

République Algérienne Démocratique Et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



## Mémoire de master

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

### Thème

**Etude de la dégradation photocatalytique hétérogène  
de polluant organique dans l'eau.**

Soutenu le : 30/06/2016.

#### Présenté par :

M<sup>elle</sup> DEFLAOUI HYNDA  
M<sup>elle</sup> DEFLAOUI OURIDA

#### Encadreur

Mme BOURUINA Saliha

#### Co-promoteur

M AIT ATHMANE Abdenour

Promotion 2016

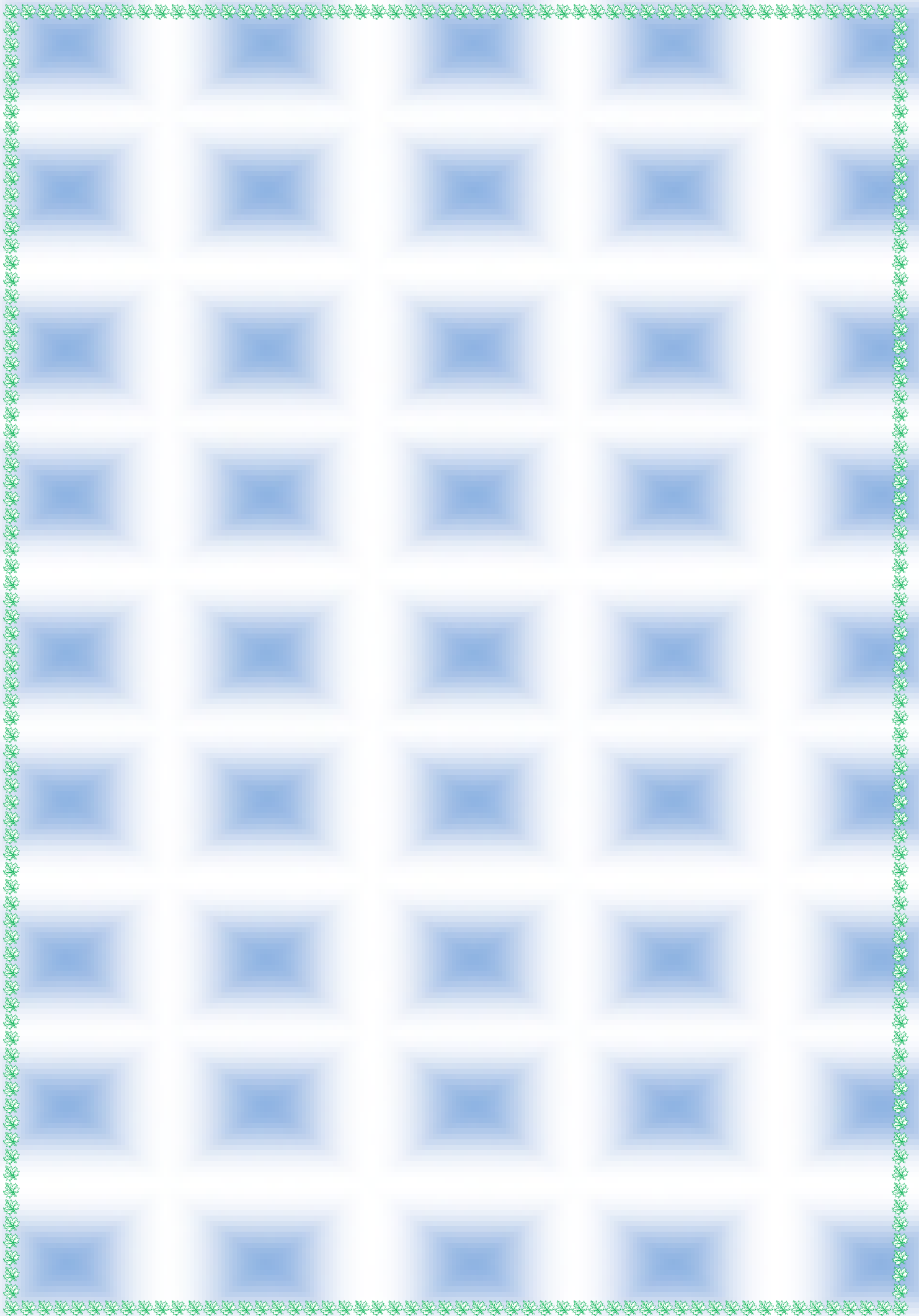
## Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui nous a aidés à réaliser ce travail.*

*Nous tenons à exprimer notre remerciement chaleureusement à Madame **BOURVINA SALIHA**, pour l'aide et la facilité des tâches lors de la préparation de ce travail, pour avoir mis tous les moyens à notre disposition tout au long de la réalisation de notre travaille.*

*Nous tenons également à remercier les membres du jury pour accepter d'examiner et de juger notre travail.*

*Aussi, nous adressons notre profonde remerciement à tous les intervenants directs ou non et plus particulièrement ceux qui nous ont encouragé et soutenu durant la réalisation de ce travail, ainsi que pour les moments de détente que nous avons partagés ensemble.*



## *Dédicaces*

*J'ai l'insigne honneur de dédicacer l'œuvre de mon mémoire aux personnes suivant :*

*-A mes parents que j'aime plus que tout, qui par leurs efforts, leurs conseils, leur persévérance, m'ont permis d'arriver à ce niveau : je ne les Ne remercierai jamais assez.*

*-A mes frères Boussaâda, Kaci, Ahmed.*

*-A mes Sœurs Fatima, Hynda.*

*Avec ma profonde gratitude.*

*DEFLAOUI OURIDA*



## *Dédicaces*

*J'ai l'insigne honneur de dédicacer l'œuvre de mon mémoire aux personnes suivant :*

*-A mes parents que j'aime plus que tout, qui par leurs efforts, leurs conseils, leur persévérance, m'ont permis d'arriver à ce niveau : je ne les Ne remercierai jamais assez.*

*-A mes frères Boussaâda, Kaci, Ahmed.*

*-A mes Sœurs Fatima, Ourida.*

*Avec ma profonde gratitude.*

*DEFLAOUI HYNDA.*

## Liste des figures

### Chapitre I Généralités sur la photocatalyse

**Figure I.1** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> anatase (Ti en bleu, O en rouge) **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure I.2** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> rutile (Ti en bleu, O en rouge).....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure I.3** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> Brookite ..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure I.4** Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique. **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure I.5** Principaux processus se produisant sur une particule de semi-conducteur.. **Erreur ! Signet non défini.**

### Chapitre II Méthodologie des plans d'expériences

**Figure II.1** Domaine de variation du facteur..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure II.2** Effet d'un facteur. .... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure II.3** Emplacement des points expérimentaux dans le domaine expérimental. ...**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure II.4** Illustration d'un plan composite à 2 facteurs..... **Erreur ! Signet non défini.**

### Chapitre III Matériels et Méthodes

**Figure III.1** photo de l'appareil de DRX. .... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure III.2** les paramètres de surface épaisseur ..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure III.3** photo de l'appareil de profilométrie..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure III.4** photo de l'appareil de spectroscopie UV-Visible ..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure III.5** spectre d'absorption du bleu méthylène..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure III.6** Photo du four de calcination ..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure III.7** Schéma de la technique d'immobilisation du TiO<sub>2</sub> par la méthode PMTP  
..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure.III.8** Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène. .... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure III.9** photo du montage expérimental comportant le petit réacteur fonctionnant en circuit fermé ..... **Erreur ! Signet non défini.**

## Chapitre IV Elaboration des modèles

**Figure IV.9** variation des réponses estimées par les modèles quadratiques avec les valeurs expérimentales.....**Erreur ! Signet non défini.**

## Chapitre V Résultats et discussion

**Figure V.1** Evolution de la transmission (a), du diamètre des cristaux (b), de l'absorption (c), de la rugosité (d) de l'épaisseur (e), en fonction de la température. **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure V.2** Variation des réponses moyennes en fonction du temps de séjour. **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure V.3** Variation des réponses moyennes en fonction de la concentration en TiO<sub>2</sub>.  
..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure V.4** Les effets d'interaction sur la réponse : épaisseur (en haut) et sur la réponse : rugosité (en bas). ..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure V.5** Tracés des courbes de contour pour les réponses : épaisseur (1ere colonne) et rugosité (2ème colonne).....51

**Figure V.6** Représentation des effets individuels de la température (à gauche), du temps de séjour (au centre) et de la concentration (à droite) sur la quantité dégradée de BM.....52

**Figure V.7** Effets d'interaction pour la quantité dégradée de BM. **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure V.8** tracé des iso-réponses pour la quantité dégradée de BM. .... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure V.9** Représentation de l'évolution de la quantité dégradée de BM en fonction de l'épaisseur et de la rugosité ..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure V.10** Optimisation de quantité dégradée de BM..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure V.11** optimisation des trois réponses : rugosité ; épaisseur et quantité dégradée de BM.  
..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure V.12** Essais de dégradation de BM (C<sub>i</sub>=3mg/L) ..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure V.13** Essais de dégradation de BM (C<sub>i</sub>=3mg/L), à la température ambiante en présence de lumière (O) et en son absence (Δ) dans le photo réacteur du laboratoire. Même plaque de catalyseur que sur la figure V.16 ..... 59



## Liste des tableaux

### Chapitre I Généralités sur la photocatalyse

|                    |   |                                    |
|--------------------|---|------------------------------------|
| <b>Tableau I.1</b> | <b>Classification succincte des POA. ....</b>     | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| <b>Tableau I.2</b> | <b>Caractéristiques du dioxyde de Titane.....</b> | <b>4</b>                           |

### Chapitre II Méthodologie des plans d'expériences

|                     |   |                                    |
|---------------------|---|------------------------------------|
| <b>Tableau II.1</b> | <b>Matrice d'expérience.....</b>                      | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| <b>Tableau II.2</b> | <b>Tableau de l'analyse de la variance ANOVA.....</b> | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |

