V-3 :</b> Matrice d'essais du plan factoriel complet à deux niveaux ( $2^3$ ).....	59
<b>Tableau V-4 :</b> Matrice des essais au centre du domaine.....	60
<b>Tableau V-5 :</b> Valeurs des coefficients de l'équation de régression.....	60
<b>Tableau V-6 :</b> valeurs des $t_j$ .....	61
<b>Tableau V-7 :</b> Valeurs des résidus ( $ei$ ) et les erreurs entre les valeurs prédictes et les valeurs expérimentales.....	63

# Sommaire

Introduction .....	1
--------------------	---

## Chapitre I

### Généralités sur les colorants et leurs traitements

<b>I-1- Colorants.....</b>	<b>3</b>
----------------------------	----------

I-1-1- Histoire des colorants.....	3
I-1-2- Nature des colorants.....	3
I-1-3- Définition d'un colorant.....	4
I-1-4- Utilisation des colorants.....	5
I-1-5- Classification des colorants textiles .....	5
I-1-6- Les colorants azoïques .....	7
I-1-7- Propriétés physico-chimiques .....	8
I-1-8- Impact des colorants sur l'environnement et la santé .....	9
I-1-9- Toxicité des colorants .....	10
I-1-10- La législation.....	10

<b>I-2- Traitement des colorants .....</b>	<b>11</b>
--	-----------

I-2-1- Généralité sur les méthodes de traitement .....	11
I-2-2- Procédés d'oxydation avancée (POA) .....	12
I-2-3- Procédé d'oxydation électrochimique.....	13

## Chapitre II

### Etude bibliographique sur le dioxyde de manganèse

<b>II-1- Généralités sur le manganèse et les oxydes de manganèse .....</b>	<b>15</b>
--	-----------

<b>II-2- Structures des oxydes de manganèse .....</b>	<b>15</b>
---	-----------

II-2-1- Les tectomanganates .....	16
II-2-2- Les phyllo manganates (structures lamellaires) .....	17

<b>II-3- Dioxyde de manganèse .....</b>	<b>17</b>
---	-----------

II-3-1- Définition .....	17
II-3-2- Propriétés du dioxyde de manganèse .....	18

---

II-3-3- Procédés de synthèse de MnO <sub>2</sub> .....	21
II-3-4- Domaine d'application du dioxyde de manganèse .....	23

## **Chapitre III**

### **Les plans d'expériences**

<b>III-1- Définition .....</b>	<b>25</b>
<b>III-2- Intérêt et domaines d'application des plans d'expériences .....</b>	<b>25</b>
<b>III-3- Termes de base des plans d'expériences .....</b>	<b>25</b>
III-3-1- La réponse .....	25
III-3-2- Les facteurs (variables réelles).....	25
III-3-3- Domaine d'un facteur .....	26
III-3-4- Variables codées .....	26
III-3-5- Matrice d'expériences .....	27
<b>III-4- Etapes d'une étude par les plans d'expériences .....</b>	<b>27</b>
<b>III-5- Modélisation par les plans d'expériences .....</b>	<b>27</b>
III-5-1- Plans factoriels complets à deux niveaux (2 <sup>k</sup> ) .....	29
III-5-1-1- Calcul des coefficients du modèle .....	30
III-5-1-2- Analyse de la validité des résultats et construction du modèle .....	30

## **Chapitre IV**

### **Mise en œuvre expérimentale et méthodes d'analyse**

<b>IV-1- Techniques électrochimiques .....</b>	<b>34</b>
IV-1-1- Voltampérométrie cyclique.....	34
IV-1-2- Chronoampérométrie .....	34
IV-1-3- Chronopotentiométrie .....	35
IV-1-4- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	35
<b>IV-2- Méthodes d'analyse.....</b>	<b>41</b>
IV-2-1- Analyse par spectroscopie UV-visible.....	41
IV-2-2- Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) .....	42
<b>IV-3- Cellule électrochimique .....</b>	<b>42</b>

---

IV-3-1- Electrodes.....	42
IV-3-2- Montage et dispositif électrochimique.....	43
IV-3-3- Produits et réactifs chimiques utilisés.....	43
<b>IV-4- Modes opératoires .....</b>	<b>43</b>

## Chapitre V

### Résultats et discussion

<b>V-1- Etude cinétique de la synthèse électrochimique des films de MnO<sub>2</sub> .....</b>	<b>45</b>
V-1-1- Synthèse électrochimique des films de MnO <sub>2</sub> .....	45
V-1-1-1- Etude du mécanisme de formation de MnO <sub>2</sub> sur une électrode de titane .....	45
V-1-1-2- Synthèse des films de MnO <sub>2</sub> /Ti .....	46
V-1-1-3- Comportement de l'électrode MnO <sub>2</sub> /Ti en milieu aqueux.....	47
V-1-2- Caractérisation structurale par diffraction des rayons X .....	47
<b>V-2- Dégradation électrochimique du méthylorange.....</b>	<b>48</b>
V-2-1- Voltampérométrie cyclique .....	48
V-2-2- Chronoampérométrie .....	50
V-2-3- Cinétique de dégradation électrochimique du colorant méthylorange .....	50
V-2-3-1- Influence de la concentration initiale en colorant.....	51
V-2-3-2- Influence du pH .....	52
V-2-3-3- Influence du potentiel appliqué.....	53
V-2-4- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	56
V-2-5- Efficacité de l'électrode MnO <sub>2</sub> /Ti .....	57
<b>V-3- Modélisation .....</b>	<b>58</b>
V-3-1- Plan d'expérimentation.....	58
V-3-2- Elaboration de l'équation du modèle.....	59
V-3-2-1- Calcul des coefficients de l'équation de régression.....	60
V-3-2-2- Analyse statistique de l'équation de régression .....	61
V-3-2-3- Analyse des interactions .....	65
<b>V-4- Optimisation .....</b>	<b>66</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>67</b>

### Références bibliographiques

### Annexe

# *Introduction*

## *Introduction*

Chaque année, des millions de tonnes de produits chimiques sont fabriqués dans le monde. De leur synthèse à leur stockage, ils génèrent des rejets, chargés de matières en suspension et de substances dissoutes, qui peuvent perturber l'équilibre naturel et constituent un principal vecteur de contamination des sols, des eaux de surface et des nappes d'eaux souterraines [1].

La pollution des eaux provenant des rejets de l'industrie textile présente un vrai problème dont les aspects sont différents selon le niveau de développement des pays. Cette industrie génère de grandes quantités d'effluents fortement contaminés par les colorants. En effet, l'impact de ces eaux, trop colorées, de pH très variables, et à fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) est sévèrement ressenti par la faune et la flore appartenant aux écosystèmes où sont évacués ces rejets [2].

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement parce qu'ils sont généralement des composés toxiques difficilement biodégradables [3].

Ces vingt dernières années beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement ; parmi lesquels, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place importante, en effet, elles s'avèrent très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux [4].

Parmi ces procédés, on distingue les procédés électrochimiques d'oxydation qui sont des procédés modernes de dépollution et qui font partie des «technologies propres» car l'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. Ces procédés sont prometteurs, car pouvant être mis en œuvre pour tous types d'effluents grâce à la génération des radicaux hydroxyles, ils sont compatibles avec des applications environnementales [5].

Dans ce présent travail, nous avons choisi le méthyle orange (MO) comme colorant azoïque pour étudier sa dégradation par un procédé électrochimique en utilisant une électrode à base

de film de dioxyde de manganèse synthétisé par voie électrochimique sur une électrode de titane ( $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ ).

Cette étude s'inscrit dans le cadre des travaux réalisés au Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) sur les procédés de traitement des colorants [5]. L'objectif de notre étude consiste d'une part à éliminer ce colorant et d'autre par à modéliser et optimiser, par la méthode des plans d'expériences, le procédé de dégradation électrochimique proposé.

Ce travail s'article autour de cinq chapitres. Le premier est consacré aux généralités sur les colorants et leurs traitements.

Le deuxième chapitre porte sur une étude bibliographique sur le dioxyde de manganèse, ses propriétés, ses procédés de synthèse et domaines d'application.

Le troisième chapitre présente une description des plans d'expériences où est développé le plan factoriel complet à deux niveaux.

La mise en œuvre expérimentale et les méthodes d'analyse ayant permis la réalisation pratique de cette étude sont présentées dans le quatrième chapitre.

Le dernier chapitre est composé de deux parties, la première est consacrée aux résultats de la synthèse électrochimique des films de  $\text{MnO}_2$  ainsi que la cinétique de dégradation du méthylorange par voie électrochimique, et la seconde à l'élaboration et l'exploitation du modèle suivie de l'optimisation du procédé électrochimique du colorant.

Enfin, une conclusion résumera l'ensemble des résultats importants obtenus de cette étude suivie de quelques perspectives.

# *Chapitre I*

# Chapitre I

## Généralités sur les colorants et leurs traitements

« Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière ».

Cette citation de *Goethe, La théorie des lumières, 1810* illustre à quel point les hommes attachent une grande importance à la couleur qui représente un critère de qualité. L'aspect esthétique des produits colorés affecte, dans une certaine mesure, leur succès commercial. En effet, des enquêtes ont révélé que la couleur influe fortement sur le goût du consommateur.

### I-1- Colorants

#### I-1-1- Histoire des colorants

Les colorants sont apparus il y a plus 4000 ans afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Très tôt, les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux, par exemple, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines et bien d'autres. Une des premières teintures qui fut utilisée est l'indigo.

Une découverte importante est survenue en 1856, alors qu'un jeune chimiste anglais du nom de *William Perkin* réalise la première synthèse d'un colorant. Le colorant qu'il synthétisa devint célèbre sous l'appellation de mauve. Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés donnant ainsi naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et plus grande brillance [6].

#### I-1-2- Nature des colorants

On distingue deux grandes familles de colorants: naturels et ceux issus de la synthèse chimique.

##### ➤ Les colorants naturels

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le pourpre sont aussi présents en grande quantité dans le règne végétal.

Parmi les colorants d'origine végétale on distingue, l'alizarine et la purpurine qui sont des substances colorantes rouges extraites des racines de *Rubia tinctorum* plus connue sous le nom de garance qui est une plante herbacée des régions chaudes et tempérées. D'autres colorants rouges sont tirés de plantes comme la betterave, certains arbres ou lichens.

Quant aux colorants d'origine animale on distingue, la pourpre de Tyr, qui ornait les vêtements des hauts dignitaires du monde oriental et romain, provient d'un mollusque de la Méditerranée, le murex. Une cochenille du Mexique, *Coccus cacti* (car on la trouve sur les cactus), fournit un rouge écarlate, le carmin, utilisé pour la teinture de la laine et de la soie et maintenant utilisé dans l'industrie agroalimentaire (E120) et dans la fabrication des cosmétiques, enfin, Kermès ilicis (appelée kermès ou «cochenille des teinturiers ») a servi à teindre des textiles en écarlate [7-9].

### ➤ Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces intermédiaires serviront ensuite à la fabrication du colorant final.

La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et / ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant.

Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux [9,10].

#### I-1-3- Définition d'un colorant

C'est un produit capable de teindre une substance ou un ensemble des substances d'une manière durable. Il doit donc posséder des groupements qui lui confèrent la couleur: groupements chromophores et des groupements qui permettent une fixation permanente sur la substance à teindre: ce sont les groupements auxochromes (ce sont des groupements

salifiables qui se présentent dans la solution de colorant sous forme de sels de sodium ou de calcium, ou de chlorures ou de sulfates). Les composés organiques contenant un chromophore sont des chromogènes [6]. Les principaux groupements chromophores et auxochromes sont regroupés dans le Tableau I-1.

**Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [11]**

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitoso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

#### I-1-4- Utilisation des colorants

- **Teinturerie** : Les colorants sont utilisés pour teindre des tissus et fibres textiles (colorant au soufre, colorant de cuve, etc.)
- **Alimentation** : Utilisés pour ajouter de la couleur à une denrée alimentaire, ou pour en rétablir la couleur originale.
- **Biologie** : Les colorants sont utilisés lors d'observations microscopique pour révéler les constituants particulières d'une cellule.
- **Chimie** : Les indicateurs colorés utilisés pour suivre l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage : indicateur de pH, indicateur redox, etc. [12].

#### I-1-5- Classification des colorants textiles

Les colorants sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité. La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la structure chimique de son groupe chromophore. La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochromes [13].

##### ❖ Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [14]. Le Tableau I-2 présente les types de colorants et leur structure principale selon la classification chimique [14].

**Tableau I-2 : Types de colorants et leur structure principale selon la classification chimique**

Type de colorants	Structures principales	Type de colorants	Structures principales
Azoïques			
Anthraquinoniques		Phtalocyanines	
Indigoïdes		Nitrés et nitrosés	
Xanthène		Triphénylméthanes	

### ❖ Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le Tableau I-3 sont représentés les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [15,16].

**Tableau I-3: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile**

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles.
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux.
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre).
Dispersé	non hydrosoluble.
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant.
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre.
De cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens; plus complexe chimiquement.

### I-1-6- Les colorants azoïques

Ce sont plus importants dans le plan d'application, ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matière colorantes, ils peuvent être utilisés dans plusieurs domaines : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique.

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque reliant deux cycles benzéniques. Ils ont une structure généralement composé d'un groupe fonctionnel azo (-N=N-).

Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir) et se rencontrent dans divers classes tinctoriales : les colorants basiques, acides, directs, réactifs, solubles dans l'eau, les azotiques dispersés et a mordant non ioniques insolubles dans l'eau [17].

La transformation des colorants azoïques peut se faire par voie chimique, enzymatique, thermique ou photochimique. Cependant, la dégradation de ces colorants peut être obtenue par réduction ou par oxydation. Les réactions d'oxydation ou de réduction des colorants azoïques peuvent être assurées par des enzymes oxydoréductases et azoréductases, ou en présence d'agents chimiques [18].

#### ❖ Colorant étudié

Plusieurs industries utilisent des colorants synthétiques pour teindre de différentes manières leurs produit, ce qui conduisent à la pollution par le rejet de ces déchets organiques. En effet, ces colorants doivent être traités pour minimiser leur impact. C'est dans ce contexte que se situe notre travail où le colorant étudié est le méthylorange (MO).

Le méthylorange est classé parmi les colorants azoïques qui sont les plus fréquemment utilisés par l'industrie textile [6], il appartient à la famille anionique ou acide, aussi appelé Hélianthine de formule chimique  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ . Le Tableau I-4 ci-après résume les caractéristiques physico-chimiques du méthylorange. Ce colorant se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un jaune orangé (voir Tableau I-4). Il est couramment utilisé en chimie comme indicateur coloré pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune orangé).

**Tableau I-4:** caractéristiques physico-chimiques du méthylorange et sa structure chimique

Nom commercial	Méthylorange	Aspect et structure chimique
Nom chimique	Orange de Méthyle	
Famille	Colorants azoïques	
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	
Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> ) à 19,85 °C	5,20	
Point de fusion	> 300°C	
pH	-	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	327,33	
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	1,28	$(CH_3)_2N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$

### • Toxicité du méthyle orange

Le chauffage jusqu'à décomposition, l'orange de méthyle dégage des vapeurs toxiques d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre, de monoxyde et dioxyde de carbone. Le méthylorange est considéré comme une substance toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme et peut provoquer une allergie cutanée [19].

### I-1-7- Propriétés physico-chimiques

Le Tableau I-5 ci-dessous résume les principales caractéristiques physico-chimiques de quelques colorants azoïques [20-23].

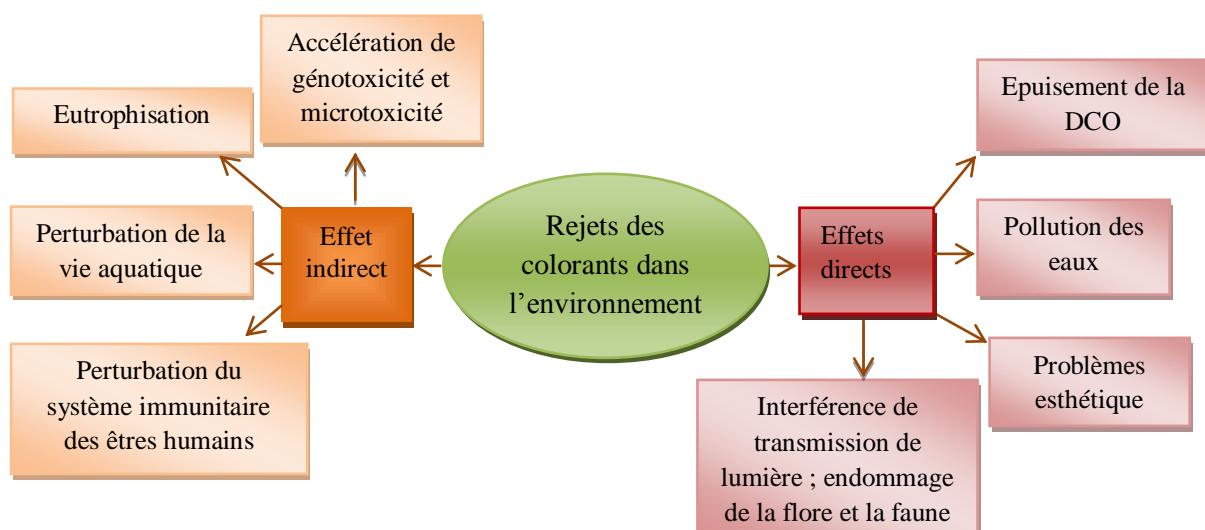
**Tableau I-5 :** Propriétés physico-chimiques de quelques colorants azoïques

Nom	Orange Direct 61	Acide Orange 7	Rouge 2G
Formule brute	$C_{12}H_{10}N_3NaSO_3$	$C_{16}H_{11}N_2NaSO_4$	$C_{18}H_{13}N_3Na_2O_8S_2$
Appellation chimique	Sel 3-(4-aminophenylazo)-benzensulfonique de sodium	-	Sel de disodiquedel'acide acétamido-8-hydroxy-phénylazo-2-naphtalène-disulfonique-3,6
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	299,29	350,33	509,43
Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> )	60	-	soluble dans l'eau
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	420	485	520
Structure			

### I-1-8- Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement et sur l'être humain [24].

➤ **Sur l'environnement:** la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celles de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [24,25]. Les effets des rejets des colorants dans l'environnement sont schématisés sur la Figure I-1.



**Figure I-1 :** Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement [18,26]

➤ **Les impacts dangereux sur la santé:** sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- Etre mutagènes ;
- Etre génotoxiques ;
- Entraîner des cancers de la thyroïde ;
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
- Contenir des substances cancérogènes ;
- Avoir des actions sur le système nerveux central ;
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes ;
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

### I-1-9- Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérogène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [20,27,28].

Les colorants azoïques présentent des effets cancérogènes pour l'homme et l'animal, ces effets sont exprimés par les dérivés amines de ces composés. Des groupes méthyle, nitro et halogènes sont présents sur le noyau aromatiques des azoïques et de leurs dérivés ce qui fait accroître leurs toxicités. Selon l'EPA [29], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de  $3,1\mu\text{g.L}^{-1}$  en colorant azoïque dans l'eau potable [30].

### I-1-10-La législation

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le Tableau I-6 précise les limites réglementaires de ces rejets [31]. Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur [32].

**Tableau I-6 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [33]**

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
<b>Température</b>	°C	30	35
<b>pH</b>	-	6,5 – 8,5	6 – 9
<b>DBO<sub>5</sub></b>	mg/L	150	200
<b>DCO</b>	-	250	300
<b>Matière décantable</b>	-	0,4	0,5
<b>Matière non dissoute</b>	-	30	40
<b>Oxydabilité</b>	-	100	120
<b>Permanganate</b>	-	20	25

## I-2- Traitement des colorants

### I-2-1- Généralité sur les méthodes de traitement

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par des étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution par l'intermédiaire de prétraitement (dégrillage, dessablage, déshuillage, etc.) et/ou de traitement physique ou physico-chimique assurant une séparation solide-liquide. D'après Barclay et Buckley [34], les techniques de dépollution intervenant le plus courant en deuxième étape dans les industries, se divisent en trois catégories (physique, chimique, biologique) [35].

#### ➤ Méthodes physiques

Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination des polluants réfractaires aux traitements biologiques sont des méthodes physiques de transfert de masse : en général, la floculation et l'adsorption sur charbon actif. Mais, d'une part, ces méthodes déplacent simplement la pollution dans les grandes quantités de boues ainsi créées et d'autre part, elles ne sont pas suffisamment actives pour résoudre les problèmes liés à la coloration. La coagulation et la floculation sont, par ailleurs, inefficaces en ce qui concerne les colorants basiques, et la récupération des colorants de cuve par adsorption sur charbon actif est médiocre [17].

#### ➤ Méthodes chimiques

Ce sont des méthodes basées sur l'oxydation des colorants par des agents chimiques qui sont généralement des systèmes générateurs de radicaux libres, en particulier du radical hydroxyle. Malgré leur rapidité, les méthodes chimiques se sont avérées peu efficaces compte tenu des normes exigées sur les rejets. Ces méthodes ne sont pas universelles pour tous les colorants, elles sont très coûteuses et chargent les rejets finaux en nombreux sous-produits chimiques de réaction [17].