### Chapitre III Matériels et Méthodes

|                      |   |                                    |
|----------------------|---|------------------------------------|
| <b>Tableau.III.1</b> | <b>Caractéristiques et structure chimique du colorant textile..</b> | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| <b>Tableau.III.2</b> | <b>présentation le choix des conditions expérimentales.....</b>     | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| <b>Tableau.III.3</b> | <b>Matrice des essais de plan composites. ....</b>                  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |

### Chapitre IV Elaboration des modèles

|                     |  |                                    |
|---------------------|--|------------------------------------|
| <b>Tableau IV.1</b> | <b>Valeurs extrêmes des paramètres opératoires étudiés .....</b>   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| <b>Tableau VI.2</b> | <b>Matrice des expériences du plan factoriel complet <math>2^3</math> et des 6 essais au centre.....</b> | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| <b>Tableau IV.3</b> | <b>Matrice des effets.....</b>   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| <b>Tableau IV.4</b> | <b>Valeurs estimées des coefficients pour les trois réponses (unités codées).....</b>                    | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| <b>Tableau IV.5</b> | <b>Domaine d'étude.....</b>  | <b>39</b>                          |
| <b>Tableau IV.6</b> | <b>Matrice des essais pour les trois réponses ; Ep, Ra et q. ....</b>                                    | <b>39</b>                          |



**Tableau IV.7** Matrice des effets ..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Tableau IV.8** Coefficients des équations de régression et leur signification  
..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Tableau. IV.9** analyse de la variance ANOVA pour les trois réponses ... **Erreur !  
Signet non défini.**

## **Chapitre V Résultat et discussion**

**Tableau. IV.1** Conditions opératoires optimales pour la formation des couches  
minces.....**49**

**Liste des abréviations**

**ANOVA** : l'analyse de la variance (Analyse of variance).

**BM** : Bleu de méthylène.

**V.C.R** : variable centrée réduite.

**DL** : degré de liberté.

**SC** : somme carré.

**SCM** : somme carré moyen.

**Liste des symboles**

**T** : Température (°C).

**C<sub>0</sub>** : concentration de semi-conducteur (TiO<sub>2</sub>) (g/l).

**C<sub>i</sub>** : concentration de bleu de méthylène (mg/l).

**ts et temps** : temps de séjour (min).

**x<sub>j</sub>** : variable codé.

**X<sub>j</sub>** : variable naturelle.

**R<sup>2</sup>** : coefficient de détermination (%).

**R<sup>2</sup><sub>prev</sub>** : Coefficient de détermination prévisionnelle (%).

**R<sup>2</sup><sub>aj</sub>** : Coefficient de détermination d'ajustement (%).

**S<sup>2</sup><sub>rep</sub>** : Variance de reproductibilité.

**q** : quantité dégradée de bleu de méthylène (g<sub>BM</sub>/g<sub>TiO<sub>2</sub></sub>).

**R** : rendement de dégradation de bleu de méthylène (%).

**T<sub>min</sub>** : Transmission minimal (%).

**Abs** : Absorption.

**D<sub>moy</sub>** : Diamètre moyen (nm).

**T<sub>max</sub>** : Transmission maximal (%).

**E<sub>p</sub>** : Epaisseur (nm).

**Ra** : rugosité (nm).





# Sommaires

# Sommaire

## Introduction générale

### Chapitre I Généralités sur la photocatalyse

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| I.1 Procédés d'oxydation avancée (POA) .....                  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| I.2 Photocatalyse hétérogène.....                             | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| I.2.1 Semi-conducteur (TiO <sub>2</sub> ) .....               | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| I.2.2 Principe de la photocatalyse hétérogène .....           | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| I.3 Principaux paramètres influençant la photocatalyse.....   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| I.3.1 Intensité du rayonnement UV .....                       | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| I.3.2 Influence de la température .....                       | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| I.3.3 Influence du pH.....                                    | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| I.3.4 Turbidité et la demande chimique en oxygène (DCO) ..... | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| I.3.5 Oxygène .....   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| I.3.6 Adsorption.....   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |

### Chapitre II Méthodologie des plans d'expériences

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| II .1 Présentation des plans d'expériences..... | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .1.1 Aperçu historique .....                 | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .1.2 Principe .....                          | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .1.3 Terminologie .....                      | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .1.4 Méthodologie.....                       | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .2 Modélisation .....                        | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .2.1 Principe de modélisation .....          | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .2.2 Ecriture sous forme matricielle.....    | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .2.3 Modèle linéaire du premier degré.....   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .2.3.1 Sans interaction.....                 | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .2.3.2 Avec interactions .....               | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .2.4 Modèle du deuxième degré.....           | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .3 Construction de plans d'expériences ..... | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .3.1 Plans factoriels complets .....         | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .3.2. Plans composites centrés .....         | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .4 Analyse statistique des résultats .....   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |



|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| II .4.1. Test de Student .....  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .4.2 Test de validité du modèle (Fischer) .....                    | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .4.3 Test de signification globale de la régression .....          | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| II .4.3.1 Coefficients de détermination ( $R^2$ , $R^2$ ajusté) ..... | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |

### **Chapitre III Matériels et Méthodes**

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| III.1.Méthodes des caractérisations des couches minces .....              | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| III.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....                   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| III.1.2 Profilométrie.....  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| III.1.3 Spectrophotométrie UV-Visible.....                                | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| III.1.3.1 Caractérisation des couches minces de<br>TiO <sub>2</sub> ..... | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| III.1.3.2. Analyse des solutions de Bleu de Méthylène .....               | 25                                 |
| III.1.4. Petits matériels utilisés.....                                   | 25                                 |
| III.2 Techniques de dépôt des films de TiO <sub>2</sub> .....             | 26                                 |
| III.2.1 Les réactifs.....   | 26                                 |
| III.2.2 Le protocole de préparation.....                                  | 26                                 |
| III.2.3. Plans des essais.....  | 27                                 |
| III.2.3.1 Choix des conditions expérimentales.....                        | 27                                 |
| III.2.3.2 Matrice des essais .....  | 28                                 |
| III.3 Essais de photo dégradation.....                                    | 29                                 |
| III.3.1. Préparation des solutions de Bleu de Méthylène.....              | 29                                 |
| III.3.2 Montage expérimental.....   | 30                                 |

### **Chapitre IV Elaboration des modèles**

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| IV.1 Elaboration d'un modèle de 1er degré avec interaction.....           | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| IV.1.1 Coefficients des modèles .....                                     | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| IV.1.2 Vérification de la signification des coefficients.....             | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| IV.1.3 Tests de validation de l'équation de régression .....              | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| IV.2 Modèles du second degré .....  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| IV.2.1 Matrice des expériences .....                                      | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| IV.2.2 Coefficients des équations de régression .....                     | 40                                 |
| IV.2.3 Analyse de la variance .....                                       | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| IV.2.4 comparaison des réponses calculées avec les réponses mesurées..... | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |

## Chapitre V Résultat et discussion

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| V.1 Variation des caractéristiques du dépôt en fonction des conditions opératoires..... | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.1.1 Influence de température .....  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.1.2 Influence de temps du séjour .....  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.1.3 Influence de la concentration.....  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.2 Modélisation des caractérisations des dépôts .....                                  | 49                                 |
| V.2.1 Effet principaux .....  | 49                                 |
| V.2.2. Effets d'interaction .....   | 49                                 |
| V.2.3 Tracé des courbes des iso-réponses.....   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.3 Modélisation du procédé de dégradation du bleu de méthylène .....                   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.3.1 Effet principaux et d'interaction .....   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.3.2 Effets d'interactions.....  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.3.3 Tracés des courbes de contour.....  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.3.4 Influence de l'épaisseur et de la rugosité sur la quantité dégradée               | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.4 Optimisation .....  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.5 Stabilité des couches minces .....  | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| V.6 sans source lumineuse .....   | 59                                 |

**Conclusion générale.**

**Références bibliographiques.**

**Annexes.**



# Introduction générale

L'eau est l'élément indispensable à toute forme de vie sur notre planète, sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. L'eau douce représente moins de 1% du volume total d'eau sur terre et elle est partiellement utilisable par l'homme.

La pollution de l'eau par une grande variété de substances toxiques, chimiques et biologiques et surtout les métaux lourds et les colorantes organiques, constitue un problème majeur sur la santé publique et l'environnement.[1,2].

De part son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aquatique avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur du fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels [3].

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination des colorants dans l'eau, comme l'adsorption, la biodégradation la précipitation, l'échange d'ions, mais ces procédés sont inadaptés quand il s'agit d'éliminer certains composés dits réfractaires. Le défi majeur à relever est de pouvoir exploiter les énergies renouvelables pour un traitement des eaux propre, efficace et bon marché. Les procédés d'oxydation avancée offrent une alternative prometteuse de plus en plus mise à profil dans plusieurs domaines de la dépollution.

La photocatalyse désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de la réaction d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface pour minéraliser les polluants en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>. Dans la photocatalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits [4-6].

L'objectif de ce travail est en premier lieu, de préparer des films ou des couches minces de semi-conducteur (TiO<sub>2</sub>) déposées sur des plaques en verre, puis de réaliser des

---

## Introduction générale

---

essais de photodégradation dans un réacteur fonctionnant en circuit fermé pour tester la capacité catalytique de ces couches minces.

Ce travail est composé de cinq chapitres, dont le premier est consacré à une étude bibliographique qui résume les différents types des procédés d'oxydations avancées. Le deuxième chapitre aborde une étude théorique des plans d'expériences alors que le troisième décrit l'ensemble des méthodes expérimentales et le matériel utilisé dans cette étude. Dans le quatrième chapitre sont présentées les étapes de l'élaboration des modèles basés sur la méthode des surfaces de réponses. Dans le dernier chapitre, sont rassemblés les résultats des mesures de caractérisation de dépôt et de l'élimination de bleu méthylène par le procédé photocatalyse hétérogène (UV/TiO<sub>2</sub>). Une interprétation est donnée suivie d'une optimisation des conditions opératoires liées à la préparation des couches minces assurant les meilleures caractéristiques du dépôt et une grande efficacité de la réaction photocatalytique.







# Chapitre I

Recherche bibliographiques sur la  
photocatalyse.

## **I.1 Procédés d'oxydation avancée (POA)**

Les procédés d'oxydation avancée appliqués au traitement des eaux ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques.

Toutes les POA sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$ , pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants [7]. L'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le Tableau I.1 présente une classification des POA en distinguant les procédés photochimiques de l'ensemble.

## **I.2 Photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou ( $e^-/h^+$ ) et les produits organiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur.

Plusieurs photocatalyseurs ont été testés comme TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, WO<sub>3</sub>, GaP, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CdS. CdS et GaP. Certains ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO<sub>2</sub> une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ils sont instables durant l'action photocatalytique. Le TiO<sub>2</sub>, au contraire, est le semi-conducteur le plus utilisé en

photocatalyse hétérogène en raison de sa stabilité, son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser les polluants organiques [8,9].

**Tableau I.1** Classification succincte des POA.

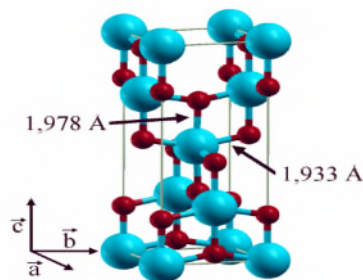
| Procédés non photochimies   | Procédés photochimiques   |                     |
|---|---|---------------------|
|   | homogènes   | hétérogènes         |
| -Peroxonation (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )<br>-Procédé Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )<br>-Sonochimie.<br>-Radiolyse.<br>-Oxydation électrochimiques. | -Photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )<br>-Photolyse d'O <sub>3</sub> (UV/O <sub>3</sub> )<br>-Photolyse peroxonation (UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )<br>-Photolyse de l'eau (UV-V/H <sub>2</sub> O)<br>-Sonophotocatalyse | -Semi-conducteur/UV |

**I.2.1 Semi-conducteur (TiO<sub>2</sub>)**

Le TiO<sub>2</sub> existe sous trois formes cristallines: Anatase, Rutile et Brookite. L'anatase et le rutile sont les formes les plus utilisées pour leur grande efficacité dans le traitement des eaux usées.

**a. Anatase**

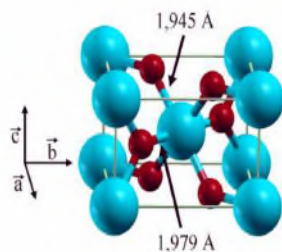
L'anatase qui exhibe une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Alors que le rutile se présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Au-delà de 700C°, l'anatase se transforme en rutile. De tels effets de température seront utilisés par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile. Les octaèdres y sont déformés. La maille est représentée sur la figure I.1.



**Figure I.1** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> anatase (Ti en bleu, O en rouge) [10].

### b. La Rutile

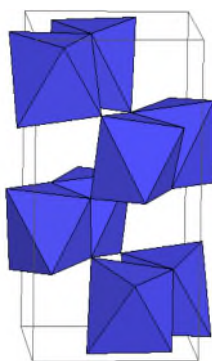
La structure TiO<sub>2</sub> rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure I.2), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti<sup>4+</sup>. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille [10].



**Figure I.2** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> rutile (Ti en bleu, O en rouge) [10].

### c. La Brookite

La Brookite est orthorhombique et est principalement observée à haute température [11].



**Figure I.3** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> Brookite [12]

Les succès dans l'utilisation du TiO<sub>2</sub> résident dans les faits suivants :

- Thermiquement stable, le processus se produit dans les conditions ambiantes.
- La minéralisation des substrats est toujours complète jusqu'à l'obtention du CO<sub>2</sub> [13].
- Peu coûteux,



- Moins polluant.
- Peut être fixé sur des supports convenables.

**Tableau I.2** Caractéristiques du dioxyde de Titane [12].

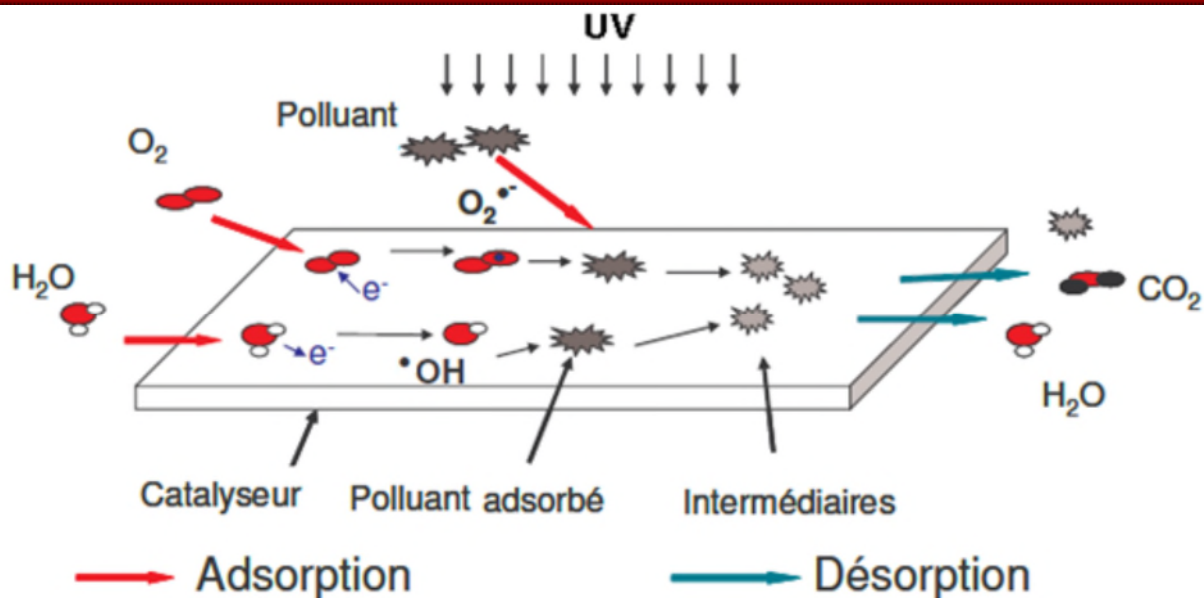
| Nom  | Dioxyde de Titane, Oxyde de titane(IV), Titania |             |                |
|--|---|-------------|----------------|
| Formule Chimique   | TiO <sub>2</sub>                                |             |                |
| Masse molaire gmol <sup>-1</sup>                                 | 79,890  |             |                |
| Apparence  | Solide blanc                                    |             |                |
| Phase Cristalline  | Rutile  | Anatase     | Brookite       |
| Système cristallin   | quadratique                                     | quadratique | Orthorhombique |
| Groupe   | P42/mnm   | I41/amd     | Pbca           |
| a (A°)   | 4,5845  | 3,7642      | 9,184          |
| b (A°)   | 2,9533  | 9,5146      | 5,145          |
| c (A°)   | 2,9533  | 9,5146      | 5,145          |
| Densité  | 4,27  | 3,89        | 4,12           |
| Volume d'espace par unité de TiO <sub>2</sub> (A° <sup>3</sup> ) | 31,0  | 34,1        | 32,2           |

### I.2.2 Principe de la photocatalyse hétérogène

La réaction photocatalytique peut être décomposée en cinq étapes [14]:

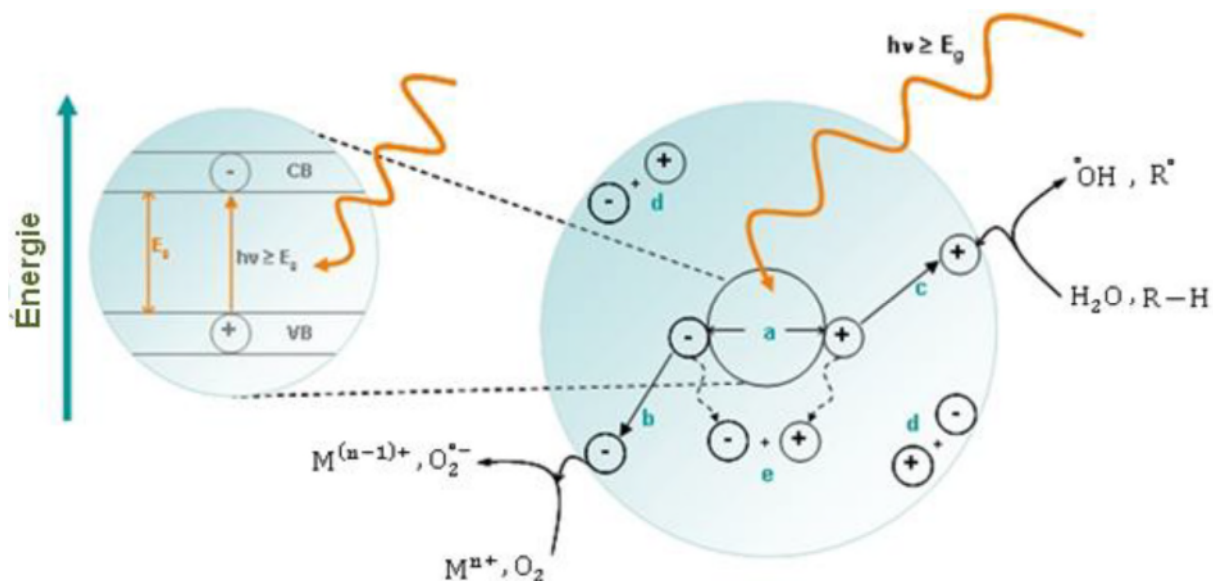
- 1 - Transfert de réactif (polluant organique) de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption du réactif sur la surface.
- 3 - Réactions en phase adsorbée.
- 4 - Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface vers la phase fluide.

Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent donc être représentées de manière globale par la figure I.4.

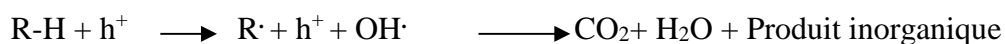
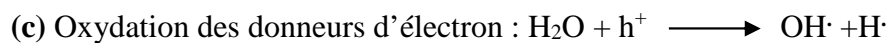
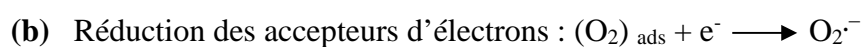
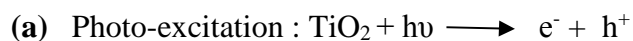


**Figure I.4** Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.

La réaction photocatalytique se produit au niveau de l'étape 3 (Figure I.5) afin d'initier les réactions d'oxydoréduction à sa surface.



**Figure I.5** Principaux processus se produisant sur une particule de semi-conducteur.



(d) et (e) Recombinaison des paires électron/trou :  $\text{TiO}_2(\text{H}^+) + \text{TiO}_2(\text{e}^-) \longrightarrow$  chaleur

### I.3 Principaux paramètres influençant la photocatalyse

#### I.3.1 L'intensité du rayonnement UV

L'irradiation lumineuse joue un rôle important dans les réactions photocatalytiques et détermine le nombre des paires d'électrons trous ( $\text{e}^-/\text{h}^+$ ) créés. En conséquence, l'augmentation de l'intensité lumineuse se traduirait par une augmentation de la vitesse de la réaction photocatalytique. A faible intensité lumineuse, la vitesse d'oxydation du polluant est proportionnelle à l'intensité de la lumière, représentée par l'équation suivante :

$$r = K \cdot I^n \dots\dots\dots \text{I.1}$$

Avec r : la vitesse d'oxydation du polluant.

I : intensité lumineuse.

K : constante de vitesse.

Où n varie de 0,5 à 1. A faible intensité, n est égal à 1, alors qu'à flux photonique élevé, n tend vers la valeur de 0,5 [14].

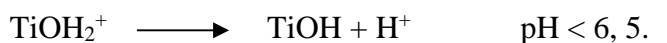
#### I.3.2 Influence de la température

Quand la température dépasse 80°C, l'adsorption exothermique du réactif A est défavorisée et tend à devenir l'étape limitante de la vitesse. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). La température optimale est généralement comprise entre 20°C et 80°C. Cette absence d'apport de chaleur est avantageuse dans le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de refroidir la solution après le traitement photocatalytique [15].

Rauf et al. [16] ont rapporté que l'augmentation de la température favorise la recombinaison des porteurs de charge, ainsi que les processus de désorption des espèces adsorbées, ce qui entraîne une diminution de l'activité photocatalytique.

#### I.3.3 Influence du pH

Le pH des solutions aqueuses affecte énormément la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Pour le  $\text{TiO}_2$ , il vaut environ  $6,0 \pm 0,5$ . Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  du  $\text{TiO}_2$ , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , comme le montrent les équilibres suivants :



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur (TiO<sub>2</sub>) ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. [17].

### I.3.4 Turbidité et la demande chimique en oxygène (DCO)

La dégradation des matières organiques déversées dans les cours d'eau entraîne une consommation de l'oxygène dissout. Cela se fait au détriment des organismes vivants et peut entraîner ainsi l'asphyxie du milieu. La pollution par les matières organiques est provoquée par les rejets industriels (industries chimiques, pétrolières, agro-alimentaires, ...) et les rejets des populations urbaines. L'importance de cette pollution dans un effluent peut être évaluée par la demande chimique en oxygène (DCO).

La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau, au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Ainsi, par la mesure de la DCO, on pourra évaluer la charge polluante d'une eau usée en matières organiques avant et après un traitement physique, chimique ou biologique afin de contrôler le fonctionnement d'une STEP et l'activité des microorganismes

### I.3.5 Oxygène

En photocatalyse, la vitesse de la réaction d'oxydation est limitée par la vitesse de séparation de charges photo générées en absence d'accepteurs d'électrons. L'oxygène présent en solution joue le rôle d'accepteur d'électrons et favorise ainsi la séparation des charges (e/h<sup>+</sup>). L'équation de Langmuir–Hinshelwood permet également de décrire la dépendance de la constante apparente de vitesse de dégradation des molécules organiques en fonction de la pression partielle de l'oxygène (P<sub>O2</sub>) présent dans le milieu réactif :

$$k_{app} = \frac{k_{O_2} P_{O_2}}{1 + k_{O_2} P_{O_2}} \dots\dots\dots I.2$$

Où  $K_{app}$  est la constante apparente de vitesse et  $K_{O_2}$  la constante de vitesse d'adsorption de l'oxygène. [18].

**I.3.6 Adsorption**

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (l'adsorbat) avec une surface (l'adsorbant). En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité [19] L'adsorption peut être de deux natures différentes

- **La chimisorption** : formation des liaisons chimiques et transfert d'électrons par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- **La physisorption** : causée par des forces d'attractions secondaires, Ces forces sont attractives et sont à l'origine de l'état liquide de la matière.



# Chapitre II

Ce chapitre permet d'étude théorique de plans  
d'expérience.

## **II .1 Présentation des plans d'expériences**

### **II .1.1 Aperçu historique**

Les premiers scientifiques qui se sont posé le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier : composition du sol, rôle des engrais, ensoleillement, température, exposition au vent, pluie, nature de l'espèce étudiée etc. Mais ils n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences. De plus, la durée des expériences constituait une contrainte supplémentaire forte [20, 21].

En 1925 c'est Fisher [22, 23], qui proposa pour la première fois, une méthode avec laquelle on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Elle a été développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais.

Puis les grandes entreprises se sont intéressées à cette méthodologie dans le cadre de l'approche qualité. Le docteur Taguchi [24] a contribué à l'expansion de l'utilisation des plans d'expériences en milieu industriel au Japon dans les années 1960.

Au cours de ces dernières années, cette méthodologie est développée dans la plupart des secteurs d'activités.

### **II .1.2 Principe**

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre des essais à des hauteurs raisonnables, c'est pourquoi l'une de leurs applications principales est la recherche des facteurs influents [21]. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats [20].

### **II .1.3 Terminologie**

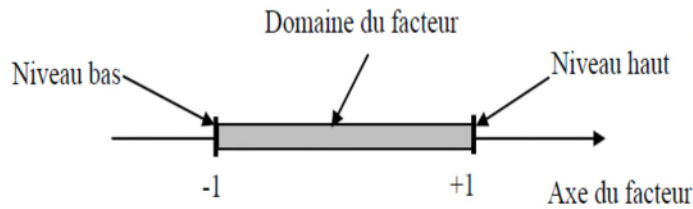
Dans la science des plans d'expériences, plusieurs termes sont utilisés, dont nous essaierons de préciser la signification et en donner la définition.

#### **1-Facteur :**

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général, un facteur varie entre deux bornes (la borne inférieure et la borne supérieure). Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas noté (-1) et le niveau haut noté (+1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau



haut, s'appelle le domaine de variation. Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation.



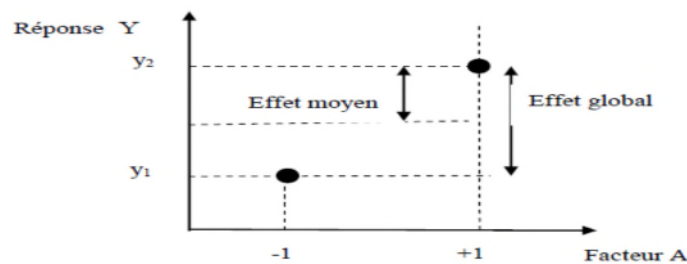
**Figure II.1** Domaine de variation du facteur.

**2- Effet d'un facteur :**

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient  $y_1$  et  $y_2$  ces valeurs (figure II -2).

Nous distinguons :

- l'effet global  $y_2 - y_1$ .
- l'effet moyen  $(y_2 - y_1) / 2$ .



**Figure II.2** Effet d'un facteur [25].

**3-La réponse :**

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses.

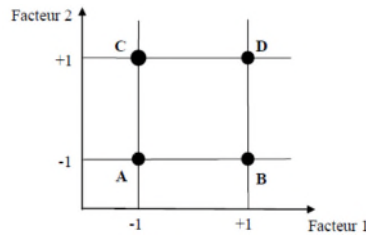
**4- Surface de réponse :**

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui définissent une surface appelée la surface de réponse.

**5- Plans d'expériences :**

Chaque point du domaine d'étude représente des conditions opératoires possibles, donc une expérience que l'opérateur peut réaliser, et l'ensemble des points expérimentaux

constitue le plan d'expérience. Pour le modèle du premier degré, les meilleurs emplacements des points expérimentaux sont les sommets du domaine d'étude [20.21].



**Figure II.3** Emplacement des points expérimentaux dans le domaine expérimental [20.21].

**6-Coordonnées centrées réduites**

Lorsque l'on attribue la valeur (- 1) au niveau bas d'un facteur et la valeur (+ 1) au niveau haut, on effectue deux **modifications** importantes:

1. **On change l'unité de mesure.** Par exemple, si le niveau bas d'un facteur est 10 °C et le niveau haut 30 °C, il y a 20 °C entre ces deux valeurs, soit 20 fois l'unité de température. Entre - 1 et + 1 il y a deux unités nouvelles. La nouvelle unité vaut 10°C, on lui donne le nom de **Pas** ;
2. **On déplace l'origine des mesures.** Dans l'exemple choisi, le milieu de l'intervalle [-1 ; 1] correspond à une température de 20 °C. La nouvelle origine, notée zéro, diffère donc de l'origine exprimée en unité courante.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle **variables centrées réduites** (v.c.r.) : centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. Le passage des variables d'origine A aux variables centrées réduites x, et inversement, est donné par la formule suivante (A<sub>0</sub> étant la valeur centrale en unités courantes).

$$x = \frac{A-A_0}{Pas} \dots\dots\dots II.1$$

L'intérêt des v.c.r. est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité [26].