#### ➤ Méthodes biologiques

Les traitements biologiques ont l'avantage d'être moins coûteux, moins polluants et plus efficaces car plus spécifiques [17]. L'avancée technologique a permis la conception des systèmes de traitement biologique perfectionnés en se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux. Ces procédés biologiques se font selon deux modes : traitements en aérobiose (en

présence de l'oxygène) et traitement en anaérobiose (les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène) [35].

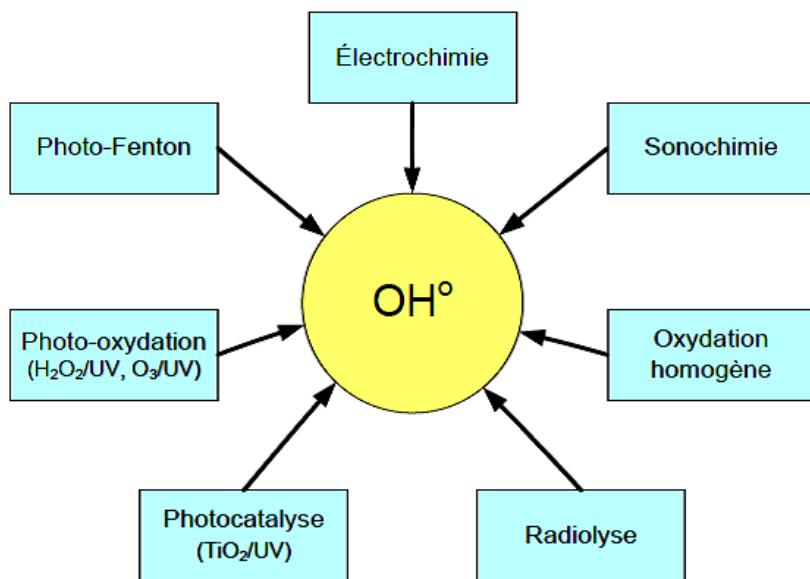
### I-2-2- Procédés d'oxydation avancée (POA)

Actuellement, ces procédés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales. La plupart d'entre eux nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents [14]. Ces méthodes de traitement sont des procédés destructifs qui ont pour but la minéralisation totale des polluants en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et composés inorganiques [36].

Le principe de base de ce type de procédés est représenté par un mécanisme radicalaire où l'entité radicalaire centrale est le radical hydroxyle  $\text{OH}^\cdot$  ; cette dernière est l'espèce oxydante la plus réactive, après le fluorure, en milieu aqueux et peut réagir sur les molécules organiques soit par substitution d'un atome d'hydrogène, soit par addition sur une double liaison éthylénique, soit encore, par transfert d'électron. Ces radicaux hydroxyles peuvent être générés dans le milieu lors de la photolyse dans l'ultraviolet ( $\lambda < 300$  nm) du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone ou de certains oxydes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), ainsi que lors de la combinaison d'entités chimiques comme  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  [36]. Ces procédés sont schématisés sur la Figure I-2 ci-dessous.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont alors répartis sur quatre catégories [36].

- POA basés sur la photolyse (UV, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ;
- POA basés sur l'ozonation ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) ;
- POA basés sur la réaction de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , électro-Fenton) ;
- AOP basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (ex :  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) : photocatalyse.



**Figure I-2 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [37,38]**

### I-2-3- Procédé d'oxydation électrochimique

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte [39].

- **Oxydation directe**

Dans le cas d'une oxydation directe, les composés organiques réagissent directement à la surface de l'électrode. C'est le procédé électrochimique classique pour la dégradation des polluants organiques. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles OH• par oxydation de l'eau selon la réaction (I-1) [11] :



- **Oxydation indirecte**

De nombreuses méthodes indirectes d'électro-oxydation favorisant la génération in situ d'agents oxydants tels que le d'hydrogène ou les radicaux hydroxyles ont été développées durant ces dernières années pour le traitement des eaux fortement chargées en matière organique. Le procédé électro-Fenton qui se distingue des autres procédés d'oxydation avancée (POA) par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles OH<sup>·</sup> en milieu homogène est considéré comme une oxydation indirecte. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène selon la réaction (I-2). Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction et il n'est pas observé de précipité d'hydroxyde ferrique à cause de sa faible concentration et du pH du milieu [5, 11,20].



Au niveau de la cathode, les ions ferreux sont électrogénérés par réduction des ions ferriques initialement introduite à la solution à traiter en quantité catalytique.

- Le dioxygène dissous et réduit en ion superoxyde :



- L'ion superoxyde réagit rapidement avec les ions H<sup>+</sup> en milieu acide pour générer les radicaux hydroxydes :



- Les radicaux hydroxydes sont instables et conduisent à la formation du peroxyde d'hydrogène :



Au niveau de l'anode, qui est une feuille de platine (électro-fenton classique), se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire qui sera utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Ce processus est entièrement contrôlé par l'électrochimie [5,11,20,38].



# *Chapitre II*

## Chapitre II

### Etude bibliographique sur le dioxyde de manganèse

#### II-1- Généralités sur le manganèse et les oxydes de manganèse

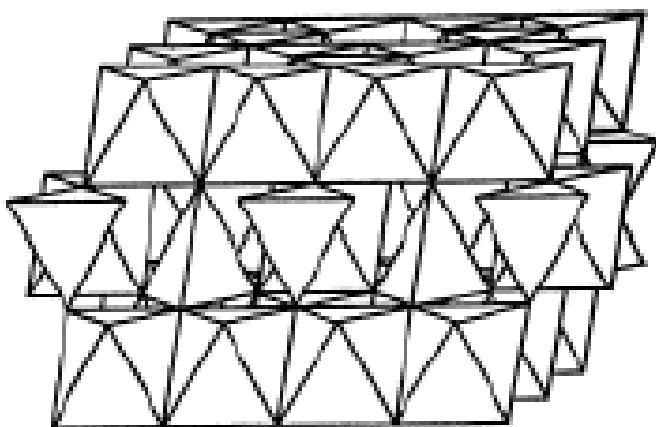
Le manganèse (Mn) est un élément chimique réactif, de numéro atomique 25 et d'une masse atomique de 54,938 g/mol, le manganèse est le 12<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une teneur d'environ 0,1 %. De structure électronique externe  $3d^54s^2$ , il possède différents états de valence variant de 0 à +7 [40,41].

Les oxydes de manganèse sont assez nombreux, les plus connus sont au nombre de quatre et suivent les divers états de valence du manganèse caractérisés par des états électroniques stables :  $Mn^0$  : [Ar] $3d^54s^2$ ,  $Mn^{2+}$  : [Ar] $3d^5$ ,  $Mn^{3+}$  : [Ar] $3d^4$  et  $Mn^{4+}$  : [Ar] $3d^3$ . Il existe des oxydes de manganèse de composition simple contenant exclusivement de l'oxygène et du manganèse, et d'autres peuvent contenir différents cations étrangers (Ba, Ca, Co, K, Pb, Na, Mg, Zn, Al, Li) ainsi que des molécules d'eau [42].

#### II-2- Structures des oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse ont une structure cristalline avec une charge globale négative compensée par des cations insérés dans cette structure ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ ). La plupart des oxydes de manganèse ont pour motif de base l'octaèdre  $MnO_6$ . Ces octaèdres peuvent être assemblés par leurs sommets et/ou par leurs côtés conduisant à une grande variété d'arrangements structurels qui peuvent être classés en trois grands groupes: les structures compactes, les tectomanganates et les phyllo manganates [41,43]. Les structures compactes Cinq oxydes de manganèse à structure compacte sont répertoriés dans la littérature : la manganosite  $MnO$  ( $Mn^{2+}$ ), la hausmannite  $Mn_3O_4$  ( $Mn^{2+}$ -  $Mn^{3+}$ ), la groutite  $\alpha$ - $MnOOH$  ( $Mn^{3+}$ ), la manganite  $\gamma$ - $MnOOH$  ( $Mn^{3+}$ ), et la bixbyite  $Mn_2O_3$  ( $Mn^{3+}$ ).

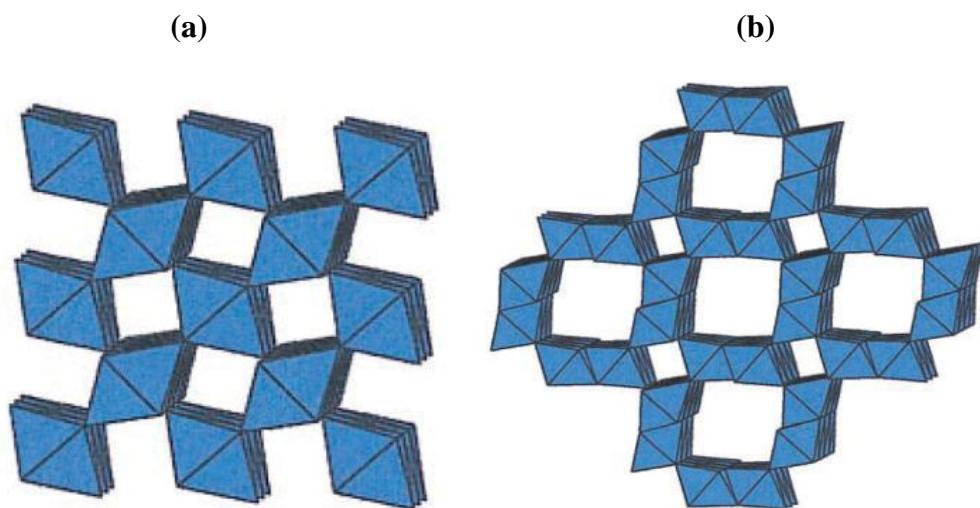
L'hausmannite, identifiée comme le cinquième oxyde de manganèse le plus abondant dans les sols, a une structure compacte de type spinelle (Figure II-1) dans laquelle  $Mn^{2+}$  est localisé dans les sites tétraédriques et  $Mn^{3+}$  dans les sites octaédriques. Il est typiquement retrouvé dans des dépôts hydrothermaux et métamorphiques [43,44]:



**Figure II-1 :** Structure cristalline de l'hausmannite [43,45]

### II-2-1- Les tectomanganates

Les tectomanganates aussi appelés les structures « tunnel » sont constituées par des chaînes simples, doubles ou triples d'octaèdres  $MnO_6$  assemblées par les sommets ; les chaînes sont liées les unes aux autres par leurs côtés de manière à former des tunnels de section carrée ou rectangulaire [44]. Les tectomanganates à chaîne simple comme la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et à chaînes doubles ou triples (todorokite  $(Ca,Na,K)(Mn,Mg^{2+})_6O_{12},xH_2O$  ou hollandite  $\alpha\text{-MnO}_2$ ) qui diffèrent par leur diamètre, leur surface, leur hydratation et leur capacité à l'échange cationique (Figure II-2) [43].



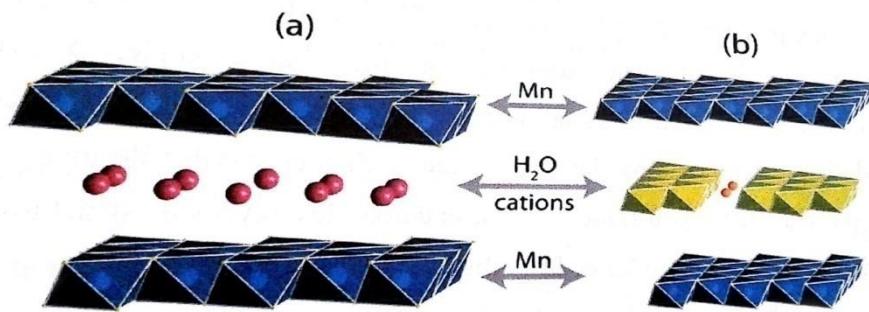
**Figure II-2 :** Représentation des structures cristallines de (a) la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) et (b) la hollandite ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) [44,46]

## II-2-2- Les phyllo-manganates (structures lamellaires)

Les phyllo-manganates sont des oxydes mixtes également nommés  $\delta\text{-MnO}_2$  et sont constitués d'une alternance de couches d'octaèdres  $[\text{MnO}_6]$  bien structurées et de couches de nature variable selon le minéral mais plutôt désordonnées (Figure II-3). Les différences de formule chimique proviennent de la nature du cation intercouche, du nombre de molécules d'eau, du taux de lacunes de Mn intracouche et de la valence du Mn. La distance intercouche est comprise entre 7Å et 10Å [42].

Le groupe birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) représente la majeure partie des phyllo-manganates et apparaît dans une large variété d'environnement géologique [42]. La birnessite est composée de feuillets de manganèse non stoechiométrique (dû à la substitution de  $\text{Mn}^{4+}$  par  $\text{Mn}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$ ) formés d'une couche d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  [41]. Ces dernières alternent avec des couches désordonnées contenant des cations de type Ca, K, Na, Mg, Co, etc. et des molécules d'eau. Les paramètres de maille dépendent du type de cation présent dans les couches désordonnées [42].

La birnessite se trouve aussi en structure nommée « sandwich » qui comprend des oxydes composés d'une alternance régulière de feuillets de  $\text{MnO}_2$  et de feuillets de  $\text{M(O, OH)}_2$  avec  $\text{M} = \text{Li, Al, Ni, Mg, Co, Zn, etc.}$  formant des îlots de composition variable [41]. Les deux familles des phyllo-manganates sont représentées sur la Figure II-3.



**Figure II-3 :** Représentation des deux familles d'oxydes de phyllo-manganates : les lamellaires  $\text{MnO}_2$  (a) et les structures sandwich (b) [41]

## II-3- Dioxyde de manganèse

### II-3-1- Définition

Ce corps chimique composé de Mn (IV) noir, insoluble en pratique dans l'eau, existe au moins sous cinq variétés. Cet oxyde, qui constitue un des principaux minéraux de manganèse, existe à l'état naturel sous la forme du minéral pyrolusite, noir à gris sombre (Figure II-4). Il se

présente généralement au laboratoire sous la forme d'une poudre de couleur noire à brune. Le dioxyde de manganèse se détruit très facilement par la chaleur, ainsi par chauffage en vase clos à 500 °C puis à 890 °C il dégage encore plus de gaz dioxygène. C'est également cet oxyde qui est présent dans les nodules métalliques des fonds des océans même si ces dernières sont principalement de véritables enroulements de couches d'hydroxydes de fer et manganèse. Sa densité est  $d = 4,83$ , sa masse moléculaire  $M = 86,9 \text{ g.mol}^{-1}$  [47].



**Figure II-4 : Pyrolusite [47]**

### II-3-2- Propriétés du dioxyde de manganèse

#### ➤ Propriétés physiques

Les dioxydes de manganèse sont des semi-conducteurs. Les valeurs de conductivité spécifique sont comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^3 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Le dioxyde de manganèse est un semi-conducteur de type-n et il a été reporté que le band-gap de  $\gamma\text{-MnO}_2$  est de 0,7 eV [41]. L'augmentation de la température fait croître la conductivité électrique selon la relation suivante :

$$\sigma = A \exp(-B/T) \quad (\text{II-1})$$

Où : A : constante, B : induction magnétique (tesla),  $\sigma$  : conductivité ( $\Omega^{-1}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ), T : température (°C) [48].

Il est connu que le dioxyde de manganèse est très résistif vu que sa conductivité électronique est faible, et sa forte densité limite généralement la conductivité ionique au sein des matériaux. L'existence de trois électrons célibataires sur la sous-couche 3d de l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  fait que les oxydes de manganèse sont des éléments paramagnétiques. Les différents types de  $\text{MnO}_2$  sont identifiés grâce à une étude des propriétés magnétiques des oxydes de manganèse. Un classement par ordre décroissant de la susceptibilité paramagnétique est donné dans l'ordre suivant [41,49] :  $\delta\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2 > \alpha\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$

### ➤ Propriétés chimiques

Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique, il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore. Chauffé lentement en présence d'air il se décompose vers 535 °C avec dégagement d'oxygène et formation de sesquioxide de manganèse ( $Mn_2O_3$ ).

Le dioxyde de manganèse est très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant, il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures, etc. Il joue également un rôle d'oxydant vis-à-vis de certains acides. Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide permonosulfurique peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse [50].

### ➤ Propriétés électrochimiques

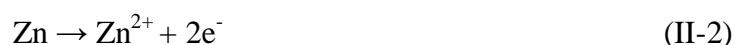
Le dioxyde de manganèse fonctionne en tant qu'une cathode dans les piles salines où l'électrolyte est une solution de chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ) ou bien chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ), ou dans les piles alcalines où l'électrolyte utilisé est le  $NaOH$  ou le  $KOH$  [51].

La représentation électrochimique d'une pile est la suivante :



Les réactions aux bornes de la pile peuvent être exprimées comme suit :

- A L'anode :



- A la cathode :



- La réaction globale :



En présence de carbone qui augmente la conductivité électrique, le dioxyde de manganèse se présente comme un matériau ayant des bonnes propriétés électrochimiques et une capacité spécifique théorique élevée. Il est considéré étant plus oxydants que  $H_3O^+$ , pour cela il évite la formation de  $H_2$  qui favorise une couche isolante qui arrêterait la pile [51].

### ➤ Propriétés d'échange d'ion

De nombreux chercheurs ont confirmé que les potentiels d'électrodes de  $\text{MnO}_2$  sont reliés à leurs propriétés d'échange d'ion. D'après le modèle proposé par Kozawa [52], les surfaces des particules de  $\text{MnO}_2$  peuvent être hydroxylées par hydratation des sites en surface. La présence de groupe hydroxyle sur la surface des particules de  $\text{MnO}_2$  favorise la réaction d'échange d'ion, un cation est alors adsorbé et un ion hydrogène est libéré. Un équilibre de réaction d'échange d'ion s'établit entre les groupements  $-\text{OH}$  et les ions en solution. Ce mécanisme d'échange proposé ne considère que l'échange superficiel. La quantité des groupements  $-\text{OH}$  de surface pourrait influencer les propriétés semi-conductrices des électrodes de  $\text{MnO}_2$  et donc leurs performances électrochimiques. Plus la surface spécifique des particules  $\text{MnO}_2$  sont élevée, plus des groupements  $-\text{OH}$  peuvent être introduits. C'est peut être une des raisons pour lesquelles les performances de décharge de  $\text{MnO}_2$  de taille nanométrique sont améliorées par rapport à celle de  $\text{MnO}_2$  de taille normale avec les mêmes formes cristallines [41].

### ➤ Propriétés d'adsorption

Le dioxyde de manganèse possède une grande capacité d'adsorption des ions métalliques et attire ainsi l'intérêt scientifique. Cette caractéristique est très importante parce qu'elle est fortement présente dans la nature. La birnessite possède une grande capacité d'adsorption des métaux lourds tel que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CO}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc. par rapport à d'autres dioxyde de manganèse en raison de la présence de lacunes et de cations hétérovalents de  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  dans sa structure, et de sa nature microporeuse et/ou d'une irrégularité de l'empilement de ces feuillets.

Le dioxyde de manganèse peut également agir comme adsorbant et oxydant pour de nombreuses espèces organiques naturelles ou synthétiques. L'adsorption des espèces organiques est l'étape initiale conduisant à la réduction des oxydes de manganèse en ions manganeux. La formation de composés organiques carbonylés de faible poids moléculaire tels que l'acide pyruvique ( $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ ), et l'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ), etc. accompagne souvent cette opération de transfert d'électrons. L'oxydation des matières organiques par  $\text{MnO}_2$  est un facteur très important dans les processus de dégradation des composés organiques [41].

### ➤ Propriétés catalytique

Le dioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation, notamment les polluants organiques contenus dans les sols et dans l'environnement aquatique.  $MnO_2$  est aussi utilisé pour la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, la production de chlore par décomposition de l'acide chlorhydrique et comme matériau de filtration catalytique pour l'élimination du fer et du manganèse dans le traitement de l'eau potable. Ce matériau catalytique joue à la fois le rôle d'adsorbant et d'échangeur d'électron. Les ions manganeux, présents dans les eaux souterraines, sont oxydés en oxyde de manganèse retenus dans le filtre. Compte tenu du pouvoir oxydant des oxydes de manganèse, les ions iodures peuvent être oxydés en iodé actif. En effet, les oxydes de manganèse ont un rôle de catalyseur en polarisant la molécule d'iodé ce qui augmente la réactivité de la molécule vis-à-vis des composés organiques. Ces opérations d'oxydation sont aussi possibles avec les matières organiques naturelles [41].

### II-3-3- Procédés de synthèse de $MnO_2$

#### ➤ Synthèse chimique

Différentes réactions chimiques ont été utilisées par un très grand nombre d'auteurs pour synthétiser des oxydes de manganèse, les procédés les plus adoptés sont [53].

- L'oxydation des sels manganeux réalisée généralement en milieu acide avec divers agents oxydants des chlorates, des borates, des sulfates (un procédé de synthèse chimique est basé sur la décomposition thermique du carbonate de manganèse  $MnCO_3$ . La réaction est réalisée à l'air à des températures voisines de 300°C).
- L'oxydation de l'hydroxyde de manganèse  $Mn(OH)_2$  dans l'air en l'absence de  $Cl_2$  ou l'oxygène gazeux en utilisant un bullage du gaz oxydant à travers l'hydroxyde en suspension aqueuse.
- La réduction des permanganates à l'aide d'agents réducteurs comme les sels manganeux, le peroxyde d'hydrogène et le HCl. Le  $MnO_2$  actif peut aussi être synthétisé par réduction de manganates de potassium avec le tétrahydroborates de sodium ( $NaBH_4$ ) en milieu alcalin.