**7- Matrice des expériences :**

La matrice d'expériences (Tableau II-1) définit les essais à réaliser. Le terme essai est l'équivalent de point expérimental lorsque l'on emploie la représentation en tableau des plans d'expériences. La matrice d'expériences comprend une première colonne qui identifie les essais. Les colonnes suivantes indiquent les coordonnées des points représentatifs des expériences prévues. Ce tableau peut être écrit en utilisant les unités physiques habituelles au lieu des unités centrées réduites. On parle alors de matrice de travail ou de feuille de travail [20].

**Tableau II .1** Matrice d'expérience [20]

| N° essai | Facteur 1 | Facteur 2 |
|----------|-----------|-----------|
| 1 (A)    | -1        | -1        |
| 2 (B)    | +1        | -1        |
| 3 (C)    | -1        | +1        |
| 4 (D)    | +1        | +1        |

**II .1.4 Méthodologie**

Les principales étapes de la méthode des plans d'expériences peuvent être résumées en :

**1-La préparation de l'étude qui consiste à :**

- Définir l'objectif de l'étude ;
- décrire de façon détaillée les éléments sur lesquels va porter l'expérimentation ;
- choisir la réponse qui va nous permettre d'atteindre l'objectif ;
- rechercher les facteurs qui pourraient être influents sur la réponse ;
- définir les niveaux des facteurs ;
- savoir s'il ya existence ou non d'interactions entre les facteurs ;
- examiner toutes les contraintes possibles.

**2-Le choix du plan d'expériences.****3-L'expérimentation :**

Si l'on désire obtenir une évaluation de l'erreur expérimentale pour tester la significativité des coefficients du modèle, il faut faire de vraies répétitions, c'est-à-dire qu'il faut refaire l'ensemble de toutes les manipulations que l'on réalise pour chaque essai.

**4-L'interprétation des résultats**

Les connaissances théoriques et pratiques du sujet traité sont indispensables à une bonne interprétation.

**5-L'arrêt ou la poursuite de l'étude :**

Si l'objectif a bien été défini, l'arrêt de l'étude coïncide avec l'atteinte de l'objectif. Dans le cas où l'objectif n'a pas été atteint, pour arriver au résultat souhaité, on essaye de changer de domaine ou d'appliquer un modèle plus élaboré [20].

**II .1.5. Différents types de plans**

Les plans d'expériences peuvent être classés en trois catégories. Les deux premières catégories de plans couvrent les facteurs indépendants. La troisième catégorie est réservée aux facteurs qui ne sont pas indépendants.

Par définition, les facteurs indépendants sont des facteurs dont on peut choisir les niveaux comme on le désire. Les facteurs dépendants sont des facteurs dont les niveaux sont liés entre eux par une relation [20].

- **Plans de criblage :**

Ces plans permettent de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Parmi ces plans, on distingue les plans fractionnaires et les plans factoriels complets qui sont aussi utilisés dans la modélisation.

- **Plans de modélisation :**

Ils servent à obtenir une relation précise entre les variations des facteurs retenus et celle de la réponse. Les plans composites s'avèrent très pratiques pour maîtriser le nombre d'essais et une modélisation du second degré.

- **Plans de mélanges :**

Ce sont des plans particuliers adaptés aux facteurs dépendants. Ils sont surtout utilisés pour étudier l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée.

**II .2 Modélisation****II .2.1 Principe de modélisation**

Lorsqu'on utilise les méthodes statistiques, le modèle mathématique se présente sous la forme d'un polynôme, qui est une troncature d'un développement de la série de Taylor. En traitant les données expérimentales, l'équation de régression s'écrit de la façon suivante [27]:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \dots + e \dots \dots \dots \text{II.2}$$

$b_0$  : est le terme constant de l'équation de régression.

$b_j$  : effets linéaires ;  $b_{jj}$ ; effet quadratiques.

$b_{uj}$  : effets d'interaction.

$x_j$  : représente le niveau attribué au facteur  $j$  par l'expérimentation pour réaliser un essai.

$\hat{y}$  est la réponse théorique ou prédite par le modèle.  $y$  est la valeur expérimentale ou mesurée de la réponse. Chaque valeur expérimentale  $y_i$  est sujette aux erreurs aléatoires à distribution normale  $e_i$  telle que [28]:

$$y_i = \hat{y}_i + e_i \dots\dots\dots \text{II.3.}$$

Les coefficients de l'équation (II-2) sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

$$\Phi = \sum_{k=0}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \dots\dots\dots \text{II.4.}$$

$N$  est l'étendue de l'échantillon (ou nombre d'essais).

**II .2.2 Ecriture sous forme matricielle**

Adoptons la notation matricielle qui simplifie grandement l'écriture. Pour cela nous définissons [26]:

- Le vecteur des réponses de dimension  $N \times 1$  :

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} \dots\dots\dots \text{II.5.}$$

- La matrice de la régression de dimension  $N \times (k+1)$

$$X = \begin{bmatrix} x_{01} & x_{11} & \dots & x_{k1} \\ x_{02} & x_{12} & \dots & x_{k2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{0N} & x_{1N} & \dots & x_{kN} \end{bmatrix} \dots\dots\dots \text{II.6.}$$

La première colonne correspond à la constante du modèle  $b_0$

- Le vecteur des coefficients de dimension  $(k+1) \times 1$

$$B = \begin{bmatrix} b_1 \\ \dots \\ b_j \\ \dots \\ b_k \end{bmatrix} \dots\dots\dots \text{II.7.}$$

- Le vecteur des écarts de dimension  $N \times 1$

$$E = \begin{bmatrix} e_1 \\ \dots \\ e_i \\ \dots \\ e_N \end{bmatrix} \dots \dots \dots \text{II.8.}$$

Le système à résoudre s'écrit :

$$\hat{Y} = XB + E \dots \dots \dots \text{II.9.}$$

Avec :  $E^t$  est la matrice transposée de E.

$E^t E$  est minimale si :

$$\frac{\partial E^t E}{\partial B} = 0 \dots \dots \dots \text{II.10.}$$

L'expression de la matrice colonne B des coefficients se déduit facilement comme suit :

$$B = (X^t X)^{-1} X^t Y \dots \dots \dots \text{II.11.}$$

Cette relation est valable pour tous les modèles polynomiaux quelle que soit leur degré et le nombre de leur coefficients.

**II .2.3 Modèle linéaire du premier degré**

**II .2.3.1 Sans interaction**

Si la réponse dépend de k facteurs, le modèle s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k \dots \dots \dots \text{II.12.}$$

Avec :  $b_0$  : représentant la valeur moyenne des réponses.

Pour déterminer les coefficients de ce modèle, il faut réaliser (k+1) essais d'un plan d'expériences dont la matrice de calculs X associée est une matrice d'Hadamard ( $H_{k+1}$ ).

Les matrices d'Hadamard sont des matrices particulières présentant les propriétés suivantes :

- Ses éléments sont uniquement des + 1 ou - 1 ;
- Ces matrices sont carrées et possèdent un nombre de lignes (ou de colonnes) égal à 2 ou à un multiple de 4 ;
- Ces matrices sont orthogonales, c'est-à-dire que le produit scalaire de deux lignes (ou de deux colonnes) est égal à zéro.

Donc tout coefficient  $b_j$  de l'équation de régression est déterminé par la relation suivante :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i ; j=1, k; \dots \dots \dots \text{II.13.}$$

**II .2.3.2 Avec interactions**

Ce modèle s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq u}}^k b_{uj} x_j x_u + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j \neq u}}^k b_{uij} x_u x_i x_j + \dots \dots \dots \text{II.14.}$$

Ce modèle comporte  $2^k$  coefficients, les interactions entre facteurs étant obtenues par des termes produits :

- $x_i x_j$  pour les interactions d'ordre 1 entre 2 facteurs
- $x_i x_j x_u$  pour les interactions d'ordre 2 entre 3 facteurs, etc....

Ainsi, par exemple, pour l'effet d'interaction d'ordre 1, la valeur du coefficient est déterminée par :

$$b_{uj} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ui} x_{ji} y_i ; u, j = 1, k, \text{ et } u \neq j \dots \dots \dots \text{II.15.}$$

**II .2.4 Modèle du deuxième degré**

Ce modèle permet de traduire les interventions quadratiques des divers paramètres. Il est formé à partir du modèle linéaire avec interactions limitées à l'ordre 1 par rajout de termes quadratiques :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \dots \dots \dots \text{II.16.}$$

Cette équation comporte  $2k+1+k(k-1)/2$  coefficients

**II .3 Construction de plans d'expériences**

**II .3.1 Plans factoriels complets**

Un plan factoriel complet est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude auront été réalisées : c'est le nombre maximal d'essais pour un plan d'expériences factoriel. Le nombre d'essais N se calcule d'après la formule suivante :

$$N = 2^k \text{ où } k \text{ est le nombre de facteurs.}$$

Le nombre d'essais est exactement égal au nombre de coefficients du modèle à déterminer. On vérifie bien ceci pour les plans  $2^2$  et  $2^3$  :

**Plan  $2^2$  : facteurs  $x_1$  et  $x_2$  : 4 expériences :**  $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2$

**Plan  $2^3$  : facteurs  $x_1, x_2$  et  $x_3$  : 8 expériences :**

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

**Plan  $2^4$ : facteurs  $x_1, x_2, x_3$  et  $x_4$  : 16 expériences :**

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

**II .3.2. Plans composites centrés**

La première partie de l'étude de ces plans est un plan factoriel complet ou fractionnaire complété par des points au centre pour vérifier la validité du modèle du premier degré. Si les tests de validation sont positifs (la réponse mesurée au centre du modèle est statiquement égale à la réponse calculée au même point) l'étude s'achève le plus souvent. Si les tests sont négatifs, on entreprend des essais supplémentaires pour établir un modèle du second degré [20, 25, 26]. Ainsi un plan composite centré comporte trois types de points :

- Les  $N_f$  sommets d'un plan factoriel à deux niveaux ( $N_f=2^k$ ).
- Les  $N_0$  points au centre.
- Les  $N_\alpha$  points « en étoile », situés symétriquement sur les axes du domaine à une distance  $\pm \alpha$  du centre, ( $N_\alpha = 2k$ ).

Le nombre N, des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$N = N_f + N_\alpha + N_0 \dots \dots \dots \text{II.17.}$$

$\alpha$  est la distance du centre du plan à un point en étoile, appelé « bras de l'étoile ».

avec  $\alpha$  est calculé par la relation suivant  $\alpha=N_f^{1/4}$



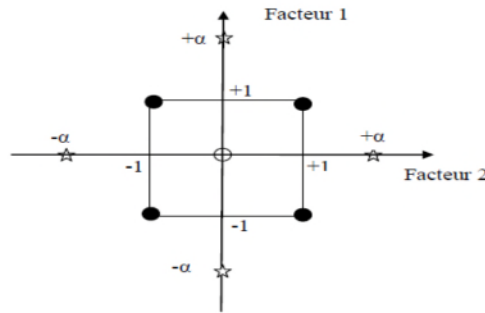


Figure II.4 Illustration d'un plan composite à 2 facteurs [20.25]

- Les points du plan factoriel ; ☆ les points en « étoile » ;
- Les points au centre

Les plans composites centrés présentent de nombreux avantages :

- Ils sont très économiques : le nombre total d'essais est réduit ;
- chaque facteur est étudié sur 5 niveaux ;
- ils permettent une modélisation séquentielle : si après avoir réalisé un plan factoriel à 2 niveaux et des points au centre, l'expérimentateur veut améliorer son modèle en ajoutant des termes carrés, il lui suffit de compléter les essais déjà réalisés par les points en étoile [27].

## II .4 Analyse statistique des résultats

### II .4.1. Test de Student

Le test de Student nous permet de vérifier la signification des coefficients de l'équation de régression, pour cela on calcule [29].

$$T_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}} \dots \dots \dots \text{II.18.}$$

Où  $T_j$  suit une loi normale.

$b_j$  est le  $j^{\text{ème}}$  coefficient de l'équation de régression ; et  $s_{b_j}$  son écart quadratique moyen.

La variance de reproductibilité  $s_{rep}^2$  est indispensable pour estimer la signification des coefficients.

$$S_{rep}^2 = \frac{1}{(N_o - 1)} \sum_{i=1}^{N_o} (y_{oi} - \bar{y}_o)^2 \dots \dots \dots \text{II.19.}$$

$Y_{0i}$  Représente la réponse au centre du domaine lors de l'essai  $i$ , et  $N_0$  le nombre de points au centre du domaine.  $\bar{y}_0$  est la moyenne des réponses mesurées au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N_0} y_{0i}}{N_0} \dots\dots\dots \text{II.20.}$$

Pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments  $C_{jj}$  de la diagonale de la matrice de dispersion  $(X^t X)^{-1}$  par la variance des mesures estimée par la variance de reproductibilité au centre du domaine [25]:

$$S_{bj}^2 = C_{jj} S_{rep}^2 \dots\dots\dots \text{II.21.}$$

Si  $X$  est orthogonale :

$$C_{jj} = \frac{1}{N} \dots\dots\dots \text{II.22.}$$

Si la valeur  $T_j$  est plus grande que la valeur tabulée  $T_\alpha (f)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  choisi et le nombre  $f$  de degrés de liberté, alors le coefficient  $b_j$  est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression [30].

Deux cas peuvent se présenter :

1. Si la matrice de corrélation  $(X^t X)^{-1}$  est diagonale ( $X$  orthogonale), les coefficients de l'équation de régression ne sont pas corrélés entre eux ; leur signification peut être vérifiée séparément pour chacun d'eux par le test de Student. L'élimination d'un coefficient non significatif n'aura pas de conséquence sur les valeurs des autres coefficients.

2. Si  $(X^t X)^{-1}$  n'est pas diagonale, les coefficients sont corrélés entre eux; il est impossible de tester séparément la signification de chaque coefficient. Le facteur correspondant à la plus petite valeur de  $t_j$  est exclu et le calcul continue [29].

L'incertitude absolue sur les coefficients  $b_j$  est donnée par la relation [25].

$$\Delta b_j = T \sqrt{S_{bj}^2} \dots\dots\dots \text{II.23.}$$

$T$  est la valeur de Student au risque 5% et  $f = (N_0 - 1)$  degrés de liberté (ddl).

**II .4.2 Test de validité du modèle (Fischer)**

L'existence ou non d'un biais nous renseigne sur le manque d'ajustement du modèle.

Pour cela, on compare la variance résiduelle  $S_{res}^2$  avec la variance expérimentale estimée par la variance de reproductibilité  $S_{rep}^2$ . [26. 30. 31]:

$$F = \frac{S_{res}^2}{S_{rep}^2} \dots\dots\dots II.24.$$

Où :

$$S_{res}^2 = \frac{E^t E}{N - \ell} \dots\dots\dots II.25$$

-Si le test F est non significatif ( $F < F$  tabulé), alors la variance résiduelle et la variance de reproductibilité sont statistiquement égales: le modèle n'est pas biaisé. La variance résiduelle peut être considérée alors comme une estimation de la variance expérimentale. L'erreur d'ajustement entre le modèle réel et le modèle postulé est négligeable devant l'erreur expérimentale.

-Si le test F est significatif, le modèle testé a un biais, il faut donc chercher un autre modèle [29].

**II .4.3 Test de signification globale de la régression [25]**

Lorsque le modèle est sans biais, on compare la variance due à la régression à la variance résiduelle en calculant le F de Fisher par la relation suivante:

$$F = \frac{\hat{B}^t X^t Y}{E^t E} * \frac{N - \ell}{\ell} \dots\dots\dots II.26$$

-Si la valeur de F est significative, les deux variances sont inégales ce qui signifie que la part des variations des réponses expliquées par la régression est significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires. Dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse; on dira que la régression est globalement significative [29].

**Tableau II.2** Tableau de l'analyse de la variance ANOVA

| Source de variation | Degré de liberté | Somme des carrés           | Variance ou carrés moyens (CM) | F de Fisher           |
|---------------------|------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Régression          | $\ell$           | $SCRC = \hat{Y}^t \hat{Y}$ | $CMR = \frac{SCRC}{\ell}$      | $F = \frac{CMR}{CME}$ |
| Résidu              | $N - \ell$       | $SCE = E^t E$              | $CME = \frac{SCE}{N - \ell}$   |                       |

|       |   |                         |  |  |
|-------|---|-------------------------|--|--|
| Total | N | SCRM = Y <sup>t</sup> Y |  |  |
|-------|---|-------------------------|--|--|

**II .4.3.1 Coefficients de détermination (R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup> ajusté)[29]**

Pour évaluer le degré d'explication d'un modèle par rapport aux réponses mesurées, on établit le rapport R<sup>2</sup>.

$$R^2 = \frac{\hat{Y}^t \hat{Y} - \bar{Y}^t \bar{Y}}{Y^t Y - \bar{Y}^t \bar{Y}} \dots\dots\dots \text{II.27}$$

R<sup>2</sup> varie entre 0 et 1.

Si R<sup>2</sup> = 0 le modèle n'explique rien.

Si R<sup>2</sup> = 1 le modèle explique toutes les réponses mesurées.

$\bar{Y}$  est la moyenne des réponses mesurées.

Le coefficient de corrélation corrigé R<sup>2</sup><sub>aj</sub> est donné par :

$$R_{aj}^2 = 1 - \frac{CME}{V(SCRM_m)} \dots\dots\dots \text{II.28.}$$

CME est la variance des résidus :

$$CME = \frac{SCE}{N - \ell} \dots\dots\dots \text{II.29.}$$

SCRM<sub>m</sub> est la somme des carrés des réponses mesurées corrigées de la moyenne:

$$SCRM_m = Y^t Y - \bar{Y}^t \bar{Y} \dots\dots\dots \text{II.30.}$$

V(SCRM<sub>m</sub>) est la variance des écarts à la moyenne.

$$V(SCRM_m) = \frac{SCRM_m}{N - 1} \dots\dots\dots \text{II.31}$$





# **Partie expérimentale**



# Chapitre III

## Introduction

Ce chapitre rassemble les techniques analytiques ainsi que le protocole opératoire suivi durant nos expériences. En premier lieu, les différents appareillages nécessaires pour la caractérisation de la surface du catalyseur sont décrits qui sont réalisés en niveau d'université de A. MIRA-BEJAIA. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons le polluant choisi : le bleu de méthylène et le réacteur où est mise en œuvre la réaction photocatalytique.

## III.1.Méthodes des caractérisations

### III.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident [35]. Par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les tailles des cristaux des couches minces TiO<sub>2</sub>, on applique la formule de Scherrer [36]32

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta_{hkl}} \dots \dots \dots \text{III.1}$$

Où : **D** est la taille des grains ([D] = nm),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta_{hkl}$  est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie K $\alpha_1$  de cuivre de longueur d'onde  $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$  les diffractogrammes ont été enregistrés de 20° à 80° (2 $\theta$ ) avec un pas de 0.01°.