Ces méthodes de synthèse conduisent à des dioxydes de manganèse légèrement différent selon leurs caractéristiques structurales et physico-chimiques ce qui rend leur classification très ardue [53,54].

### ➤ Procédé sol-gel

C'est une technique de synthèse qui se réalise en plusieurs étapes : La première étape consiste à l'élaboration d'un gel marron à partir d'une bonne agitation de la solution de permanganate de potassium ou sodium avec du glucose, ensuite ces gels sont séchés, calcinés à 400°C pour avoir une cendre de MnO<sub>2</sub> [55].

### ➤ Synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale utilisée pour la synthèse du MnO<sub>2</sub> nanostructuré consiste à l'ajout de MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O et des oxydants (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans d'eau distillée. Par la suite, ces solutions sont portées à 90 °C pendant 24 heures. Après filtration et rinçage abondant avec l'eau distillée, les poudres obtenues sont séchées à 60 °C pendant 24 heures [56].

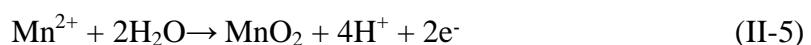
### ➤ Synthèse électrochimique

L'électrochimie est une méthode adaptée pour former des films minces adhérents, bien cristallisés et très homogènes sur de grandes surfaces, avec un contrôle précis de la quantité et/ou de l'épaisseur de la couche, [57]. Les conditions expérimentales sont en général très douces car l'électrodépôt peut être fait dans des solutions aqueuses à température ambiante sur de courtes durées. De nombreux composés peuvent être synthétisés selon ce procédé comme les semi-conducteurs [43].

Le MnO<sub>2</sub> synthétisé par voie électrochimique par voltampérométrie cyclique ou par chronopotentiométrie peut être obtenu par oxydation anodique des sels de manganèse (MnSO<sub>4</sub>) dans un milieu acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Le produit obtenu par cette synthèse est de la forme γ-MnO<sub>2</sub> qui se dépose comme des couches denses sur l'électrode de travail (substrat en platine, titane, carbone vitreux, etc.) et qui possède une haute activité chimique et électrochimique [5,38,41,48,58].

Ainsi, la synthèse électrochimique est considérée comme l'une des techniques les plus performantes pour la fabrication de γ-MnO<sub>2</sub>-et ε-MnO<sub>2</sub> utilisé comme matériau actif dans l'industrie des piles [41,48].

La réaction globale de dépôt du MnO<sub>2</sub> par voie électrochimique est donnée par la réaction suivante [41,59] :



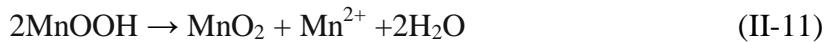
D'après Paul et Cartwright [60], cette réaction se fait par un mécanisme Electrochimique-Chimique-Electrochimique (ECE) ; deux réactions électrochimiques séparées par une réaction chimique développé comme suit [41,59] :



La réaction de la réduction du dépôt de  $\text{MnO}_2$  dans l'électrolyte est représentée ci-dessous [41,61] :



D'après la littérature, dans un milieu plus acide, le  $\text{MnOOH}$  devient instable et une réaction de dismutation peut se produire [62] :



La réaction globale de réduction est donnée par :



Notre étude consiste à synthétiser le dioxyde de manganèse par voie électrochimique sur une électrode de titane en milieu acide à température ambiante en vue d'application dans le domaine de la dépollution des effluents organiques notamment les colorants textiles. L'étude des procédés électrochimiques de synthèse et de dépollution, les méthodes de caractérisation utilisées ainsi que les résultats obtenus sont développés dans les deux derniers chapitres.

#### II-3-4- Domaine d'application du dioxyde de manganèse

Les utilisations du manganèse sous forme d'oxyde sont variées et correspondent à divers secteurs d'activités industrielles. On peut citer : la purification des verres, les fibres isolantes, la céramique, la pyrotechnie et l'agriculture. D'un emploi assez courant, l'oxyde de manganèse est utilisé pour teinter les glaçures et les vitraux, il s'agit cependant de la seule utilisation qui se rapporte aux propriétés colorantes de l'oxyde de manganèse [38,42].

En raison de ses propriétés diverses et étant non coûteux et non toxique, le dioxyde de manganèse est largement utilisé dans systèmes de stockage de l'énergie comme matériaux d'électrode dans les piles sèches comme les piles alcalines et les piles Zn-Cd. Il est aussi utilisé comme matériau d'électrode de super condensateur [41,63].

Ce matériau est aussi utilisé comme catalyseur pour la préparation du dioxygène à partir de chlorate de potassium. Il est aussi utilisé dans la production de permanganates comme  $\text{KMnO}_4$ . Il est largement utilisé comme oxydant en chimie organique, par exemple, pour l'oxydation des alcools allyliques [63]. Le  $\text{MnO}_2$  peut être utilisé pour des applications potentielles dans la dépollution [5,38], et comme capteur pH [48,58,59].

# *Chapitre III*

## Chapitre III

# Les plans d'expériences

### III-1- Définition

Les plans d'expériences consistent à sélectionner et ordonner les essais afin d'identifier, à moindres coûts, les effets des paramètres sur la réponse du produit. Il s'agit de méthodes statistiques faisant appel à des notions mathématiques simples [64].

### III-2- Intérêt et domaines d'application des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche-développement vu qu'ils s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels. On peut notamment citer :

- Industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques ;
- Industries mécaniques et automobiles ;
- Industries métallurgiques.

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé ;
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure ;
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé [65].

### III-3- Termes de base des plans d'expériences

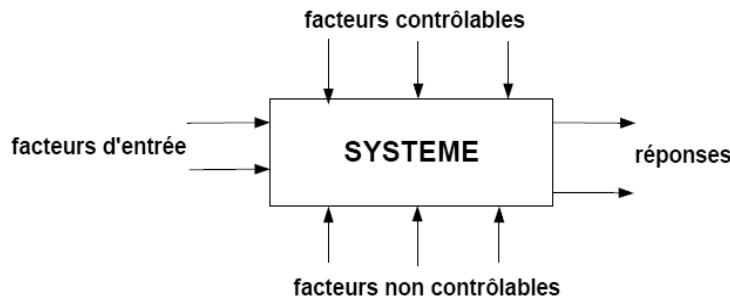
#### III-3-1- La réponse

Grandeur d'intérêt, qui est généralement notée «  $y$  », correspond à une quantification des performances du système étudié.

#### III-3-2- Les facteurs (variables réelles)

Variables qui peuvent modifier la réponse, les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences [66]. Beaucoup de processus dépendent d'un grand nombre de paramètres externes (appeler facteurs) pour lesquels on ne possède pas de modèles analytiques. Donc on parle de "boîte noire" lorsqu'il est impossible de prévoir

exactement les réponses, qui sont aléatoires [67]. Le schéma ci-contre illustre le phénomène de la boîte noire :



**Figure III-1 : Schéma d'une boîte noire [65].**

- les facteurs contrôlables : pression, température, matériau, etc.
- les facteurs non contrôlables : conditions climatiques, environnement d'utilisation, etc.
- les facteurs d'entrée : matière première, vitesse d'agitation, température, rendement, etc.
- La réponse : grandeur mesurée à chaque essai [65].

### III-3-3- Domaine d'un facteur

Ces facteurs étudiés sont notés  $Z_j$  ( $j = 1 \text{ à } k$ ,  $k$  le nombre de facteurs). Lorsque la variable naturelle  $Z_j$  prend deux niveaux dans une expérimentation, on convient de désigner par  $Z_{j\min}$  son niveau inférieur et par  $Z_{j\max}$  son niveau supérieur [11,68,69].

### III-3-4- Variables codées

Afin de ramener chacun des facteurs à sa valeur codée, il est exigé d'utiliser des variables centrées, réduites et sans dimension, appelées "variables codées", à la place des variables réelles. Pour cela, on associe à chaque variable réelle  $Z_j$  une variable codée  $x_j$ , qui prend le niveau  $(-1)$  pour le niveau  $Z_{j\min}$  et le niveau  $(+1)$  pour le niveau  $Z_{j\max}$ . Les formules de codage sont exprimées comme suit :

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

Avec :

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

$$\Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2} \quad (\text{III-3})$$

Où :

- $x_j$  : variables réduite ou codée ;
- $Z_j$  : variable réelle ;
- $Z_j^0$  : variable réelle correspondante au centre du domaine ;
- $\Delta Z_j$  : l'unité de l'intervalle de la variation ;
- $Z_{j\min}$  : valeur minimale de la variable réelle ;
- $Z_{j\max}$  : valeur maximale de la variable réelle [11,68,69].

### III-3-5- Matrice d'expériences

Pour choisir un plan, il est important d'avoir clairement défini les questions sous forme d'une matrice pour mettre en œuvre un plan d'expérimentation.

### III-4- Etapes d'une étude par les plans d'expériences

La réalisation d'un plan d'expérience se fait en suivant des démarches précises afin d'obtenir des informations pertinentes [65] :

- Détermination de la réponse et des facteurs étudiés ;
- Choix du modèle ;
- Choix des expériences à réaliser ;
- Réalisation des essais ;
- Interprétation des résultats des essais.

### III-5- Modélisation par les plans d'expériences

Pour analyser les résultats d'un plan d'expérience, il est indispensable de faire intervenir des notations mathématiques qui décrivent mieux les phénomènes étudiés en fonction de ses facteurs d'une façon à simplifier l'analyse des résultats. En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne a priori une loi d'évolution dont la formulation la plus générale est la suivante [70]:

$$y = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) + \varepsilon \quad (\text{III-4})$$

Où  $f$  est une fonction inconnue (modèle théorique) influente sur les facteurs contrôlés ( $Z_1, Z_2, \dots, Z_k$ ). Cette fonction est trop générale et il est d'usage d'en prendre un

développement limité de Taylor-Mac Laurin, c'est-à-dire une approximation. Si les dérivées peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé. L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience, s'écrit sous la forme suivante [38,69,71] :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{u=1, u \neq j}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \dots \dots \quad (\text{III-5})$$

Où  $x_j$  sont les coordonnées des facteurs  $Z_j$  exprimées en variables centrées réduites, ( $j = 1, 2, \dots, k$ ).  $\hat{y}$  est l'estimée (valeur prédite par le modèle) de  $y$  (valeur expérimentale). Chaque valeur expérimentale  $y_i$  est sujette aux erreurs aléatoires  $\varepsilon_i$  à distribution normale telle que [38,72] :

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \quad (\text{III-6})$$

Les coefficients de l'équation de régression représentent :

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

$b_j$ : Les effets linéaires ;

$b_{uj}$ : Les effets d'interactions ;

$b_{jj}$ : Les effets quadratiques.

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

$$\varphi = \sum_{j=1}^N (y_j - \hat{y}_j)^2 = \min \quad (\text{III-7})$$

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

$$\frac{\partial \varphi}{\partial b_0} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial b_1} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial b_2} = 0, \quad \dots \dots \quad (\text{III-8})$$

d'où :

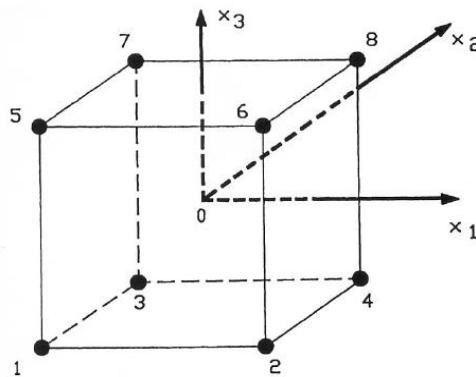
$$\sum_{j=1}^k 2[y_j - f(x_j, b_0, b_1, b_2, \dots)] \frac{\partial f(x_j)}{\partial b_0} = 0 \quad (\text{III-9})$$

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

Ce système contient autant d'équations que de coefficients inconnus  $b_0, b_1, b_2, \dots$  de l'équation de régression (équation (III-5)).

### III-5-1- Plans factoriels complets à deux niveaux ( $2^k$ )

Ce sont des plans très adaptés vu qu'ils sont plus rapides ainsi simple à exploiter. Ils sont notés  $2^k$ , alors qu'ils comportent  $k$  facteurs étudiés, le 2 signifie le nombre de niveaux par facteurs. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continus et pour les variables discrètes, pour un plan factoriel complet à 3 facteurs noté  $2^3$ , les points expérimentaux sont représentés aux sommets d'un cube comme représenté sur la Figure III-2 et la matrice des expériences, représentée sur le Tableau III-1, traduit l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables codées [11,66]:



**Figure III-2 :** Disposition des points expérimentaux d'un plan  $2^3$  [73]

**Tableau III-1 :** Matrice d'un plan d'expériences  $2^3$  et résultats expérimentaux.

N° de l'essai	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Réponse
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y
1	-1	-1	-1	y <sub>1</sub>
2	-1	-1	1	y <sub>2</sub>
3	-1	1	-1	y <sub>3</sub>
4	-1	1	1	y <sub>4</sub>
5	1	-1	-1	y <sub>5</sub>
6	1	-1	1	y <sub>6</sub>
7	1	1	-1	y <sub>7</sub>
8	1	1	1	y <sub>8</sub>

### III-5-1-1- Calcul des coefficients du modèle

Les coefficients des modèles sont calculés à partir de la matrice du modèle notée ( $X$ ), la matrice d'information est obtenue par le produit de ( $X$ ) elle-même avec sa transposée ( $X^T$ ). Il s'agit donc d'une matrice carrée, l'inverse de cette dernière donne la matrice de dispersion notée  $(X^T \cdot X)^{-1}$  [74]. Le vecteur solution  $B$  correspondant aux valeurs des coefficients  $b_j$  est déterminé par :

$$B = \underbrace{(X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y}_{b_j} \quad (\text{III-11})$$

$Y$  est le vecteur des observations.

### III-5-1-2- Analyse de la validité des résultats et construction du modèle

Nous nous plaçons maintenant après la réalisation d'un plan d'expériences dont la réponse est dispersée. Les tests statistiques présentés dans les paragraphes qui suivent permettent de vérifier que les effets et les interactions correspondent à une réalité physique [69,70,75,76].

#### III-5-1-2-1- Vérification de la signification des coefficients

##### - Cas où chaque essai est répété $m$ fois [11]

La vérification se fera en déterminant la moyenne des essais parallèles

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{III-12})$$

A partir de cette moyenne sera la détermination de la variance de sondage:

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

Avec :

$m$  : nombre de répétition pour chaque essai.

$N$  : nombre d'expériences.

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

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{III-14})$$

Pour  $f = (m - 1)$  degrés de liberté [11,66].

En effet, le nombre de degrés de liberté est important car il intervient dans de nombreuses formules de statistique [66].

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

La variance de sondage est calculée par la relation suivante :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad i = 1, 2, \dots, n_0 \quad (\text{III-15})$$

Pour  $f = (n_0 - 1)$  degrés de liberté.

$n_0$  : nombre d'expériences au centre et  $\bar{y}_0$  la moyenne des mesures au centre avec :

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

- **Test de Student**

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. Donc, pour expliquer la valeur obtenue nous pouvons faire deux hypothèses :

- Hypothèse  $H_0$  : l'effet réel est nul ;  $H_0 = \langle b_j = 0 \rangle$ .
- Hypothèse  $H_1$  : l'effet est non nul ;  $H_1 = \langle b_j \neq 0 \rangle$ .

Pour ce faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (\text{III-17})$$

Avec :

$S_{bj}$  : écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{bj} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}} \quad (\text{III-18})$$

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

- Si  $t_j > t_\alpha(f)$ , on rejette  $H_0$  au risque accepté, donc le coefficient est significatif.
- Si  $t_j < t_\alpha(f)$ , on accepte  $H_0$  au risque accepté, donc le coefficient n'est pas significatif.

### III-5-1-2-2- Validation du modèle

#### ➤ Recherche de biais du modèle [11]

La validation du modèle doit décrire la variation de la réponse en fonction des facteurs. La première étape de validation s'effectuera par la recherche de biais du modèle en utilisant le premier test de Fisher Snedecor, qui consiste à comparer la variance résiduelle  $S_{\text{rés}}^2$  à  $(N - l)$  degré de liberté ( $l$  étant le nombre de coefficients significatifs) (voir équation (III-19)) à celle de reproductibilité  $S_{\text{rep}}^2$ .

$$S_{\text{rés}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l} \quad (\text{III-19})$$

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

#### ➤ Test de signification de la régression [11]

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons passer à la deuxième étape qui comporte le test de signification de la régression. La part des variations de  $y$  expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires. Pour répondre à cette question, il suffit d'appliquer le deuxième test de Fisher :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - l)} \quad (\text{III-20})$$

Avec :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{III-21})$$

Si  $F$  est supérieur à la valeur tabulée du test de Fischer  $F_\alpha(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = l - 1$  et  $f_2 = N - l$ , dans ce cas, l'équation du modèle est validée.

### III-5-1-2-3- Coefficient de détermination (corrélation)

Noté  $R^2$ , définit comme le rapport entre la variation due à la régression et la variation totale :

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

La valeur de ce coefficient doit être corrigée pour l'erreur systématique lorsque l'échantillon est d'étendue faible. La formule de correction est :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l - 1}{N - l} \quad (\text{III-23})$$

Plus le coefficient corrigé ( $\bar{R}^2$ ) est proche de 1, plus le modèle est représentatif donc, meilleur [11].

#### III-5-1-2-4- Analyse des résidus

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

$$e_i = (y_i - \hat{y}_i) \quad (\text{III-24})$$

Le calcul de la moyenne des résidus par la relation ci-dessous permet de démontrer la relation entre les résidus et les réponses prédictes portées en abscisse ainsi des informations sur la réponse étudiée [66].

$$\text{Moy}_{\text{résidus}} = \frac{\sum e_i}{N} \quad (\text{III-25})$$

# *Chapitre IV*

## Chapitre IV

### Mise en œuvre expérimentale et méthodes d'analyse

#### IV-1- Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques les plus couramment employées pour la formation de films de d'oxydes à partir d'une solution aqueuse sont la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie ou la chronopotentiométrie. Ces méthodes où le potentiel de l'électrode est contrôlé par un appareil appelé «potentiostat» permettent de contrôler la masse et l'épaisseur déposée sur l'électrode de travail [41,63].

##### IV-1-1- Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode d'étude du comportement dynamique du système électrochimique. C'est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour obtenir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques se déroulant dans la cellule [77,78]. Le principe est basé sur la mesure du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre). Il suffit d'appliquer à l'électrode de travail un balayage de potentiel variant avec le temps afin d'obtenir une réponse du système étudié (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique et en enregistrant directement la courbe du courant en fonction du potentiel appliqué correspondante. Le potentiel de l'électrode de travail où doivent avoir lieu les réactions attendues peut être contrôlé par rapport à l'électrode de référence par un potentiostat. Cette dernière possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail [79,80].

##### IV-1-2- Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste en l'enregistrement du courant en fonction du temps en appliquant un potentiel constant suffisamment positif (ou négatif) pour oxyder (ou réduire) une entité redox [81].

La synthèse par chronoampérométrie peut être effectuée par une seule étape à un potentiel imposé ou par des étapes successives à différents potentiels et permet d'obtenir des films minces et homogènes [63,82, 83].

Cette technique a été employée pour l'oxydation des ions  $Mn^{2+}$  pour la synthèse électrochimique des films de  $MnO_2$  à température ambiante. La courbe densité de courant en fonction du temps résultant de cette oxydation donne des indications sur les mécanismes opérant à l'interface électrode/électrolyte. En effet, une décroissance rapide du courant jusqu'à sa stabilisation peut indiquer la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant (isolant) que la valeur du courant est faible. En revanche, une augmentation de la densité de courant aurait laissé penser que le film électrodéposé est conducteur. La courbe de chronoampérométrie permet également de déterminer la charge utilisée pour former le film. Cette dernière s'obtient par l'intégration de la courbe  $I = f(t)$  [41].

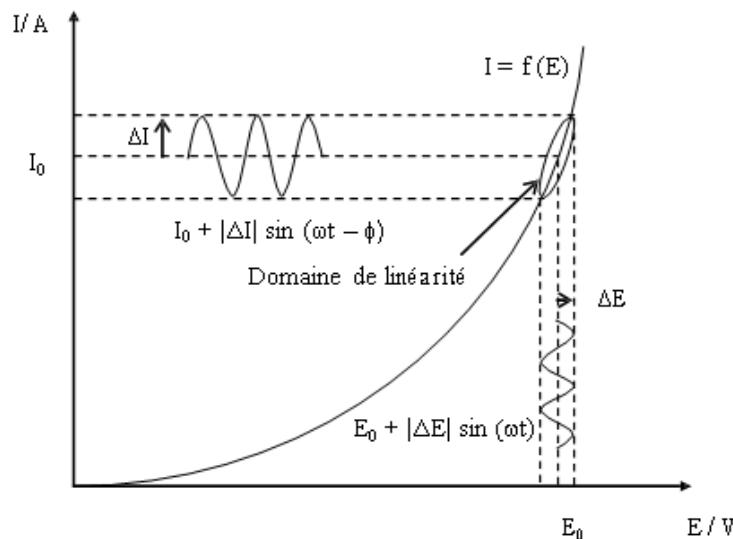
#### **IV-1-3- Chronopotentiométrie**

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique consistant à imposer un courant constant à l'électrode de travail dans le but d'observer la variation de son potentiel au cours du temps. Cette variation de potentiel est directement reliée à la variation de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode [84].