**Figure III.1** photo de l'appareil de DRX.

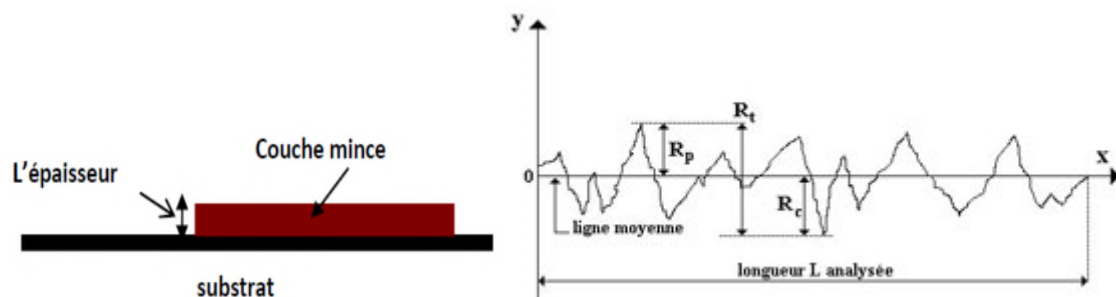


### III.1.2 Profilométrie

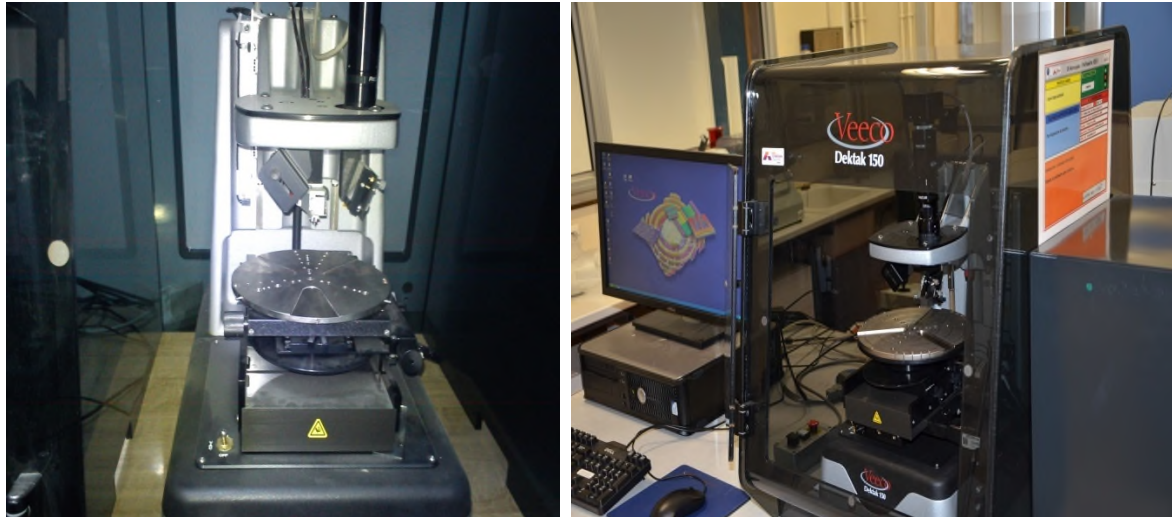
Les propriétés physiques d'une couche mince et tout particulièrement les propriétés de transport sont très fortement dépendantes de l'épaisseur " $E_p$ ". En pratique, la notion d'épaisseur d'une couche mince n'est pas du tout simple. En effet, lorsqu'une couche est tellement mince qu'elle n'est plus continue, on conçoit aisément que la notion d'épaisseur puisse être très ambiguë. D'autre part, une couche mince peut souvent s'apparenter à une sorte d'éponge sur le plan structural, ce qui revient à dire qu'elle possède dans sa structure de nombreux trous constitués, soit de molécules de gaz, soit de vide.

Une surface, quelque soit son procédé de fabrication, n'est pas une surface parfaitement lisse. Elle présente de nombreuses irrégularités, micro-géométriques ou macro-géométriques. Ces irrégularités sont définies par comparaison avec une ligne "moyenne" et sont classées en deux catégories : des aspérités ou "pics", et des cavités ou "creux". L'ensemble de ces défauts de surface constitue la rugosité. Écart moyen, ou moyenne arithmétique des distances entre pics et creux successifs. " $R_a$ " correspond à la différence entre cette distance moyenne et la "ligne centrale". Ce paramètre "moyen" permet de donner une indication générale résumant les autres paramètres de rugosité d'une surface donnée, et est par conséquent fréquemment utilisé [33].

Pour observer de façon approfondie la surface de nos couches minces (figure III.2), nous avons utilisé un profilométrie optique de modèle Veeco DEKTAK 150 qui est représenté sur la figure III.3. Il permet d'analyser les surfaces à 3 dimensions ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) où  $x$  et  $y$  régissent le plan d'observation et  $z$  l'écart entre le capteur et plan ( $x$ ,  $y$ ). Une marche est réalisée dans la couche en masquant une partie du substrat durant le dépôt. La profondeur de cette marche est mesurée par le déplacement d'un stylet sur celle-ci (Tallytep).



**Figure III.2** les paramètres de surface épaisseur (à gauche) [34], et rugosité (à droite) [33]



**Figure III.3** photo de l'appareil de profilométrie.(à notre neveu).

### III.1.3. Spectrophotométrie UV-Visible

#### III.1.3.1. Caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub>

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmission, le gap, l'absorption). Pour cela, les propriétés optiques de semi conducteur (TiO<sub>2</sub>) ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque spectro scan 50 de transmission. On peut alors obtenir les courbes de variation de la transmission et l'absorption en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV- visible (200-800nm). L'exploitation de ces courbes permet de déterminer les caractéristiques optiques, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite [35, 36].



**Figure III.4** photo de l'appareil de spectroscopie UV-Visible.

### III.1.3.2. Analyse des solutions de Bleu de Méthylène

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV-visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible type NANOCOLOR UV/VIS (MACHERY-NAGEL-MN) à la longueur d'onde de 665 nm, le spectre du bleu de méthylène est représenté par la figure ci-dessous :

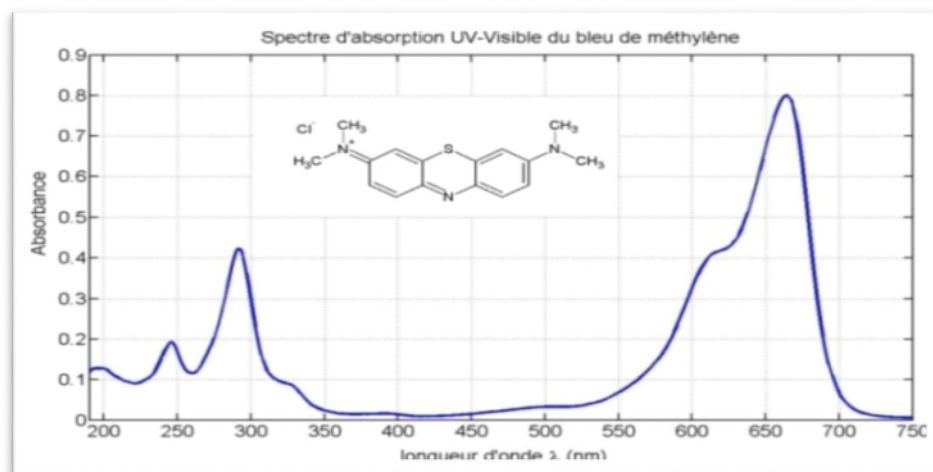


Figure III.5 spectre d'absorption du bleu méthylène

### III.1.4. Petits matériels utilisés

- **Balance analytique** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque Sartorius.
- **PH-mètre**: de marque BOECO Germany BT-675.
- **Plaque à agitation magnétique**: de marque ARE heating magnetic stirrer.
- **Four programmable** de marque Vecstar Ltd:



Figure III.6. Photo du four de calcination.

## III.2 Techniques de dépôt des films de TiO<sub>2</sub>

### III.2.1 Les réactifs

- L'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) (96% de pureté)
- Acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) (53% de pureté)
- Semi-conducteur (TiO<sub>2</sub>) sous forme de poudre.

### III.2.2 Le protocole de préparation

#### Étape 1: Préparation des solutions

- a- Préparation d'une solution d'acide nitrique de 1%.
- b- Dissolution d'une masse de semi-conducteur (TiO<sub>2</sub>) dans la solution d'éthanol préparée.
- c- Mise sous agitation constante pendant 30 min.

#### Étape 2: Préparation du substrat

##### a- Choix du substrat de dépôt

Le support le plus utilisé est évidemment la paroi en verre des réacteurs photochimiques en raison de la très bonne capacité d'accrochage entre le dioxyde de titane et la verrerie de laboratoire. La forte adhésion entre le Titane et le verre pourrait être attribuée à une sorte de frittage survenu entre les particules de catalyseur et le verre pendant le processus de calcination.

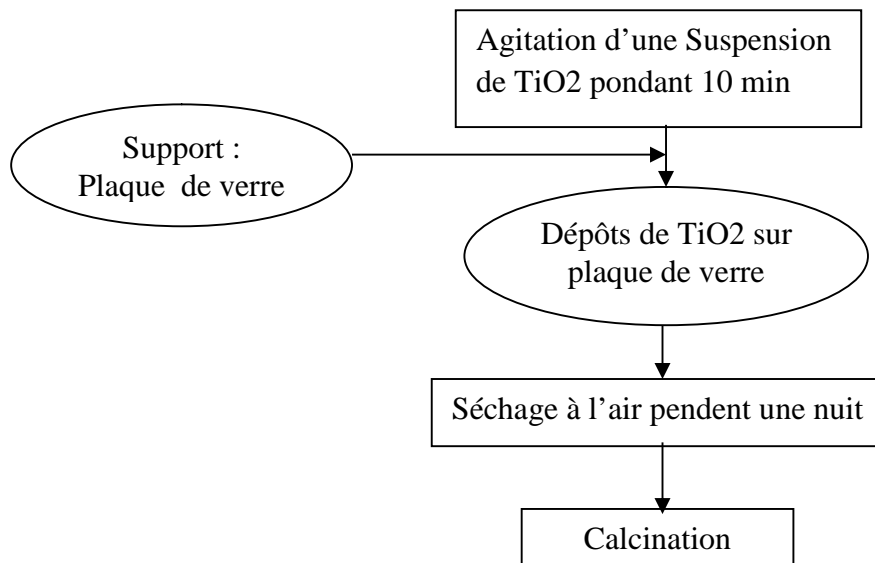
##### b- Préparation du substrat :

- Traitement des plaques avec une solution de soude pendant 10 min.
- Traitement des plaques avec de l'acétone pendant 10 min.
- Rinçage des plaques avec l'eau distillée,
- Séchage à l'air libre pendant 24 heures.