En pratique, on impose à l'aide d'un ampererostat (générateur de courant contrôlé) l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode et on mesure la différence de potentiel entre et l'électrode de référence, pour un système à trois électrodes [85].

#### **IV-1-4- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (abrégée par SIE ou EIS en anglais) est une technique de caractérisation qui permet d'étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, qui sont en général non linéaires et non stationnaires. Afin de considérer que la mesure est effectuée sur un système linéaire invariant dans le temps, il suffit d'appliquer une perturbation de très faible amplitude autour d'un point de fonctionnement supposé alors quasi stationnaire (système à l'équilibre) pendant la mesure (Figure IV-1) [86].



**Figure VI-1:** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale [41]

Le signal perturbateur appliqué  $E(t)$  s'écrit :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{IV-1})$$

La réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \Phi) \quad (\text{IV-2})$$

Avec  $\omega$ , la pulsation (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) reliée à la fréquence  $f$  (en Hz) par  $\omega = 2\pi f$  et  $\Phi$  le déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$  [41].

Lors des mesures, l'appareil effectue un balayage sur une gamme ou spectre de fréquences, d'où sa dénomination de méthode spectroscopique. Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation du système électrode/électrolyte par un circuit électrique dit circuit équivalent. Les valeurs de résistances et de capacités qui peuvent être calculées permettent de déterminer les caractéristiques électriques ou cinétiques d'un système électrochimique. Les mesures d'impédance fournissent une partie réelle ( $Z'$ ) et une autre imaginaire ( $Z''$ ); la résistance est une grandeur réelle, tandis que la capacité est une grandeur imaginaire [80].

$$Z(\omega) = \sum R + j \sum X_C = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (\text{IV-3})$$

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme  $x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin(\omega t - \Phi)$  avec une fréquence  $f$ ,

une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\Phi$ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{IV-4})$$

où, en mode potentiostatique,  $\Delta E(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$ , et  $\Delta I(\omega)$  la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$  (Figure VI-1). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad \text{ou} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{IV-5})$$

Avec  $j = \sqrt{-1}$ ,  $|Z(\omega)|$  est le module de l'impédance,  $\phi$  le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_j$  la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

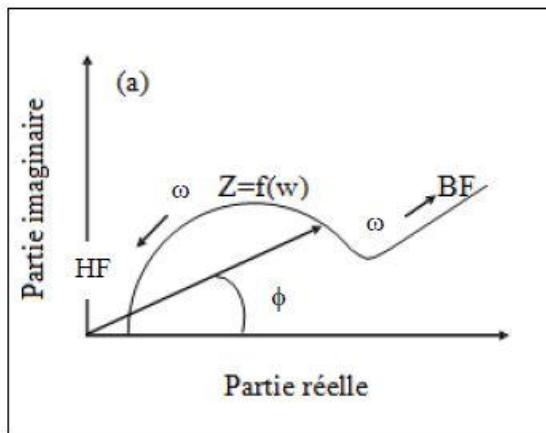
$$|Z(\omega)|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \phi = \tan^{-1} \left( \frac{Z_j}{Z_r} \right) \quad \text{ou} \quad Z_r = |Z| \cos \phi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \phi \quad (\text{IV-6})$$

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes [87] :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \Phi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad \text{ou} \quad Z_r = |Z| \cos \Phi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \Phi \quad (\text{IV-7})$$

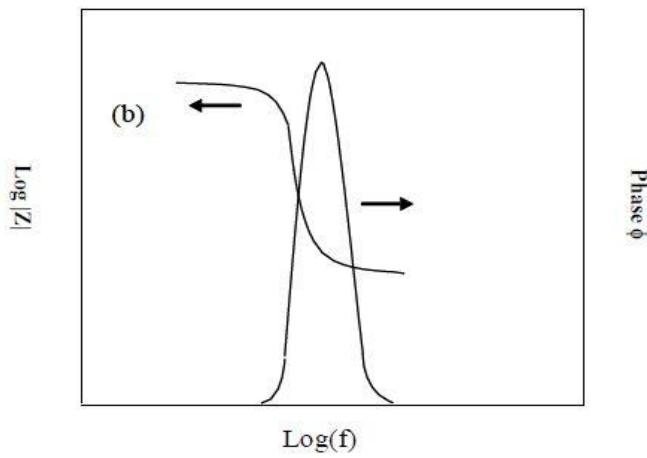
Deux représentations graphiques de la fonction de transfert  $Z(\omega)$  sont couramment utilisées:

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire  $-Z_j(\omega)$  en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert  $Z_r(\omega)$ . Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist (Figure IV-2) [88].



**Figure IV-2:** Diagramme de Nyquist [5]

- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert ( $\log|Z|$ ) ainsi que la phase  $\Phi$  en fonction du logarithme de la fréquence  $\log f$  (Figure IV-2) [5,88].



**Figure IV-3 :** Diagramme de Bode [5]

Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires; chacune d'entre elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites» du diagramme mais masque les résultats hauts fréquence alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques [5,87]. L'interprétation des diagrammes de Nyquist peuvent se faire comme suit :

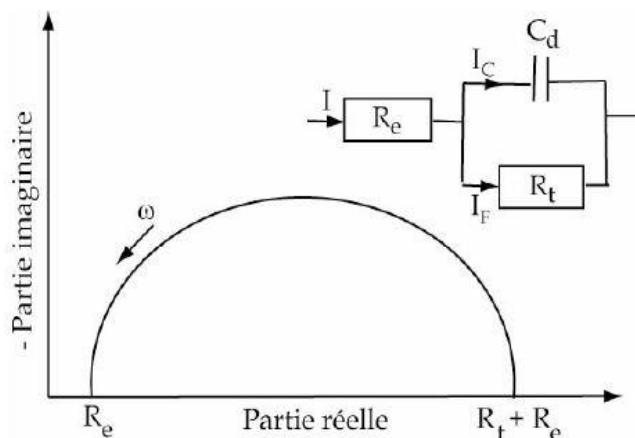
### a) Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique  $I_F$  et le courant de charge de la double couche  $I_c$  peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant  $I$  traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_c \quad (\text{IV-8})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent [88-90].

Le circuit équivalent le plus simple est celui utilisé pour représenter une interface électrochimique contrôlée par un transfert de charge pur où le transport des espèces est infiniment rapide devant la vitesse du transfert électrochimique. L'impédance globale  $Z(\omega)$  dans le plan de Nyquist, qui prend en compte la résistance d'électrolyte  $R_e$  (notée également  $R_s$ ) à la limite haute fréquence et la capacité de double couche  $C_{dc}$ , se réduit à un demi-cercle comme dans la Figure (IV-4). L'impédance faradique  $Z_F$  se réduit donc à une seule résistance, la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  (à la limite basse fréquence), pour un transfert de charge pur :  $Z_F = R_{tc}$ . La capacité de double couche peut être calculée à partir de la fréquence critique  $f_{\max}$  (correspondant à la valeur maximale de la partie imaginaire de l'impédance) et de la résistance de transfert :  $C_{dc} = 1/(2\pi f_{\max} R_{tc})$  [41].

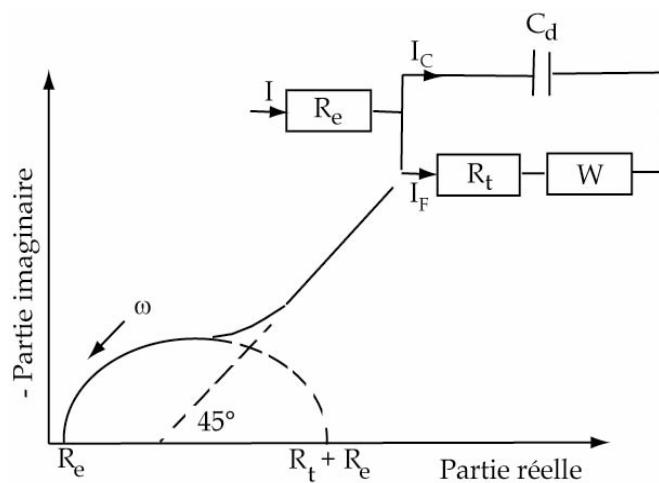


**Figure IV-4:** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [88,91]

### b) Transfert de charge avec diffusion

Dans le cas d'une cinétique de type activation-diffusion sous contrôle diffusionnel, le circuit électrique comporte la résistance de l'électrolyte  $R_e$  et la capacité de double couche  $C_{dc}$ . En revanche, la résistance de transfert de charge  $R_{tc} = Z_F$  de la Figure (IV-4) est remplacée par une impédance faradique  $Z_F$  composée d'une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et d'une impédance de diffusion  $Z_d$ . L'impédance de Warburg est un cas particulier d'impédance de diffusion. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des espèces dans la couche de diffusion, l'impédance faradique peut avoir plusieurs expressions différentes. La Figure (IV-5) présente un exemple de diagramme d'impédance présentant un système électrochimique dans lequel le processus de diffusion détermine la vitesse globale de la réaction (modèle de Randles) [5,41].

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (Figure IV-5). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche,  $C_d$ ) en parallèle avec l'impédance de diffusion,  $W$ , montée en série avec la résistance de transfert de charge,  $R_t$  [88].



**Figure IV-5 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [88,91]

## IV-2- Méthodes d'analyse

### IV-2-1- Analyse par spectroscopie UV-visible

Un spectrophotomètre est un appareil utilisé soit pour établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou bien déterminer la composition d'un échantillon. Son principe consiste à faire passer une lumière blanche à travers une solution et de mesurer l'intensité de lumière transmise en fonction de la longueur d'onde [5]. Cette technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la loi de Beer-Lambert [92] :

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C \quad (\text{IV-9})$$

$I_0$  : Intensité incidente de la lumière sur l'échantillon.

$I$  : Intensité sortante de l'échantillon.

$\varepsilon$  : absorptivité molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ) souvent appelé « coefficient d'absorption » ces valeurs expérimentales vont de 0 à  $10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$l$  : Distance traversée par la lumière (cm)

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

Le spectrophotomètre utilisé à travers notre étude est de marque EVOLUTION 201 (Figure IV-6) associé à un ordinateur pour l'enregistrement des résultats et spectres, les cuves utilisées pour les mesures sont en quartz avec un trajet optique égal à 1 cm.



**Figure IV-6 :** Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (EVOLUTION 201).

#### IV-2-2- Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une analyse non destructive, puissante et indispensable pour l'identification des structures cristallographiques des composés purs ou mélangés. Cette analyse est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde [93]. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde très petite pour avoir des diffractions par les plans réticulaires [53]. Le diffractomètre utilisé dans notre étude de marque (PANalytical), le dispositif est représenté dans la Figure IV-7 ci-dessous :



**Figure IV-7 : Diffractomètre de rayon X (X'Pert PRO PANalytical)**

#### IV-3- Cellule électrochimique

##### IV-3-1- Electrodes

Les objectifs du projet dans lequel s'inscrit ce travail sont d'une part, la synthèse électrochimique des films  $MnO_2$  et d'autre part, dégradation électrochimique des polluants organiques. Une cellule électrochimique à trois électrodes est utilisée afin de réaliser cette étude.

- **Electrode de travail (ET) :** c'est une plaque en titane de surface  $4,5\text{ cm}^2$ , son rôle est d'effectuer les transformations chimiques nécessaires à la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse par des réactions d'oxydoréduction.
- **Electrode de référence calomel (Ref) :** celle utilisée pour cette étude est au sulfate mercureux saturée en sulfate de potassium (ESS), le potentiel de cette électrode est fixé à 0,655V/ENH.

- **Contre électrode (CE) :** une plaque de platine (Pt) qui assure le passage du courant électrique dans la cellule.

#### IV-3-2- Montage et dispositif électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé à travers cette étude est composé de trois unités ; Cellule électrochimique composée de trois électrodes reliés à un (potentiostats/galvanostat) de marque Autolab (PGSTAT 302N) représentés dans la figure suivante :



**Figure IV-8 :** Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques (a) et son schéma (b).

#### IV-3-3- Produits et réactifs chimiques utilisés

- ❖ MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (Chim-Oza) de masse molaire égale à 169,01 g.mol<sup>-1</sup> avec un degré de pureté de 98 %.
- ❖ Acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Aldrich) de masse molaire égale à 98,08 g.mol<sup>-1</sup> et de degré de pureté égale à 96 % ainsi de densité égale 1,82.
- ❖ NaOH (Sigma-Aldrich) ; une solution de préparée, de masse molaire 40 g.mol<sup>-1</sup> et 98% de degré de pureté.
- ❖ Méthylorange de marque (Riedel-de Haën), masse molaire : 327,33 g.mol<sup>-1</sup> et degré de pureté 100%.

#### IV-4- Modes opératoires

##### ✓ Synthèse du film MnO<sub>2</sub>

La première étape l'étude concerne la synthèse du film MnO<sub>2</sub> par oxydation électrochimique des ions Mn<sup>2+</sup> sur une électrode de titane à partir d'une solution acide de sulfate de manganèse (II) monohydraté à 0,3 M à pH = 1,8 et à T = 21 ± 1 °C [41,59].

### ✓ Dégradation du colorant

La dégradation du méthylorange est réalisée par oxydation électrochimique (voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie) sur une électrode à base de film du dioxyde de manganèse sur une plaque de titane ( $MnO_2/Ti$ ). Le pH des solutions est ajusté à l'aide d'un pH-mètre (HACH-LANGE, S.L.U). Selon les conditions expérimentales, par ajout de quelques gouttes de  $H_2SO_4$  ou  $NaOH$ . Les expériences sont effectuées à température ambiante sous agitation continue en utilisant un agitateur (VELP). Des prélèvements sont effectués durant l'expérience et analysés par spectroscopie UV-visible.

### ✓ Mesures d'impédance électrochimiques

Des mesures d'impédance en circuit ouvert ont été réalisées d'une cellule à trois électrodes avec une amplitude de perturbation 10 mV, dans la gamme de fréquence comprise entre 100 kHz et 10 mHz à raison de dix points par décade.

# *Chapitre V*

## Chapitre V

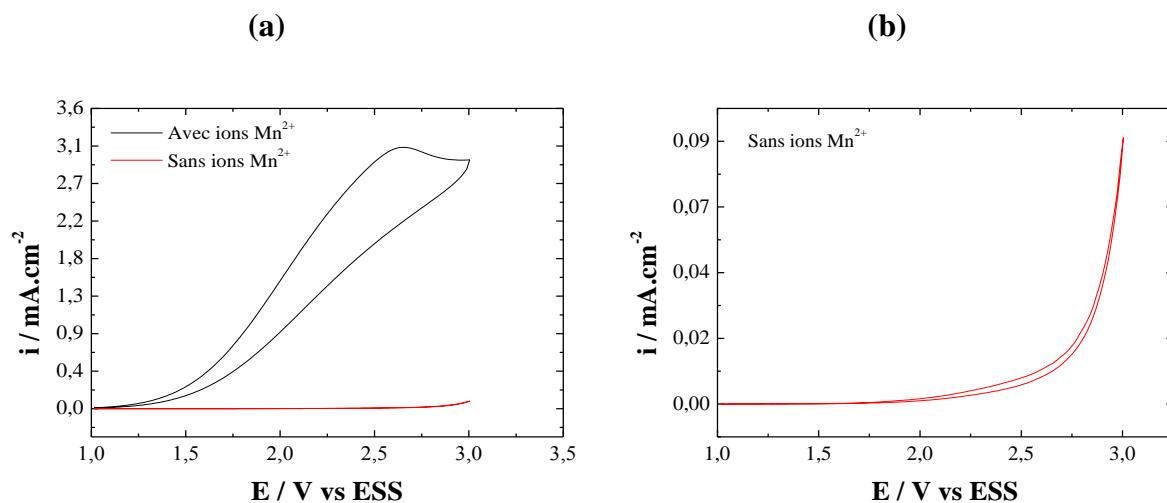
### Résultats et discussion

#### V-1- Etude cinétique de la synthèse électrochimique des films de $\text{MnO}_2$

##### V-1-1- Synthèse électrochimique des films de $\text{MnO}_2$

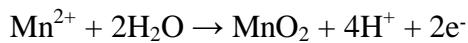
###### V-1-1-1- Etude du mécanisme de formation de $\text{MnO}_2$ sur une électrode de titane

Cette étude a été entreprise afin de synthétiser des films de  $\text{MnO}_2$  par voie électrochimique sur une électrode de titane pour procéder à la dépollution du colorant méthylorange. L'oxydation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  d'une solution de sulfate du manganèse ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) sur une électrode de titane est réalisée par voltampérométrie cyclique. La Figure V-1 présente les voltamogrammes enregistrés en absence et en présence de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

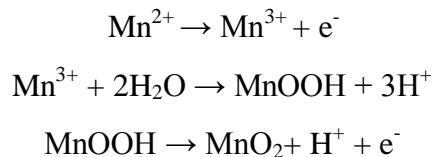


**Figure V-1 :** Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane : (a) en absence d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  et (b) en présence d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ .  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,3M), pH 1,8,  $V_b = 10 \text{ mV/s}$  et  $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En absence d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  (voir Figure V-1 (a) et son agrandissement sur la Figure V-1 (b)), aucun pic n'est formé au cours du balayage anodique. Par contre, un pic anodique est observé à environ 2,6 V/ESS en présence de ces ions dans la solution électrolytique (Figure V-1 (a)). D'après la littérature, ce pic est attribué à l'oxydation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{MnO}_2$  selon la réaction (II-5) (Chapitre II) :



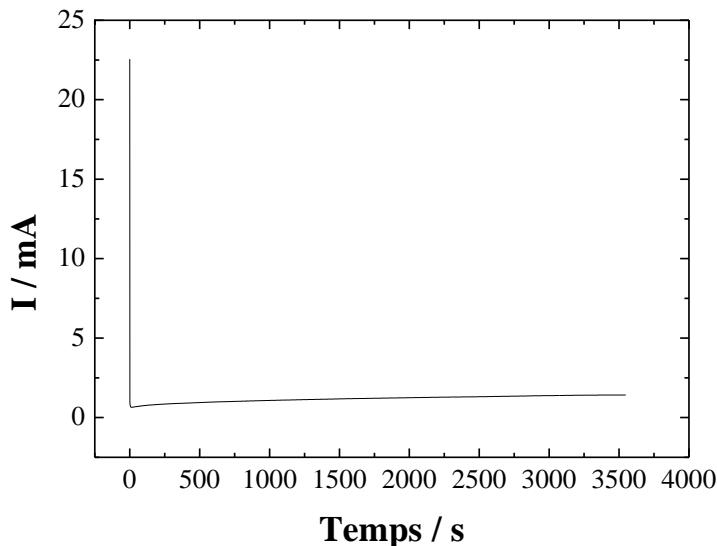
Le transfert d'électrons entre les ions de  $\text{Mn}^{2+}$  et l'électrode de titane est selon un mécanisme ECE correspondant aux réactions (II-6), (II-7) et (II-8) suivantes :



A la fin du cycle, un film noir fin et adhérant recouvre l'électrode de travail. Il est important de souligner que le processus d'oxydation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  observé sur cette figure est en accord avec ceux observés dans de précédentes études sur le même substrat [5,38,41,49,58-60,62].

### V-1-1-2- Synthèse des films de $\text{MnO}_2/\text{Ti}$

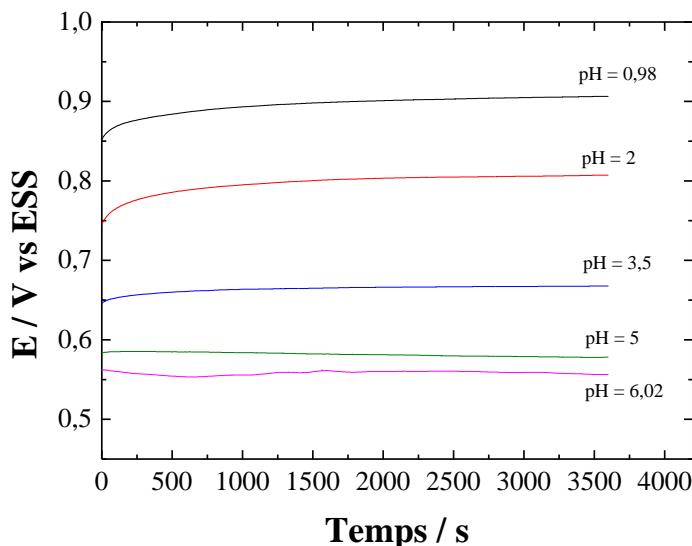
La synthèse électrochimique des films de dioxyde de manganèse a été réalisée par chronoampérométrie à potentiel imposé de 2 V/ESS durant 3600 s [5,38,41,58]. Le chronoampérogramme enregistré est illustré sur la Figure V-2. A la fin de cette électrolyse, l'électrode de travail est recouverte d'un film mince de couleur noir et très adhérant au substrat.



**Figure V-2 :** Chronoampérogramme correspondant à l'électrodepositon de  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ .  
 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,3M), pH 1,8 et  $T = 21^\circ\text{C}$

### V-1-1-3- Comportement de l'électrode $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ en milieu aqueux

L'étude du comportement électrochimique de l'électrode modifiée  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  a été effectuée par chronopotentiométrie à courant nul dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique dans la gamme de pH située entre 1 à 6. Les résultats obtenus, représentés sur la Figure V-3, indiquent que l'électrode à base de film  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  est stable dans ces milieux.



**Figure V-3:** Courbes de chronopotentiométrie à courant nul de  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  à différents pH.

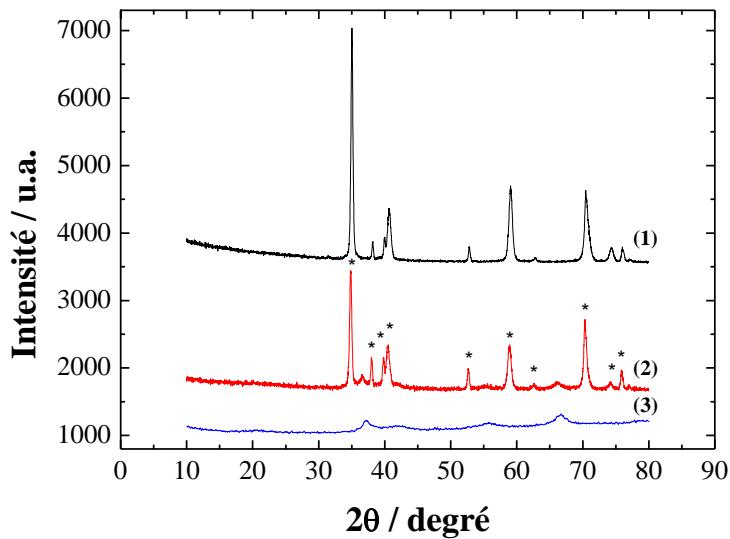
### V-1-2- Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur le substrat (titane) ainsi que sur des échantillons de dioxyde de manganèse afin de déterminer sa variété cristallographique. Les résultats sont représentés sur la Figure V-4.

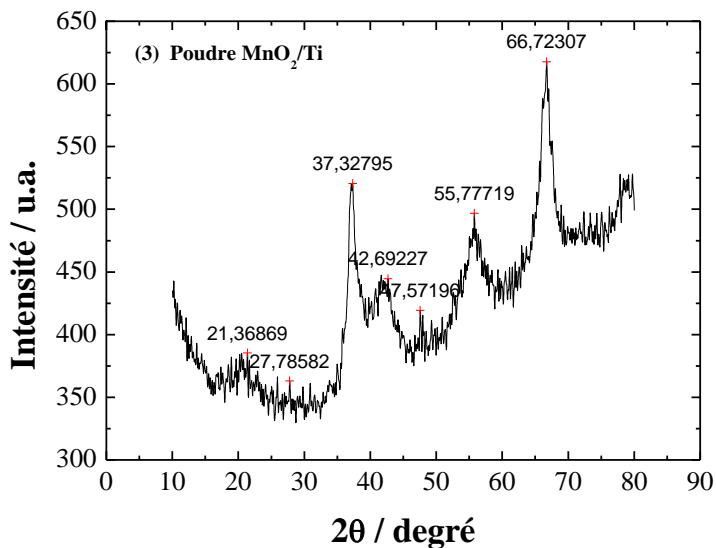
La Figure V-4 (a)-(1) présente le diffractogramme caractéristique du titane.

L'application de la DRX sur un échantillon de film  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ , illustrée sur la Figure V-4 (a)-(2), révèle des pics caractéristiques du titane représentés en étoile (\*) et des pics, moins intenses, de la poudre du dioxyde de manganèse synthétisé sur une électrode de titane par notre procédé (Figure V-4 (a)-(3)). L'agrandissement de cette dernière est représenté sur la Figure V-4 (b). D'après la position et l'intensité des pics observés, nous suggérons la présence de  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans la littérature [5,41,59,62].

(a)



(b)

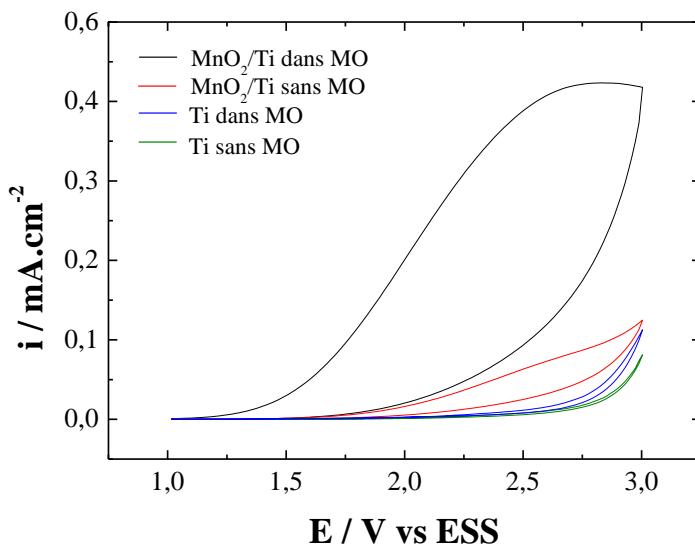


**Figure V-4 :** Diffractogrammes, (a) : titane (1), film  $MnO_2/Ti$  (2) et poudre  $MnO_2/Ti$  (3).  
 (b) Agrandissement de la Figure V-4 (a)-(3) correspondant à poudre  $MnO_2/Ti$ .

## V-2- Dégradation électrochimique du méthylorange

### V-2-1- Voltampérométrie cyclique

Les voltampérogrammes représentés sur la Figure V-5 représentent le comportement anodique du substrat Ti nu et de l'électrode modifiée à base de film mince de  $MnO_2/Ti$  en absence et en présence du colorant méthylorange (MO).



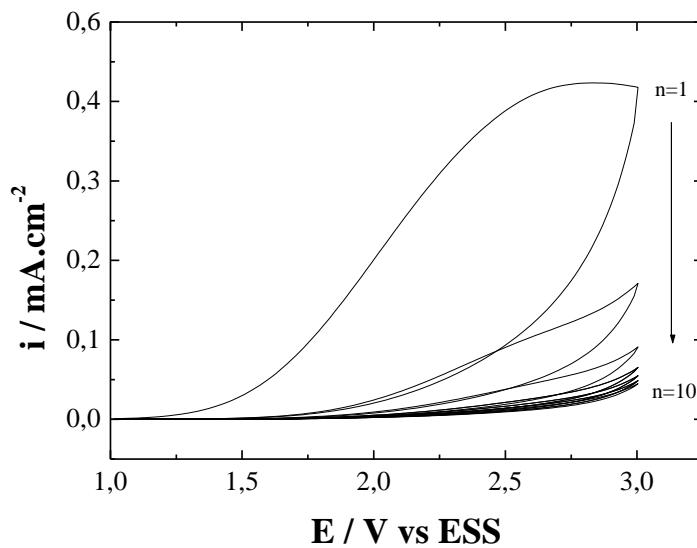
**Figure V-5 :** Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane avec et sans dépôt  $MnO_2$  en absence et en présence du MO ( $1,52 \cdot 10^{-5} M$ ) à  $pH 2$ ,  $V_b = 10 \text{ mV/s}$  et  $T = 21^\circ C$ .

D'après ces voltampérogrammes, aucun pic n'est observé en utilisant le substrat nu en absence et en présence du MO, cela signifie que le substrat utilisé n'est pas actif électrocatalytiquement. Par conséquent, il ne dégrade pas ce colorant. En revanche, une allure différente est observée en utilisant l'électrode modifiée  $MnO_2/Ti$  en absence du MO, ce comportement anodique peut être expliqué par l'oxydation d'une quantité résiduelle des ions  $Mn^{2+}$  présente dans le film qui s'oxyde en  $MnO_2$  d'après la réaction (II-5) :



En présence du MO, un large pic d'oxydation est observé au voisinage de 2,7 V/ESS sur l'électrode modifiée  $MnO_2/Ti$ , ce qui signifie qu'il y'a un transfert d'électrons qui se produit à l'interface électrode/solution. Comparé au substrat nu, l'électrode  $MnO_2/Ti$  représente une forte activité électrocatalytique qui se traduit par l'augmentation du courant de pic d'oxydation du MO. A noter que le comportement des électrodes Ti et  $MnO_2/Ti$  est similaire à celui obtenu pour l'oxydation électrochimique du bleu de méthylène [5].

La dégradation électrochimique du méthylorange par voltampérométrie cyclique représentés sur la Figure V-6 montre que l'intensité du pic d'oxydation diminue lorsque le nombre de cycles passe de 1 à 10 cycles, ce qui indique une diminution de l'activité de l'électrode de travail pour l'oxydation du MO et qui se traduit par la coloration inchangée, à l'œil nu, de la solution à la fin de l'expérience.



**Figure V-6 :** Courbes de voltampérométrie cyclique sur l'électrode  $MnO_2/Ti$  dans une solution aqueuse du MO. Mêmes conditions expérimentales que la Figure V-5.

### V-2-2- Chronoampérométrie

Cette technique électrochimique est aussi utilisée afin d'oxyder le méthylorange. Des tests préliminaires ont montré l'efficacité de ce procédé en utilisant l'électrode modifiée  $MnO_2/Ti$  avec une durée d'électrolyse fixée, suite aux tests préliminaires, à 4 h dans une solution agitée du MO à température ambiante.

La suite de ce travail est réalisée par ce procédé et afin d'optimiser le rendement de décoloration de ce colorant, trois paramètres ont été étudiés : la concentration initiale en MO, le pH et le potentiel appliqué.

### V-2-3- Cinétique de dégradation électrochimique du colorant méthylorange

Le taux de décoloration du MO est calculé à partir de l'équation (V-1) :

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

Avec :

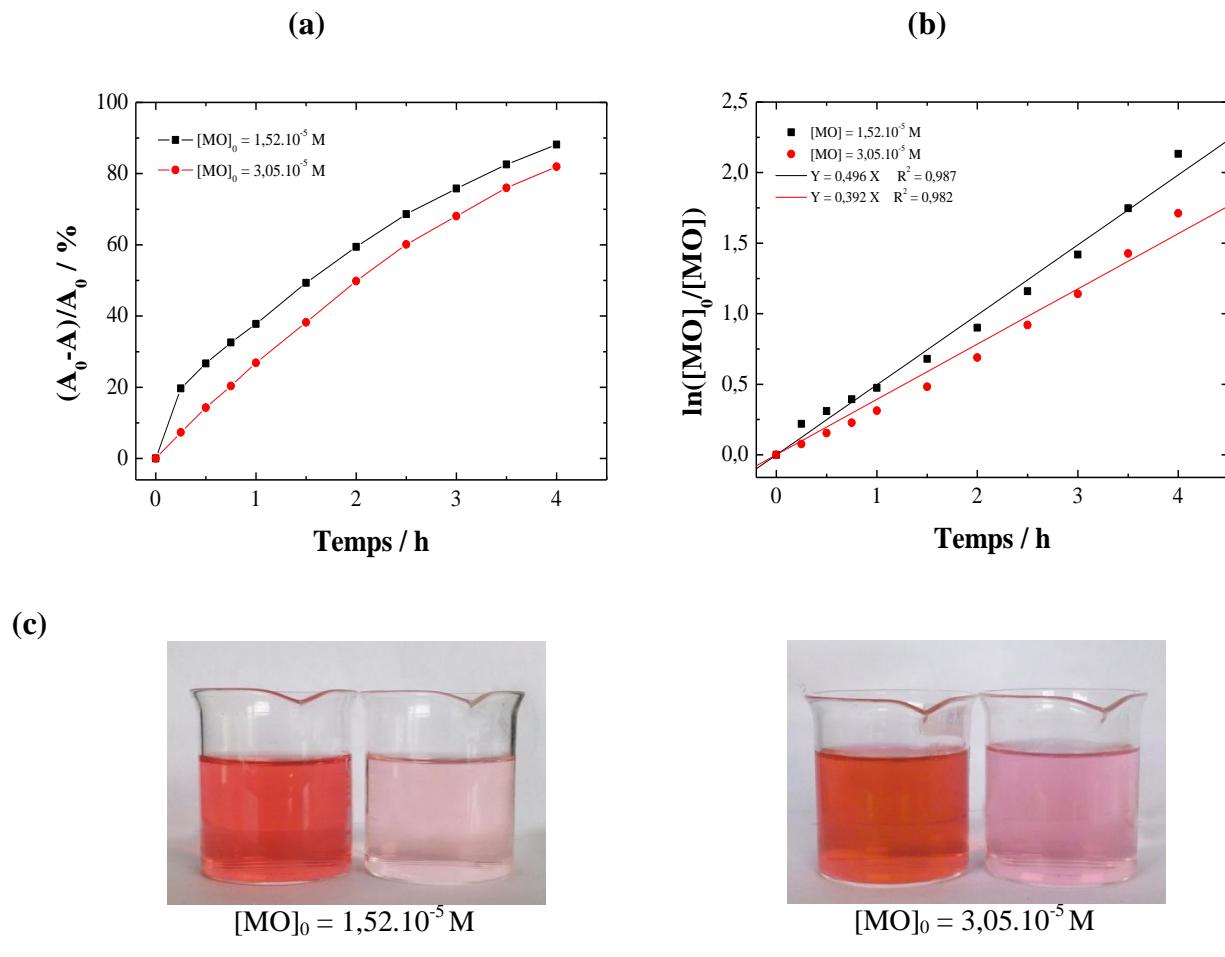
$A_0$  : Absorbance initiale à  $\lambda_{\text{max}} = 465, 497$  et  $508$  nm à  $t = 0$  et à pH 5, 3,5 et 2 respectivement.

$A$  : Absorbance à  $\lambda_{\text{max}} = 465, 497$  et  $508$  nm à l'instant  $t$  à pH 5, 3,5 et 2 respectivement.

Il est important de souligner que le méthylorange est un indicateur coloré dont la coloration dépend du pH de la solution étudiée. Les spectres d'absorbance ainsi que les courbes d'étalonnage à différents pH sont présentés en Annexe 1.

### V-2-3-1- Influence de la concentration initiale en colorant

L'influence de la concentration initiale en colorant (MO) sur la cinétique de dégradation en fixant le pH à 2 et le potentiel appliqué à 2,25 V/ESS est illustrée sur la Figure V-7. Il est important de souligner que les concentrations testées ont été choisies suite à littérature [5,38].



**Figure V-7 :** Effet de la concentration initiale en MO sur la cinétique de dégradation : (a) taux de décoloration, (b)  $\ln([MO]_0/[MO])$  en fonction du temps.  $pH = 2$ ,  $E = 2,25 \text{ V/ESS}$ .  
 (c) Images des solutions avant et après traitement.

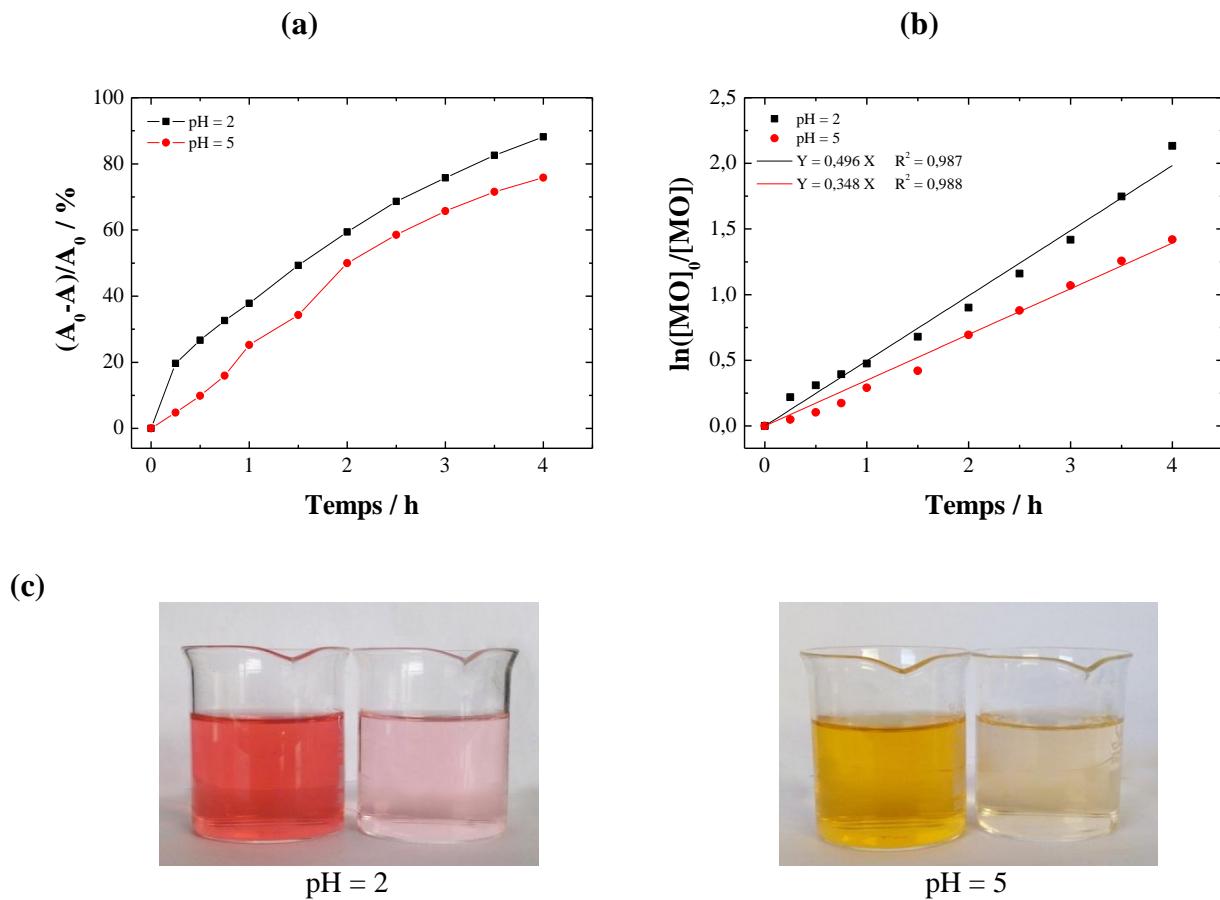
D'après cette figure, la cinétique de dégradation du MO est plus rapide pour une concentration  $[MO]_0 = 1,52 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  que pour  $[MO]_0 = 3,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  avec des taux de décoloration de 88,15 à 81,94 % respectivement (Figure V-7 (a)). L'effet de la concentration initiale en colorant est également étudié en fixant dans un premier temps le pH à 5 puis, dans un second temps le potentiel à 2,75 V/ESS. L'allure des courbes de taux décoloration en

fonction du temps (courbes non présentées dans ce manuscrit) est similaire à celle de la Figure V-7 (a) ci-dessus.

L'évolution de  $\ln([MO]_0/[MO])$  en fonction du temps (Figure V-7 (b)) montre que la cinétique de dégradation du MO est d'ordre 1 avec une constante de vitesse  $K_{app}$  inversement proportionnelle à la concentration initiale en colorant. En effet,  $K_{app}$  diminue de  $0,496$  à  $0,392$   $\text{h}^{-1}$  avec l'augmentation de la concentration de  $1,52 \cdot 10^{-5}$  à  $3,05 \cdot 10^{-5}$  M en MO. Mêmes observations en fixant le pH = 5 puis E = 2,75 V/ESS.

### V-2-3-2- Influence du pH

L'efficacité de la dégradation électrochimique des colorants dépend fortement du pH de la solution à traiter. Il est donc primordial d'étudier ce paramètre sur le taux de décoloration du MO. Dans notre étude, l'effet du pH est représenté sur la Figure V-8.



**Figure V-8 : Effet du pH sur la cinétique de dégradation de MO :** (a) taux de décoloration, (b)  $\ln([MO]_0/[MO])$  en fonction du temps.  $[MO]_0 = 1,52 \cdot 10^{-5}$  M,  $E = 2,25$  V/ESS. (c) Images des solutions avant et après traitement.

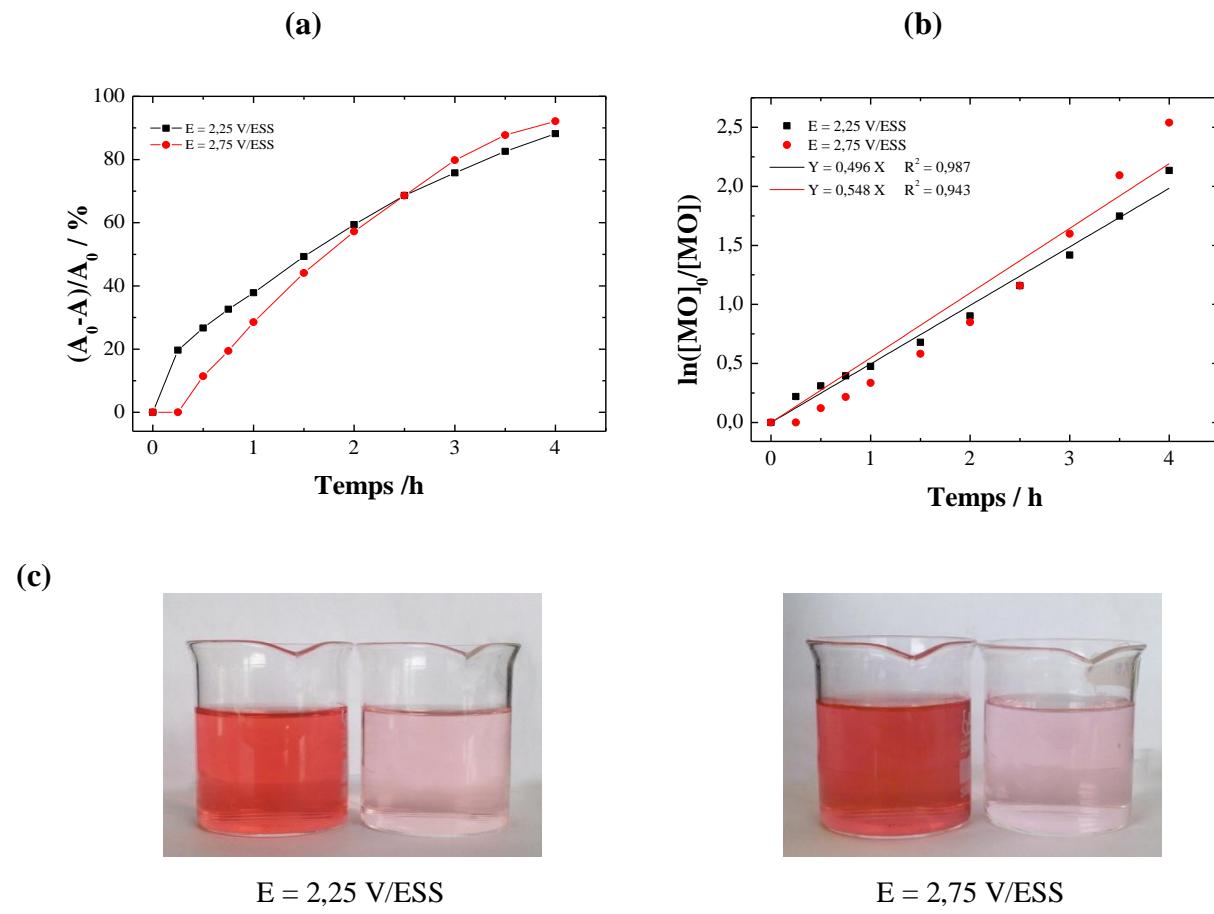
Les résultats obtenus montrent que le rendement de dégradation du MO diminue de 88,15 à 75,80 % lorsque le pH augmente de 2 à 5 pour une concentration initiale en MO de  $1,52 \cdot 10^{-5}$  M et le potentiel de 2,25 V/ESS. Le même phénomène est observé en fixant la concentration initiale à  $3,05 \cdot 10^{-5}$  M puis le potentiel à 2,75 V/ESS (courbes non présentées dans ce mémoire).

La courbe représentée sur la Figure V-8 (b) obtenue en portant  $\ln([MO]_0/[MO])$  en fonction du temps montre une dépendance linéaire entre  $\ln([MO]_0/[MO])$  et la durée du traitement. Par conséquent, la cinétique de dégradation du MO est d'ordre 1 et la constante de vitesse apparente ( $K_{app}$ ) correspondant à la pente de la droite augmente de 0,348 à 0,496  $\text{h}^{-1}$  lorsque le pH diminue de 5 à 2.

### V-2-3-3- Influence du potentiel appliqué

Le taux de dégradation du MO en fonction du temps en imposant différents potentiels est représenté sur la Figure V-9 (a). D'après l'allure des courbes, on constate que le potentiel appliqué a une influence sur la dégradation de ce colorant pour une concentration initiale en MO de  $1,52 \cdot 10^{-5}$  M et pH = 2. En effet, le taux de décoloration augmente de 88,15 à 92,10 % lorsque le potentiel augmente de 2,25 à 2,75 V/ESS. Il est important de souligner que le potentiel imposé présente également un effet similaire en fixant la concentration initiale en colorant à  $3,05 \cdot 10^{-5}$  M puis, le pH à 5 (courbes non présentées dans ce manuscrit). Toutefois, le croisement des courbes n'est observé que sur cette figure.

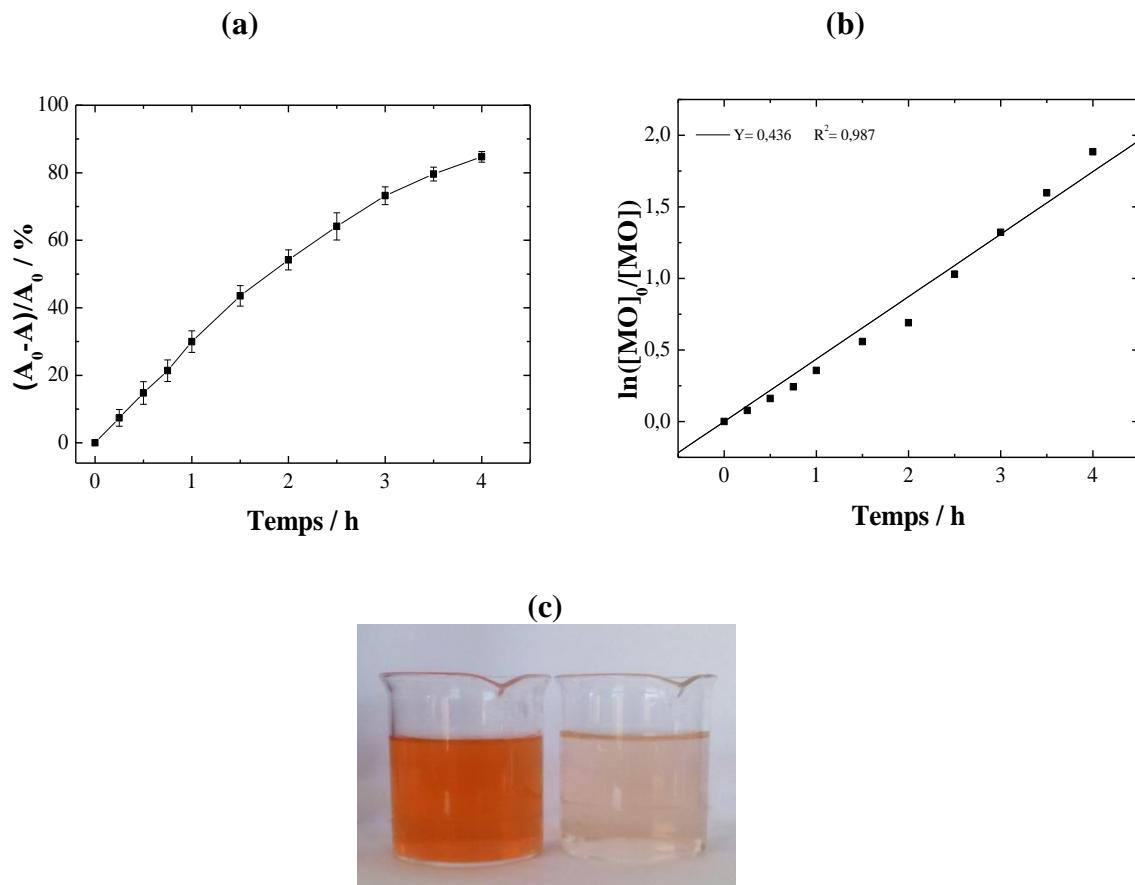
En portant  $\ln([MO]_0/[MO])$  en fonction du temps (Figure V-9 (b)) nous constatons que la cinétique de dégradation du MO est d'ordre 1. D'après ces tracés on remarque que la constante de vitesse  $K_{app}$  augmente de 0,496 à 0,548  $\text{h}^{-1}$  avec l'augmentation du potentiel appliqué. Même observation en fixant la concentration initiale en colorant à  $3,05 \cdot 10^{-5}$  M puis, le pH à 5.



**Figure V-9 : Effet du potentiel sur la cinétique de dégradation du MO : (a) taux de décoloration, (b)  $\ln([MO]_0/[MO])$  en fonction du temps.  $[MO]_0 = 1,52 \cdot 10^{-5} M$ ,  $pH = 2$ . (c) Images des solutions avant et après traitement.**

Afin d'élaborer le modèle mathématique du procédé d'oxydation électrochimique du méthylorange, nous avons traité une solution aqueuse du MO dans les conditions suivantes : concentration initiale en MO de  $2,29 \cdot 10^{-5} M$ ,  $pH = 3,5$  et  $E = 2,5$  V/ESS. Ce test est répété plusieurs fois et les résultats obtenus sont représentés sur la Figure V-10. Le taux de décoloration du MO dans ces conditions est de  $84,74 \pm 1,58$  % et à la valeur de la constante de vitesse  $K_{app}$ , déterminée à partir de la Figure V-10 (b), est de  $0,436 \text{ h}^{-1}$ .

A l'issue de l'étude de l'influence de la concentration initiale en MO, le pH de la solution à traiter et le potentiel appliqué, les valeurs des taux de décoloration et de  $K_{app}$  obtenus sont regroupées dans le tableau V-1. Les résultats montrent que le taux de décoloration du colorant et la constante de vitesse sont inversement proportionnels à la concentration initiale en MO et au pH et proportionnels au potentiel d'électrolyse.



**Figure V-10 :** (a) Cinétique de dégradation du MO, (b)  $\ln([MO]_0/[MO])$  en fonction du temps.  $[MO]_0 = 2,29 \cdot 10^{-5} M$ ,  $pH = 3,5$  et  $E = 2,5$  V/ESS.  
 (c) Images des solutions avant et après traitement.

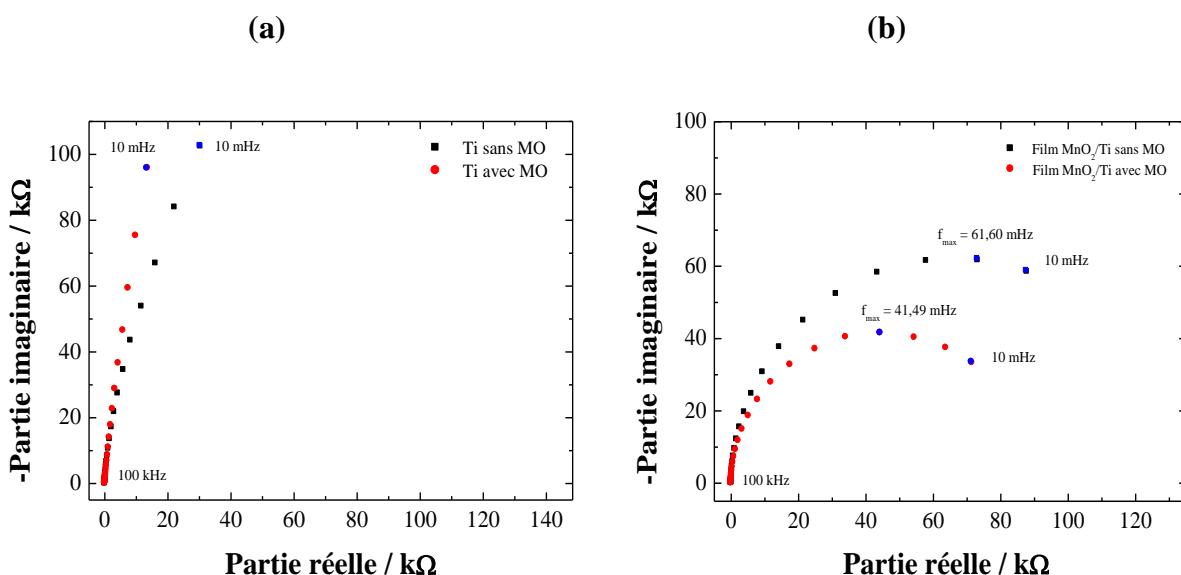
**Tableau V-1 :** Valeurs du taux de décoloration et de la constante de vitesse apparente ( $K_{app}$ )

$[MO] (10^{-5}M)$	1,52				2,29	3,05			
pH	2		5		3,5	2		5	
E (V/ESS)	2,25	2,75	2,25	2,75	2,5	2,25	2,75	2,25	2,75
%décoloration	88,15	92,10	75,8	76,99	$84,74 \pm 1,58$	81,94	87,26	75,56	81,71
$K_{app} (h^{-1})$	0,496	0,548	0,348	0,363	0,436	0,392	0,476	0,329	0,417
$R^2$	0,987	0,943	0,988	0,995	0,987	0,982	0,981	0,979	0,992

### V-2-4- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

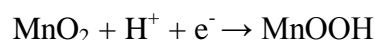
La caractérisation électrochimique de l'électrode à base de film  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  en milieu aqueux a été effectuée par le tracé des diagrammes d'impédance électrochimiques (SIE) au potentiel d'abandon (potentiel en circuit ouvert) sur les électrodes de titane (Ti) et  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  dans une solution acide ( $\text{pH} = 2$ ) en absence et en présence du colorant étudié. Les spectres tracés sur le plan de Nyquist sont représentés sur la Figure V-11.

Un domaine linéaire ascendant est observé sur toute la gamme de fréquences du spectre relatif à l'électrode de titane nue en absence et en présence de MO traduisant un comportement purement capacitif (Figure V-11 (a)).



**Figure V-11:** Diagramme d'impédance électrochimique obtenu sur : (a) Electrode Ti et (b) Film  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  dans des solutions aqueuses à  $\text{pH} = 2$  en absence et en présence de  $1,52 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  du MO et  $T = 21^\circ\text{C}$ .

Le spectre SIE réalisé sur l'électrode  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  en absence et en présence du colorant MO montre un demi-cercle sur toute la gamme de fréquence (Figure V-11 (b)). En absence du colorant et d'espèces du manganèse, le seul transfert d'électrons transitoires survenant à l'interface  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  est attribué à la réaction (II-9) (§ II-3-3 Chapitre II) :



Ce transfert est équilibré par l'insertion ou désinsertion des protons à l'interface film-solution donné par la même réaction. La même allure est observée en présence du MO indiquant une

cinétique contrôlée par un transfert de charge pur. Par ailleurs le diamètre de la boucle est réduit ce qui reflète l'augmentation de transfert de charge sur les sites actifs de  $\text{MnO}_2$ .

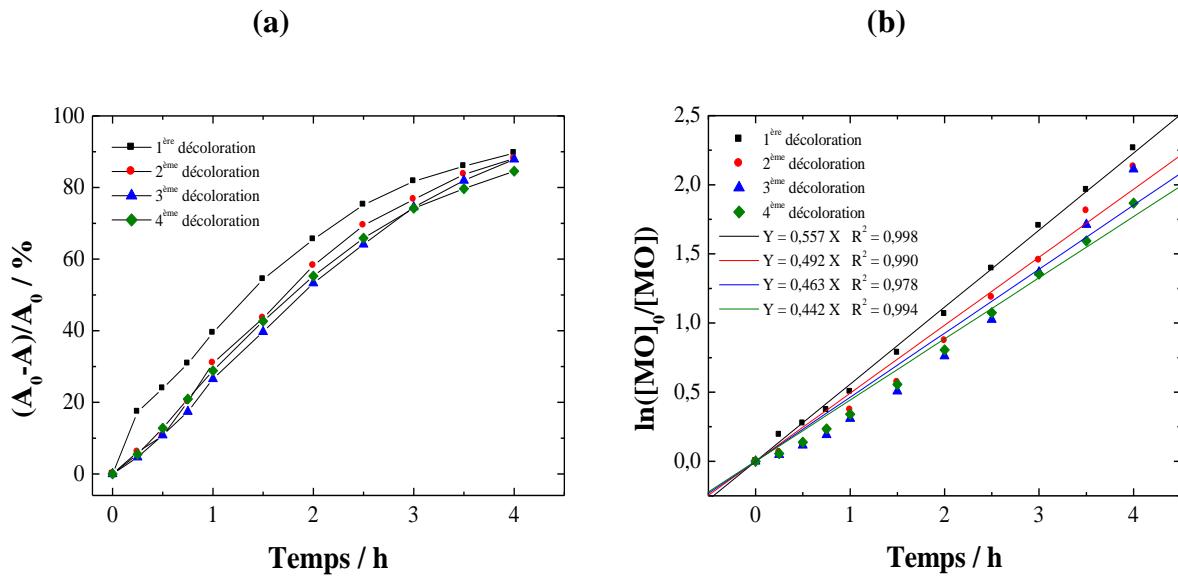
Le circuit équivalent correspondant à ce comportement électrochimique est celui utilisé pour représenter une interface électrochimique contrôlée par un transfert de charge où le transport des espèces est infiniment rapide devant la vitesse de transfert électronique (voir § IV-1-4 (a), Figure IV-4). Dans ce cas, la fréquence critique ( $f_{\max}$ ) et la résistance de transfert ( $R_{tc}$ ), permet de calculer la capacité de double couche ( $C_{dc} = 1/(2\pi f_{\max} R_{tc})$ ).

Après traitement des données des spectres d'impédance de l'électrode  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ , la valeur de la capacité de double couche est d'environ  $19,67 \mu\text{F.cm}^{-2}$  en absence du MO et passe à  $42,68 \mu\text{F.cm}^{-2}$  en présence du MO avec des valeurs de  $R_{tc}=131,41$  et  $89,93 \text{k}\Omega$  respectivement. Ce résultat confirme que la surface du film mince  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  est active et permet un échange d'ions important à l'interface électrode/électrolyte.

### V-2-5- Efficacité de l'électrode $\text{MnO}_2/\text{Ti}$

Afin d'étudier l'efficacité de l'électrode modifiée à base de film  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ , une série de quatre tests consécutifs ont été réalisés en utilisant, pour chaque test, le même film  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  et une solution fraîche du MO dans les mêmes conditions de concentration, pH et potentiel appliqué. La cinétique de dégradation du colorant illustrée sur la Figure V-12. Le taux de décoloration en fonction du temps présente une allure similaire pour les quatre tests et le taux de dégradation du MO diminue légèrement de 89,6 % après la 1<sup>ère</sup> décoloration à 84,55 % après la 4<sup>ème</sup> décoloration (Figure V-12 (a)). Toutefois, la cinétique de dégradation du colorant durant le 4<sup>ème</sup> test semble plus rapide que le 3<sup>ème</sup> test durant les trois premières heures de décoloration. Par ailleurs, le film de  $\text{MnO}_2$  adhère fortement au substrat après cette série de test. Ces résultats traduisent l'efficacité de l'électrode de notre matériau par conséquent, le film  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  synthétisé par notre procédé peut effectuer plusieurs décolorations.

La cinétique de dégradation du MO, illustrée sur la Figure V-12 (b), est d'ordre 1 montre que  $K_{app}$  est inversement proportionnel au nombre de décoloration et baisse légèrement de la 1<sup>ère</sup> ( $0,557 \text{ h}^{-1}$ ) à la 4<sup>ème</sup> décoloration ( $0,442 \text{ h}^{-1}$ ).



**Figure V-12 :** Cinétique de décoloration du MO en fonction du nombre de solutions traitées.

(a) taux de décoloration du MO et (b)  $\ln([MO]_0/[MO])$  en fonction du temps :

$[MO] = 2,29 \cdot 10^{-5} M$ ,  $pH = 3,5$  et  $E = 2,5$  V/ESS,  $T_{amb}$

### V-3- Modélisation

La méthode des plans d'expériences en utilisant un plan factoriel complet à deux niveaux a été choisie pour étudier le procédé de dégradation électrochimique du méthylorange et son optimisation.

#### V-3-1- Plan d'expérimentation

Les niveaux des paramètres opératoires et leurs variables centrées réduites sont donnés dans le Tableau V-2.

**Tableau V-2 :** Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveau bas	Point central	Niveau haut
$Z_1 : [MO]_0 (M)$	$x_1$	-1	0	1
$Z_2 : pH$	$x_2$	2	3,5	5
$Z_3 : E (V/ESS)$	$x_3$	2,25	2,5	2,75

Les variables réelles de la concentration initiale, pH et du potentiel ont été fixés d'après la littérature [5,38] et des tests préliminaires et sont exprimés respectivement par les variables centrées réduites  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$ .

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

La réponse y à modéliser est le taux de décoloration de MO au bout de 4h.

$$y (\%) = \frac{[MO]_0 - [MO]_{final}}{[MO]_0} \times 100 \quad (V-2)$$

- ✓  $[OM]_0$  : concentration initiale en méthylorange
- ✓  $[OM]_{final}$  : concentration finale en méthylorange

En utilisant la relation concentration en colorant-absorbance (loi de Beer-Lamber :  $A = \epsilon l C$ ), la réponse y peut être aussi exprimée par l'équation (V-1).

### V-3-2- Elaboration de l'équation du modèle

L'équation du modèle mathématique s'écrit dans ce cas sous forme d'un polynôme de premier degré avec interaction :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3$$

Les valeurs des variables naturelles  $Z_j$  et codées  $x_j$  des différents paramètres opératoires ainsi que le taux de décoloration du MO obtenu pour chaque essai sont regroupées dans le Tableau V-3 appelé matrice des expériences.

**Tableau V-3 : Matrice d'essais du plan factoriel complet à deux niveaux ( $2^3$ )**

N°	Variables réelles			Variables codées				y (%)
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
1	$1,52 \cdot 10^{-5}$	2	2,25	+1	-1	-1	-1	88,15
2	$1,52 \cdot 10^{-5}$	2	2,75	+1	-1	-1	+1	92,10
3	$1,52 \cdot 10^{-5}$	5	2,25	+1	-1	+1	-1	75,80
4	$1,52 \cdot 10^{-5}$	5	2,75	+1	-1	+1	+1	76,99
5	$3,05 \cdot 10^{-5}$	2	2,25	+1	+1	-1	-1	81,94
6	$3,05 \cdot 10^{-5}$	2	2,75	+1	+1	-1	+1	87,26
7	$3,05 \cdot 10^{-5}$	5	2,25	+1	+1	+1	-1	75,56
8	$3,05 \cdot 10^{-5}$	5	2,75	+1	+1	+1	+1	81,71

Pour obtenir un plan ayant les propriétés d'isovariance par rotation comme critère d'optimalité, le nombre ( $n_0$ ) d'expériences à réaliser au centre du domaine est supérieur ou égal à 1 ( $n_0 \geq 1$ ). Les valeurs de la réponse pour chacun de ces essais sont rassemblées dans le Tableau (V-4).

**Tableau V-4 : Matrice des essais au centre du domaine**

N°	Variables réelles			Variables codées				y (%)
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	
1	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	81,75
2	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	87,54
3	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	84,88
4	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	84,03
5	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	84,12
6	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	83,96
7	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	82,73
8	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	86,47
9	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	85,27
10	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	85,04
11	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	85,04
12	2,29.10 <sup>-5</sup>	3,5	2,5	+1	0	0	0	86,09

**V-3-2-1- Calcul des coefficients de l'équation de régression**

L'estimation des coefficients de l'équation de régression se fait par le calcul du produit matriciel suivant l'équation (III-11) :

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

Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le tableau V-5 suivant :

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

Terme constant	Effets linéaires		
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>
82,44	- 0,82	- 4,92	2,08

Effets d'interactions			
b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>23</sub>	b <sub>123</sub>
1,94	- 0,79	- 0,24	0,44

### V-3-2-2- Analyse statistique de l'équation de régression

#### ➤ Vérification de la signification des coefficients

Le test de Student permet de vérifier la signification des coefficients par le calcul des valeurs de  $t_j$  à partir de l'équation (III-17) :

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

Avec  $S_{bj}$  : écart quadratique moyen défini par l'équation (III-18) :

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

La variance de reproductibilité est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental exprimée par l'équation (III-15) :

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

$y_i$  : valeur du taux de décoloration de l'essai

$\bar{y}_0$  : moyenne des 12 essais au centre ;  $\bar{y}_0 = 84,74\%$

Les valeurs de  $t_j$  pour chaque coefficient sont rassemblées dans le tableau V-6 :

**Tableau V-6 : valeurs des  $t_j$**

Terme constant	Effets linéaires		
$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$
147,17	1,47	8,79	3,71

Effets d'interactions			
$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{23}$	$t_{123}$
3,47	1,41	0,43	0,80

En utilisant la table de Student relative à un test bilatéral (Annexe 2), on lit la valeur de  $t_{\alpha/2} = 2,2$  pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degré de liberté  $f = n_0 - 1 = 11$ . Les valeurs de  $t_0$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_{12}$  sont supérieures à la valeur tabulée du test de Student, donc les coefficients correspondants sont significatifs.

➤ **Test de validation de l'équation de régression**

- **Recherche de biais**

Selon le test de Fisher Snedecor, la recherche des biais peut se faire par le rapport de la variance résiduelle et la variance de reproductibilité :

$$F = \frac{S_{\text{res}}^2}{S_{\text{rep}}^2}$$

Et la variance résiduelle pour (N-l) degré de liberté est donnée par :

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

$l$ : nombre de coefficients significatifs de l'équation ( $l = 4$ ) et le nombre d'essais  $N = 8$ .

La valeur calculée de  $F = 1,24$ . La valeur tabulée du test de Fisher  $F_{0,95}(N-l, n_0-1)$  est égale à 3,36 (table de Fisher en Annexe 2). Comme la valeur calculée est inférieure à celle tabulée, le modèle est alors sans biais.

- **Test de signification de la régression**

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

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - l)} = 27,62$$

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

D'après la table de Fisher,  $F_{0,95}(l-1, N-l) = 6,59$ . Cette dernière valeur étant inférieure à celle calculée. L'équation de régression peut être considérée comme adéquate et le modèle est valide à 95 %. Par conséquent, l'équation du modèle s'écrit alors :

$$\hat{y} = 82,43 - 4,92 x_2 + 2,07 x_3 + 1,94 x_{12}$$

- **Calcul du coefficient de détermination**

La valeur du coefficient de détermination est trouvé égale à :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = 0,954$$

Et celle du coefficient corrigé égale à :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l - 1}{N - l} = 0,929$$

Ces valeurs nous permettent d'affirmer que le modèle choisi est adéquat.

D'après l'analyse statique de l'équation de régression qui indique que les paramètres étudiés : le pH et le potentiel influent sur la dégradation du MO avec des effets -4,92 et 2,07 respectivement. Ces résultats concordent avec les résultats de l'étude cinétique.

#### ➤ Validation du modèle par le point au centre

La comparaison du taux de décoloration du colorant MO calculé à partir du modèle au centre du domaine d'étude  $\hat{y} = 82,43\%$  avec la valeur moyenne des 12 tests au centre  $\bar{y}_0 = 84,74\%$  présente un écart absolu de 2,3 %. Cette valeur, inférieure à 5 %, confirme une nouvelle fois que le modèle linéaire de 1<sup>er</sup> degré avec interaction est adéquat et simule parfaitement le procédé de dégradation électrochimique du méthylorange.

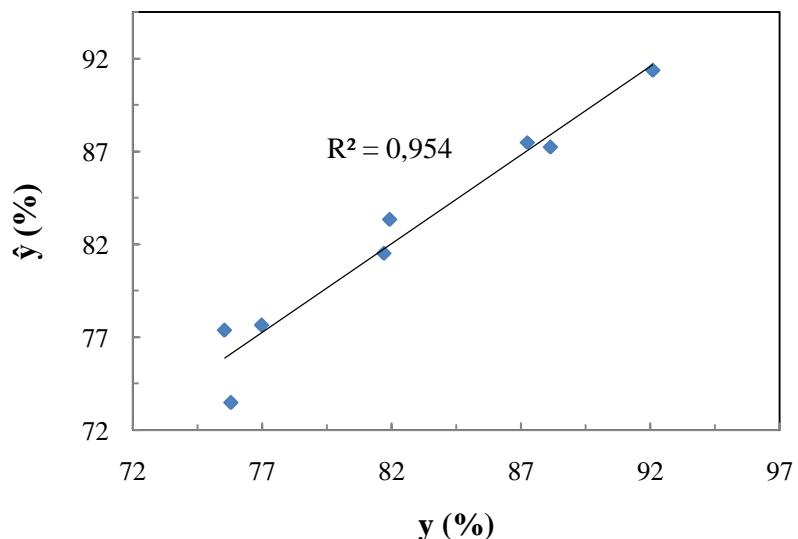
#### ➤ Comparaison entre les réponses prédictes et les réponses expérimentales

Le Tableau V-7 et la Figure V-13 indiquent que l'erreur maximale entre le rendement donné par le modèle et celui mesuré est inférieure à 5 % ce qui confirme que l'équation du modèle simule parfaitement l'expérience.

**Tableau V-7 : Valeurs des résidus ( $e_i$ ) et les erreurs entre les valeurs prédictes et les valeurs expérimentales**

Essai	y (%)	$\hat{y}$ (%)	Résidu ( $e_i$ ) (%)	Erreur (%)
1	88,15	87,23	0,92	1,058
2	92,10	91,38	0,72	0,788
3	75,80	73,50	2,30	3,133
4	76,99	77,65	-0,66	0,850
5	81,94	83,35	-1,41	1,686
6	87,26	87,50	-0,24	0,271
7	75,56	77,38	-1,82	2,352
8	81,71	81,53	0,18	0,218

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



**Figure V-13:** Comparaison entre les valeurs des réponses prédictes et les réponses expérimentales

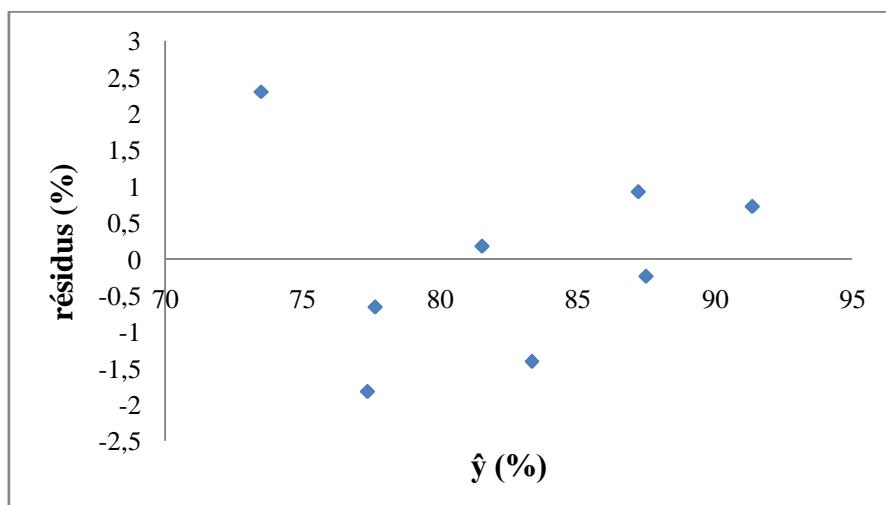
#### ➤ Analyse des résidus

Le calcul de la moyenne des résidus :

$$\text{Moy}_{\text{résidus}} = \frac{\sum e_i}{N} = 0\%$$

Avec :  $e_i$  : résidus et  $N$  : nombre d'essais

Nous constatons d'après la valeur moyenne des résidus et le diagramme des résidus Figure V-14 que toutes les informations sur la réponse étudiée sont expliquées par le modèle.

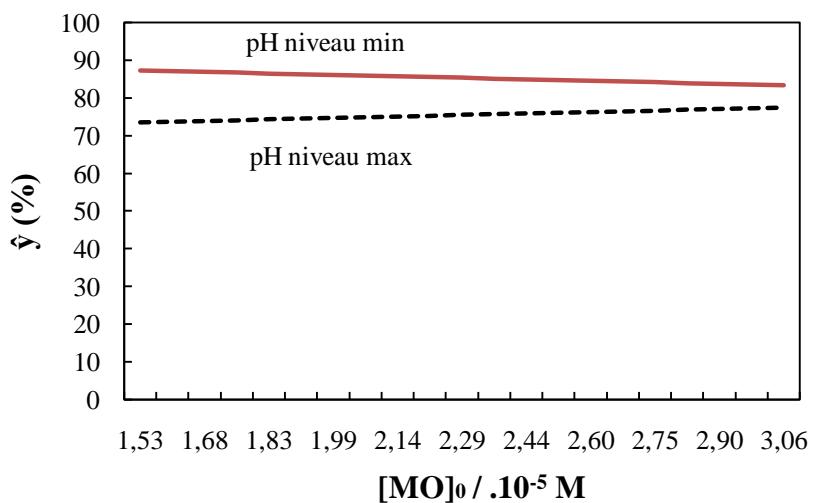


**Figure V-14 :** Diagramme des résidus

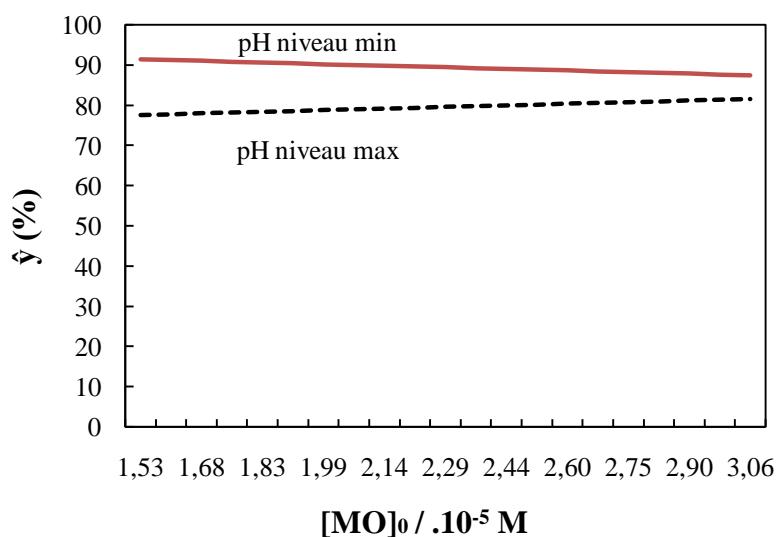
### V-3-2-3- Analyse des interactions

L'analyse statistique a permis d'aboutir à un modèle de premier degré avec interactions traduisant l'effet des paramètres étudiés (la concentration initiale en MO, le pH et le potentiel appliqué) sur le taux de dégradation électrochimique du colorant. L'analyse des interactions représentée sur la Figure V-15 permet de conclure que l'interaction entre la concentration initiale en MO et le pH est significative. En effet, d'après la Figure V-15 (a), nous constatons, pour un potentiel imposé de 2,25 V/ESS, que le taux de décoloration diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du MO et le pH. Mêmes constatations à  $E = 2,75$  V/ESS (Figure V-18 (b)) avec une légère augmentation du taux de décoloration.

**(a)**



**(b)**

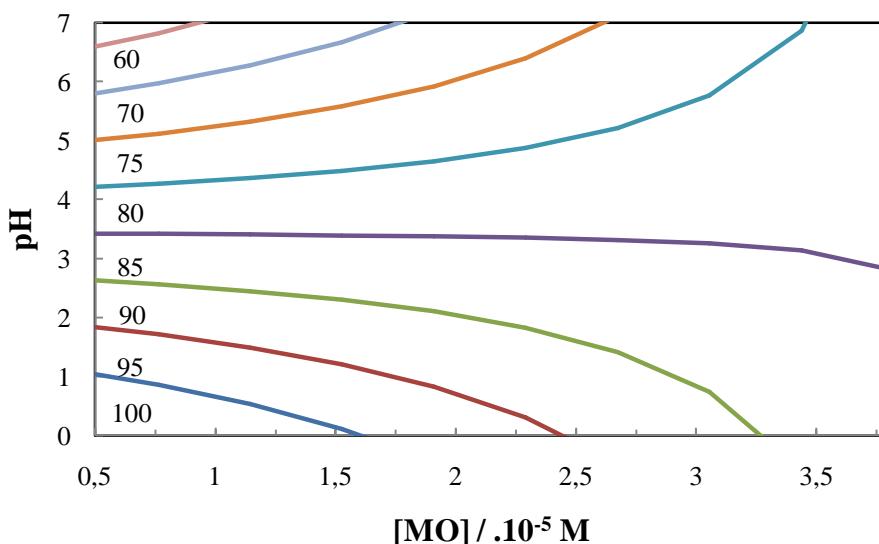


**Figure V-15 :** Interaction entre la concentration initiale en MO et le pH à :  
**(a)**  $E = 2,25$  V/ESS et **(b)**  $E = 2,75$  V/ESS.

#### V-4- Optimisation

Après l'étape de la modélisation qui a permis d'établir un modèle de premier degré traduisant d'une manière fiable l'effet de la variation des différents paramètres opératoires sur le taux de décoloration du méthylorange ; on se trouve engagés sur la voie de l'optimisation qui consiste à déterminer les valeurs des paramètres qui conduisent au meilleur taux de décoloration du MO. Le tracé des iso-réponses permettent de localiser la région du domaine d'étude où les meilleurs rendements de décoloration sont obtenus et de connaître les différentes combinaisons des facteurs opératoires qui mènent à ce dernier.

La Figure V-16 présente les courbes iso-réponses dans le plan concentration initiale en MO – pH pour un potentiel appliqué  $E = 2,75$  V/ESS. Cette figure montre que pour atteindre un rendement de décoloration élevé, il faut traiter des solutions aqueuses acides et de faibles concentrations en MO. Par exemple, pour une décoloration totale du MO (100 %), par le procédé de décoloration proposé, la concentration en MO doit être inférieure à  $1,7 \cdot 10^{-5}$  M et le pH inférieur à 1.



**Figure V-16 :** Courbes iso-réponses dans le plan concentration initiale en MO – pH pour un potentiel appliqué  $E = 2,75$  V/ESS.

# *Conclusion*

## Conclusion

L'étude réalisée dans ce mémoire porte à la fois, sur l'étude cinétique de dégradation du colorant textile méthylorange par le dioxyde de manganèse électrodéposé sur une électrode de titane (film  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ ), ainsi que sur la modélisation, par les plans d'expériences, de ce procédé de dégradation électrochimique.

Tout d'abord, nous avons procédé à la synthèse des films  $\text{MnO}_2$  par chronoampérométrie sur une électrode de titane à partir du sulfate de manganèse monohydrate ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), ce qui a permis d'obtenir, et de manière reproductible, des films très adhérents, de variété cristallographique  $\gamma\text{-MnO}_2$  et stables dans les milieux acides.

Cette électrode modifiée est ensuite utilisée pour la dégradation du colorant méthylorange par chronoampérométrie. Afin d'optimiser le rendement de décoloration de ce composé, trois paramètres ont été étudiés : la concentration initiale en MO, le pH et le potentiel.

Les résultats obtenus lors de notre étude sur l'influence des paramètres opératoires ont pu mettre en évidence les considérations suivantes :

- Ces paramètres ont une influence sur le taux de dégradation de ce colorant. Un taux de décoloration de 92,1 % est atteint pour une concentration en MO de  $1,52 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , pH = 2 et un potentiel imposé de 2,75 V/ESS.
- La cinétique de dégradation du méthylorange est d'ordre 1 avec des constantes de vitesses apparentes proportionnelles au potentiel imposé et inversement proportionnelles à la concentration initiale en MO et au pH.

La caractérisation électrochimique par SIE de  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  en milieux acide pH = 2 a révélé une cinétique contrôlée par un transfert de charge pur ce qui nous permet de conclure que ce matériau est électrochimiquement actif dû aux échanges d'ions importants à l'interface électrode/électrolyte.

L'estimation et la comparaison des effets des facteurs ont été réalisées à l'aide d'un plan factoriel complet à deux niveaux. Ce plan a conduit à un modèle mathématique de 1<sup>er</sup>ordre avec interaction permettant la prévision du taux de dégradation du méthylorange. Le modèle obtenu simule parfaitement le procédé de dégradation proposé.

L'analyse du modèle a également permis de constater que les paramètres les plus influents sont: le pH et le potentiel avec un effet de -4,924 et +2,076 respectivement, par contre l'effet

de la concentration initiale en MO est moins significatif sur le taux de dégradation dans le domaine étudié; mais son influence se manifeste sous forme d'interactions avec le pH.

Enfin, le tracé des iso-réponses permet nous a permis de localiser la région du domaine d'étude où le taux de décoloration du MO est optimal.

En perspectives, Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude en effectuant :

- Une caractérisation du  $\text{MnO}_2$  synthétique par les analyses BET et le MEB ;
- Une analyse des solutions traitées par la  $\text{DBO}_5$  et la DCO ;
- Tester d'autres polluants organiques ;
- Elaborer un modèle par la méthode des plans composites centrés pour une meilleure optimisation du procédé étudié.

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

[1] **K. MEGUEDAD**, « Dégradation photocatalytique de colorants sur TiO<sub>2</sub>Degussa D25 et argile pontée au titane, thèse de doctorat, en cotutelle entre l'université d'Oran et l'école doctorale de chimie de Lyon (France) (2009).

[2] **H. TRABELSI**, « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, thèse de doctorat, université de Monastir (Tunisie) (2014).

[3] **N. BARKA, A. ASSABBANE, A. NOUNAH, A. ALBOURINE, Y. AIT-ICHOU**, « Dégradation photocatalytique de deux colorants séparés et en mélange binaire par TiO<sub>2</sub>-supporté, Sciences & Technologie A – N°27 Volume-B (2008) 09-16.

[4] **L. ZIDANI**, « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avances (POAs), mémoire de magister en chimie, université de Batna (2009).

[5] **Z. BENBOUDJEMAA, K. NEDJMA**, « Contribution à la dépollution d'effluents organiques (bleu de méthylène, méthyle orange et jaune brillant) par voie électrochimique », mémoire de master, université de Bejaia (2016).

[6] **N. ALAOUNIA**, « Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel », mémoire de magister, université d'Annaba (2009).

[7] « Historique des colorants », 16/12/2003. Disponible sur :  
<http://membres.lycos.fr/pmdcolorants/historique%20des%20colorants.htm2T>

[8] **Yahoo Encyclopédie**, Les colorants, consulté le 09/01/2004. Disponiblesur :fr.encyclopedia.yahoo.com/articles/do/do\_4228\_p0.html

[9] **S. CHETIOUI**, « Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse », mémoire de magister en Chimie, université de Constantine (2010).

[10] [http://www.dotapea;com/](http://www.dotapea.com/), site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations.

[11] **I. YAHIAOUI**, « Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique », thèse de doctorat en science, université de Bejaia (2013).

[12] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Colorant>.

[13] **K. MADI-AZEGAGH** « Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorants et d'autres contaminants en milieux aqueux », thèse de doctorat, université de Bejaia (2016).

[14] **S. DALHATOU**, « Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries », thèse de doctorat, université de Grenoble (France) (2016).

[15] **F. BENAMRAOUI**, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », mémoire de magister, université de Sétif-1 (2014)

[16] **A. DEMIRBAS**, « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions», Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 1–9.

[17] **H. BEN MANSOUR, O. BOUGHZALA, D. DRIDI, L. CHEKIR-GHEDIRA, R. MOSRATI**, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement », Revue des Sciences de l'Eau 24(3) (2010) 209-238.

[18] **N. BOUCHERIT**, « Traitement des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-enzyme, thèse de doctorat en sciences, université de Tizi-Ouzou (2016).

[19] «Méthylorange», Fiche de données de sécurité (2015).

[20] **S. HAMMAMI**, « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », thèse de doctorat, universités Paris-Est et Tunis El Manar (2008).

[21] **SYNDICAT NATIONAL DES PRODUCTEURS D'ADDITIFS ALIMENTAIRES**, « Les additifs autorisés dans les produits alimentaires », Edition Alimentation Humaine (1996).

[22] **C. ARDEN, M.N. ARDEN**, « Guide des additifs alimentaires », Edition de Vecchi, (1988).

[23] **J.M. BARROSO**, « Etablissement des critères de pureté spécifiques pour les colorants pouvant être utilisés dans les denrées alimentaires », Journal Officiel de l'Union Européenne (2008).

[24] **F.Z. SAIDI**, « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée », mémoire de magister en chimie, université de Tlemcen (2013).

[25] **R. FGHIRE, H. ELBOUHALI, M. ESSHAIMI, KHOUHADDO**, « Caractérisation d'un colorant naturel », Mémoire de la licence professionnelle, université de Marrakech (Maroc) (2006).

[26] **A. BABUPONNUSAMI, K. MUTHUKUMAR**, « A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater », Journal of Environmental Chemical Engineering, 2 (2014) 557-572

[27] **J.C. GREENE, G.L. BAUGHMAN**, « Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrumcapricornutum*», *Text. Chem. Color.* 28 (1996) 23-30.

[28] **L.W. LITTLE, M.A. CHILLINGWORTH**, « In Reports on selected dyes and their effect », Edition American Dye Manufacturers Institute, New York (1974).

[29] **ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA)**, «Integrated Risk Information System, Azobenzène (CASRN 103-33-3) », (1998).

[30] **L. NAIDJA**, « Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », mémoire de magister, université de Constantine (2010).

[31] **S. BOUAFIA**, « Dégradation des colorants textiles par procédé d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton application à la dépollution des rejets industriels », thèse de doctorat, université de Paris-est et université de Blida (2010).

[32] **N. NAIT MERZOUG**, « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques », mémoire de magister, université de Souk-Ahras (2014).

[33] **E.M. SIEDLECKA, A. WIECKOWSKA, P. STEPNOWSKI**, « Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent », *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2) (2007) 497-502.

[34] **S. BARCLAY, C. BUCKLEY**, « Waste minimization guide for the textile industry », university of Durban, South Africa. Water Research Commission, 1 (2000) 8.

[35] **B. MABA**, « Dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleu de méthylène) par procédé fenton en utilisant la latérite », mémoire de master, Institut International d'Ingénierie, Burkina Faso (2014).

[36] **A. BENAISSE**, « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », thèse de doctorat en sciences, université de Constantine (2011).

[37] **D. IYA-SOU**, « Elimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans un procédés GLIDARC et DBD », thèse de doctorat, université de paris VI, (France) (2012).

[38] **N. BENABDELHAK**, « Etude cinétique et modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation électrochimique du bleu de méthylène sur une électrode de  $MnO_2/Ti$  », Mémoire de master, université de Bejaia (2017).

[39] **F. ZAVISKA, P. DROGUI, G. MERCIER, J. BLAIS**, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Revue des sciences de l'eau*, 22(4) (2009) 535–564.

[40] **K.H. WEDEPOHL**, « The composition of the continental crust », *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7) (1995) 1217.

[41] **N. CHERCHOUR**, « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », thèse de doctorat, en cotutelle entre l'université de Bejaia et l'université de Paris VI (2012).

[42] **E. CHALMIN**, « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », thèse de doctorat, université de Marne-La-Vallée, (France) (2003).

[43] **M. NDJERI-NDJOUHOU**, « Synthèse et caractérisation de la birnessite electrodeposée : application à la dégradation du glyphosate », thèse de doctorat, université d'Evry Val d'Essonne (France) (2012).

[44] **J.POST**, « Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance », Proceedings of the National Academy of Sciences 96 (1999) 3447–3454.

[45] **D.A. SHAUGHNESSY, H. NITSCHE, C. BOOTHE, H. SHUH, D.K. WAYCHUNAS, G.A. WILSON, R.E. GILL, H. CANTRELL, K.J. SERNE**, « Molecular Interfacial Reactions between Pu(VI) and Manganese Oxide Minerals Manganite and Hausmannite», Environmental Science and Technology, 37 (2003) 3367-3374.

[46] **F. SCHMIT**, « Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine », thèse de doctorat, université de Lyon (France) (2014).

[47] <https://fr.wikipedia.org/wiki/pyrolusite>.

[48] **A. ADRAR, M.DRIS**, « Elaboration d'un capteur pH potentiométrique à base de dioxyde de manganèse nanostructuré électrodeposité sur une électrode de platine », mémoire master, université de Bejaia (2014).

[49] **K.M. PARIDA, S.B. KANUNGO, B.R. SANT**, «Studies on MnO<sub>2</sub>- I. Chemical composition, microstructure and other characteristics of some synthetic MnO<sub>2</sub> of various crystalline modifications », Electrochimica Acta 26 (1981) 435.

[50] **FICHE TOXICOLOGIQUE N°52** « Dioxyde de manganèse », Note établie par les services techniques de l'INRS, (2007).

[51] **N. MIMI**, « Les nanomatériaux : contribution à la synthèse et à la caractérisation de dioxyde de manganèse nano structuré », mémoire de magister, université de Bejaia (2006).

[52] **A. KOZAWA**, « On an Ion-Exchange Property of Manganese Dioxide», Journal of Electrochemical Society 106 (7) (1959) 552.

[53] **L. RAMDANI, H. BOUCHENE**, « Contribution à l'électrosynthèse, à l'échelle nanométrique, du dioxyde de manganèse et à la recherche de la performance de la pile Zn/MnO<sub>2</sub>, mémoire de master, université de Bejaia (2013).

[54] **F. MOULAI**, « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO<sub>2</sub> massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », mémoire de magister de l'université de Sétif (2010).

[55] **A.C. GAILLOT**, « Caractérisation structurale de la birnessite : Influence du protocole de synthèse », thèse de doctorat, université de Grenoble I (France) (2002).

[56] **L. BENHADDAD, L. MAKHLOUFI, B. MESSAOUDI, K. RAHMOUNI, H. TAKENOUTI**, « Etude de la réactivité électrochimique du MnO<sub>2</sub> dans KOH 1 M par voltampérométrie et impédance électrochimique », *Matériaux & Techniques* 95 (2007) 405–410.

[57] **S. PEULON, Q. BARAIZE, A. CHAUSSÉ**, « Iron compounds electrodeposited onto a transparent semiconductor: Synthesis and characterisation by UV–vis spectroscopy », *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7681-7688.

[58] **I. ZIDANI, N. ARAOUI**, « Sensibilité au pH d'un capteur à base de films minces de MnO<sub>2</sub> électrodéposé sur une électrode de titane », mémoire de master, université de Bejaia (2015).

[59] **N.CHERCHOUR, C. DESLOUIS, B. MESSAOUDI, A PILLERET**, « pH sensing in aqueous solutions using a MnO<sub>2</sub> thin film electrodeposited on a glassy carbon electrode», *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 9746-9755.

[60] **R. PAUL, A. CARTWRIGHT**, « The mechanism of the deposition of manganese dioxide: part II. Electrode impedance studies», *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 201 (1986)113–122.

[61] **J.PH. PETITPIERRE, CH. COMNINELLIS, E. PLATTNER**, « Oxydation du MnSO<sub>4</sub> en dioxyde de manganèse dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%», *Electrochimica Acta*, 35 (1) (1990) 281-287.

[62] **F.MOULAI, N. CHERCHOUR, B. MESSAOUDI, L. ZERROUAL**, « Electrosynthesis and characterization of nanostructured MnO<sub>2</sub> deposited on stainless steel electrode: a comparative study with commercial EMD», *Ionics* 23 (2017) 453–460.

[63] **A. BAHLOUL**, « Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO<sub>2</sub> comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO<sub>2</sub>», thèse de doctorat en science, université de Sétif (2011).

[64] **L. GENDRE, A. SAVARY, B. SOULIER**, « Les plans d'expériences », Edition CACHAN (France) (2009).

[65] **P. TRIBOULET**, « Notions de bases sur les plans d'expériences », Lycée Niepce – Chalon sur Saône (France) (2008).

[66] **J.GOUPY, L. CREIGHTON**, « Introduction aux plans des expériences », 3<sup>ème</sup> Edition DUNOD (France) (2006).

[67] **P. MALO**, « L'épreuve E52 traitée par les plans d'expériences », Technologie 164 (2009) 34-40.

[68] **I. YAHIAOUI**, « Les plans d'expériences initiation à la contribution et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré », cours master 2, université de Bejaia (2015).

[69] **V. KAFAROV**, « Méthodes cybernétiques et technologie chimique », Edition MIR Moscou(1974).

[70] **J. GOUPY**, « Les plans d'expériences », DUNOD (2001).

[71] **P. OZIL**, « Plans d'expériences : méthode de TAGUCHI », E.N.S d'Electrochimie et d'Electrométallurgie INPG (France) (1997).

[72] **H. SIMARD**, « Outils technologiques en gestion de la qualité : trois exemples d'application des statistiques industrielles », thèse de magister, université de Montréal (Canada) (1996).

[73] **I. YAHIAOUI**, « Etude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent ( $\text{Ag}^+$ ) dans un réacteur à lit fixe », mémoire de magister, université de Bejaia (2007).

[74] **S. KARAM**, « Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt, thèse de doctorat en science », université de Limoges (France) (2004).

[75] **J. DEMONSANT**, « Comprendre et mener les plans d'expériences », Edition AFNOR (1996).

[76] **I. YAHIAOUI, F. AISSANI-BENISSAD, F. FOUCADE, A. AMRANE**, « Response surface methodology for the optimization of the electrochemical degradation of phenol on  $\text{Pb}/\text{PbO}_2$  electrode», Revue des Sciences (2011).

[77] **J.P. DIARD, B. LE GORREC, C. MONTELLA**, « Cinétique électrochimique », Edition Hermann (1997).

[78] **Y. CHATILLON**, « Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustible de type PEM en empilement », thèse de doctorat, université de Lorraine (France) (2013).

[79] **A.J. BARD, R.FAULKNER**, « Electrochemical methods, Fundamentals and Applications», 2<sup>ème</sup> Edition, New York (2001).

[80] **M.H. LECHASSEUR**, « Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse ( $MnO_2$ ) pour application dans une supercapacité électrochimique », mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, université de Montréal (Canada) (2010).

[81] **S. LHENRY**, « Nouveaux développements en microscopie électrochimique (SECM) pour l'analyse de surfaces fonctionnelles », thèse de doctorat, université de Rennes 1 (France) (2014).

[82] **E. LANKINEN, G. SUNDHOLM, P. TALONEN, H. GRANÖ, F. SUNDHOLM**, « Synthesis electropolymerization and electrochemical characterization of some new acrylate substituted thiophene derivatives », *Journal of Electroanalytical Chemistry* 460 (1999) 176-187.

[83] **M. LECLERC, F.M. DIAZ, G. WEGNER**, « Structural-analysis of poly(3-alkylthiophene)s », *Makromolekulare Chemie-Makromolekulare Chemistry and Physics*, 190 (1989) 3105-3116.

[84] **M. KERGOAT**, « Evaluation de la fluoroacidité en milieux de sels fondus », thèse de doctorat, université de Toulouse (France) (2014).

[85] **K. OULMI**, « Etude des mécanismes de dissociation de l'eau dans les membranes échangeuses d'ions », thèse de doctorat, université de Sétif-1 (2014).

[86] **S. LARFAILLOU**, « Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide », thèse de doctorat, université Paris Sud (France) (2015).

[87] **J.B. JORCIN**, « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu », thèse de doctorat, université de Toulouse (France) (2007).

[88] **J. MULLER**, « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate », thèse de doctorat, université de Paris Est-Créteil (France) (2010).

[89] **Y. SURME, A. GURTEN, E. BAYOL, E. ERSOY**, « Systematic corrosion investigation of various Cu-Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition », *Journal of Alloys and Compounds*, 485 (2009) 98-103.

[90] **B. TRACHLI**, « Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce », thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie (Paris 6), université IBN Tofail (Maroc) (2001).

[91] **K. RAHMOUNI**, « Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce », thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - université IBN Tofail (Maroc) (2005).

[92] **J.F. NICOUD**, « Principes de spectroscopie UV-visible », cours licence MPC L3 S5, université de Strasbourg (France).

[93] **F. SERNA, J. LAGNEAU, J.M. CARPENTIER**, « La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques », Chimie Nouvelle N° 116 octobre (2014).

# *Annexe*

## Annexe 1

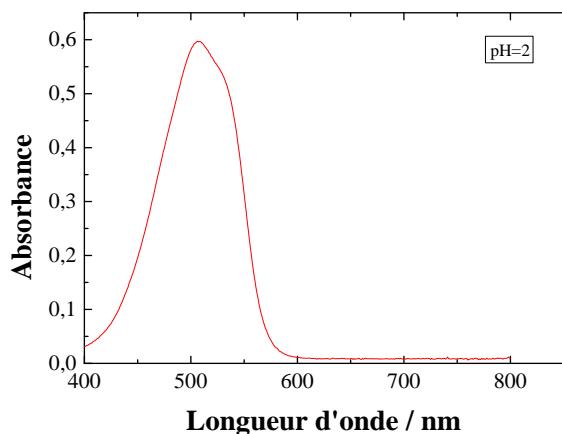
### Spectres et courbes d'étalonnage du méthylorange à différents pH

#### Solutions aqueuses de méthylorange à différents pH

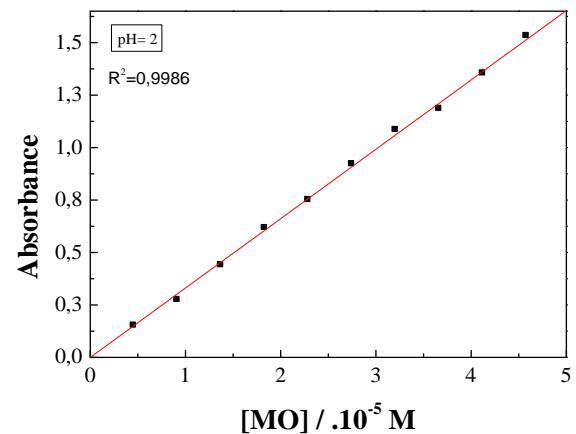


## Annexe 1 : Spectres et courbes d'étalonnage du méthylorange à différents pH

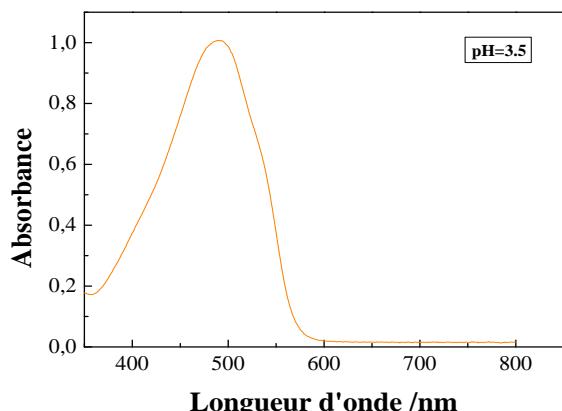
### Spectres d'absorbance et courbes d'étalonnage du méthylorange à différents pH



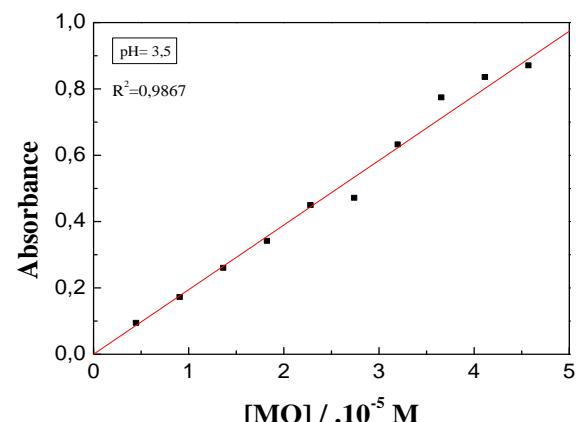
*Spectre d'absorbance UV-Visible du MO à pH= 2*



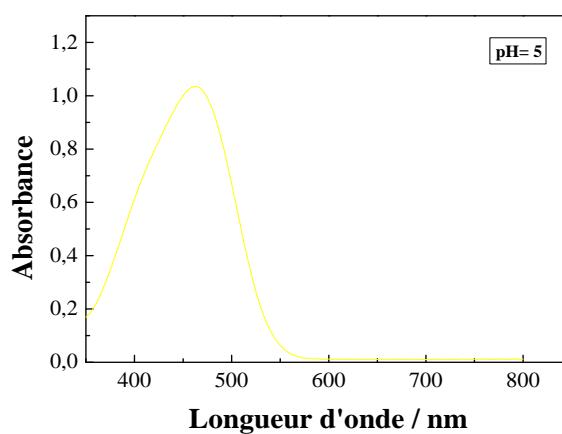
*Courbe d'étalonnage du MO à pH= 2*



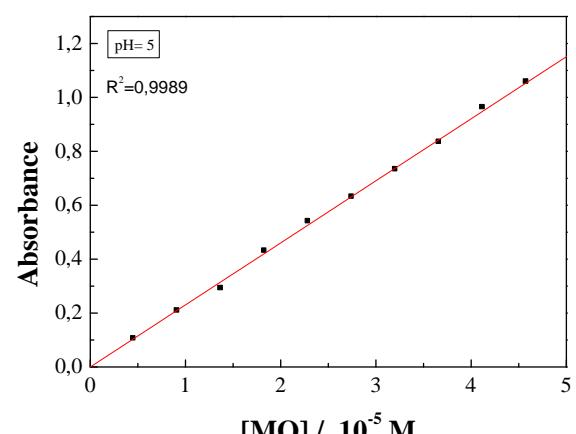
*Spectre d'absorbance UV-Visible du MO à pH= 3,5*



*Courbe d'étalonnage du MO à pH= 3,5*



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



*Courbe d'étalonnage du MO à pH= 5*

## Annexe 2

### Tables de Student et Fischer

*Table Student*

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

## Annexe 2 : Tables de Student et Fischer

### Table de Fisher

Valeurs des 95 èmes centiles (niveaux 0,05)

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

$v_1$  degrés de liberté au numérateur

$v_2$  degrés de liberté au dénominateur

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

## Résumé

La non biodégradabilité des eaux usées textiles est dû principalement à la présence de colorants synthétiques, lesquels sont difficiles à éliminer par les procédés chimiques classiques. Le présent travail a pour objectif d'apporter une contribution dans le traitement des eaux chargées en colorants. Le méthylorange (MO), colorant anionique, est pris comme molécule modèle dans ce travail. L'étude de l'influence des paramètres opératoires à savoir la concentration initiale en colorant MO, le pH et le potentiel sur la cinétique de dégradation électrochimique de ce colorant a été réalisée sur un film fin  $\text{MnO}_2$  électrodeposité sur une électrode de titane. La modélisation de ce procédé a été réalisée en faisant appel à la méthode des plans d'expériences. Un modèle de premier degré élaboré à partir d'un plan factoriel complet à deux niveaux, a montré que le pH et le potentiel ont un effet significatif sur la dégradation électrochimique de ce colorant, et que la concentration initiale en MO a un effet de synergie avec le pH dans le domaine étudié.

**Mots clés :** Film  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ , méthylorange, procédé électrochimique, plans d'expériences.

## Abstract

The non-biodegradability of textile wastewater is mainly due to the presence of synthetic dyes, which are difficult to eliminate by conventional chemical processes. The present work aims to make a contribution in the treatment of water containing dyes. Methyl orange (MO), anionic dye, is taken as a model molecule in this work. The study of the influence of the operating parameters, namely the initial concentration of OM dye, the pH and the potential on the kinetics of electrochemical degradation of this dye, was carried out on  $\text{MnO}_2$  thin film electrodeposited on a titanium electrode. Modeling of this process was carried out using the experimental design method. A first-order model developed from a two-level complete factorial design has shown that pH and potential have a significant effect on the electrochemical degradation of this dye, and that the initial MO concentration has a synergistic effect with the pH in the studied field.

**Keywords:**  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  film, methyl orange, electrochemical process, experimental designs.