#### Étape 3: Procédure de dépôt

##### a- Fixation du catalyseur par la méthode PMTP (Previously Made Titanium Powder) :

Cette méthode a été adoptée dans ce travail pour fixer le TiO<sub>2</sub> à la surface des plaques de verre dans l'objectif de dégrader le polluant organique. Les étapes à suivre pour l'opération de fixation sont résumées sur la figure III.7.



**Figure III.7** Schéma de la technique d'immobilisation du TiO<sub>2</sub> par la méthode PMTP

#### b- Calcination des couches minces

Cette opération est réalisée dans un four programmable à températures et temps de séjours variables. L'adhésion du photocatalyseur sur le support est d'une importance primordiale, car si elle n'est pas assez forte, les grains de TiO<sub>2</sub> repasseront en phase liquide sous l'action mécanique de la recirculation de l'effluent. Ils agiront alors comme un catalyseur en suspension. C'est la phase de calcination qui permet d'augmenter l'adhérence du TiO<sub>2</sub> sur le verre ordinaire, et donc de limiter les pertes en particules. A notre connaissance, la nature des liaisons catalyseur/support n'a pas encore été déterminée dans la méthode PMTP. Les interactions électrostatiques entre les charges des particules et le support sont probablement impliquées, mais il est possible que certaines liaisons chimiques interviennent également.

### III.2.3. Plans des essais

#### III.2.3.1 Choix des conditions expérimentales

Les paramètres supposés les plus influents sur la qualité du dépôt des couches minces sont au nombre de trois :

- Température de calcination : T (°C)
- Temps de séjours des plaques dans le four : t<sub>s</sub> (min)
- Concentration de la solution de catalyseur : C(g/L)

A la lumière de la bibliographie, les intervalles de variations choisies sont consignés dans le tableau suivant.

**Tableau III.1** intervalles de variation des conditions expérimentales.

|                 | <b>-<math>\alpha</math></b> | <b>-1</b> | <b>0</b> | <b>+1</b> | <b>+<math>\alpha</math></b> |
|-----------------|-----------------------------|-----------|----------|-----------|-----------------------------|
| <b>T (°C)</b>   | 400                         | 440,53    | 500      | 559,46    | 600                         |
| <b>ts (min)</b> | 240                         | 264,32    | 300      | 335,67    | 360                         |
| <b>C (g/L)</b>  | 1,5                         | 1,72      | 2,05     | 2,3       | 2,6                         |

La valeur de  $\alpha$  est calculée selon la relation  $N_f^{1/4}$  :

$$\alpha = 1,68$$

### III.2.3.2 Matrice des essais

Le nombre d'expériences nécessaires pour la construction du plan iso-variant par rotation est donc :

$N_f=2^k$ , soit 8 essais.

$N_o=6$  essais.

$N_\alpha=2*k=6$  essais.

Soit un total de 20 essais correspondant aux 20 plaques de catalyseur.

Tableau.III.2 Matrice des essais de plan composite.

|                                | N°essai | C (g/L) | ts (min) | T (°C) |
|--------------------------------|---------|---------|----------|--------|
| Essais du plan factoriel<br>=8 | 1       | -1      | -1       | -1     |
|                                | 2       | +1      | -1       | -1     |
|                                | 3       | -1      | +1       | -1     |
|                                | 4       | +1      | +1       | -1     |
|                                | 5       | -1      | -1       | +1     |
|                                | 6       | +1      | -1       | +1     |
|                                | 7       | -1      | +1       | +1     |
|                                | 8       | +1      | +1       | +1     |
| Essais au centre<br>=6         | 9       | 0       | 0        | 0      |
|                                | 10      | 0       | 0        | 0      |
|                                | 11      | 0       | 0        | 0      |
|                                | 12      | 0       | 0        | 0      |
|                                | 13      | 0       | 0        | 0      |
|                                | 14      | 0       | 0        | 0      |
| Essais en Etoile<br>=6         | 15      | -1,68   | 0        | 0      |
|                                | 16      | +1,68   | 0        | 0      |
|                                | 17      | 0       | -1,68    | 0      |
|                                | 18      | 0       | +1,68    | 0      |
|                                | 19      | 0       | 0        | -1,68  |
|                                | 20      | 0       | 0        | +1,68  |

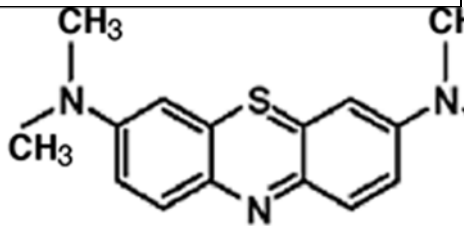
### III.3 Essais de photo dégradation

Dans cette partie, nous avons réalisé des essais de dégradation du BM dans un petit réacteur, que nous avons conçu au laboratoire.

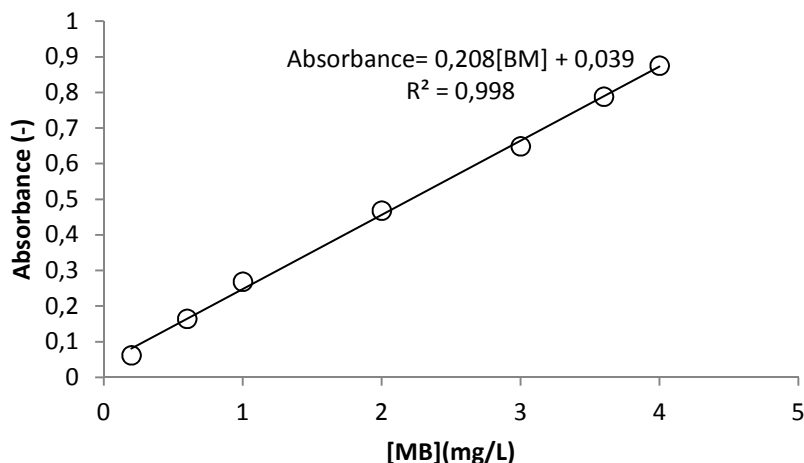
#### III.3.1. Préparation des solutions de Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène (BM), ou chlorure de Méthylthionium, est un colorant basique. La solution est préparée en dissolvant la quantité requise de ce colorant dans l'eau distillée. Ses caractéristiques et sa structure chimique sont données dans le tableau suivant.

**Tableau III.3** Caractéristiques et structure chimique du colorant Bleu de Méthylène.

|                            |  |
|----------------------------|--|
| Nom commercial             | Méthylène Bleu   |
| Formule chimique           | $C_{16}H_{18}ClN_3S$   |
| Poids moléculaire (g/mole) | 319,85270,022  |
| T° fusion                  | Décomposition à $\approx 180^\circ C$  |
| Solubilité                 | 50 g/L eau à $20^\circ C$<br>10 g/L éthanol à $20^\circ C$                         |
| Structure moléculaire      |  |

Une solution mère de BM à 50(mg/L) a été préparée dans l'eau distillée pH =4 sous agitation magnétique constante. Nous avons réalisé l'étalonnage de l'appareil avec des concentrations allant de 1 à 5 (mg/L). La longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max}$ ) d'absorption du BM est de 665 (nm). La courbe d'étalonnage de BM est reportée sur la figure (III.7).

**Figure III.8** Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

### III.3.2 Montage expérimental

Le dispositif utilisé est constitué d'un réacteur en verre de dimensions (2,6\*7,6) (cm<sup>2</sup>) posé sur un support en plastique incliné selon un angle de  $36^\circ$  (voir photo ci-dessous).

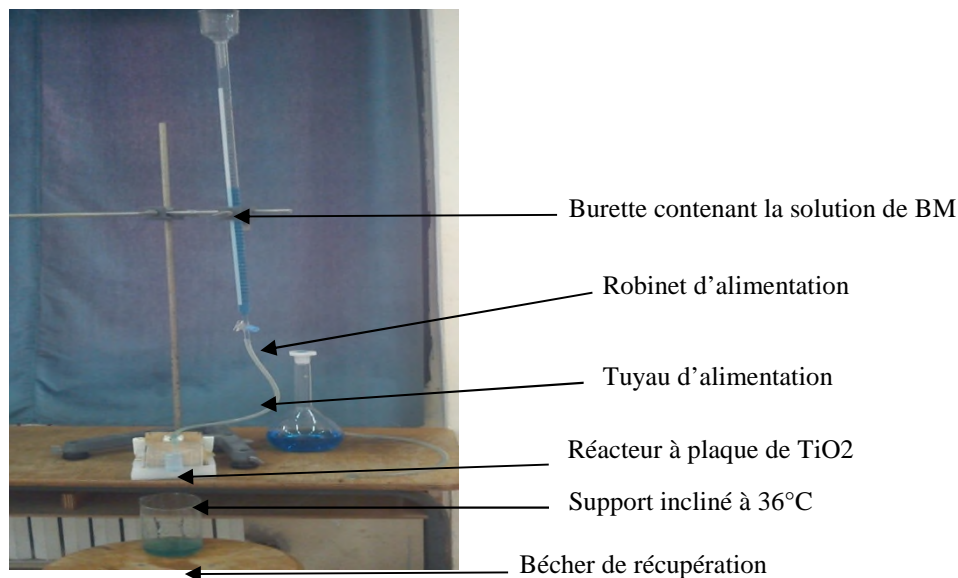
Un tube en flexible de diamètre de 0,9 (cm) est relié à une burette de 100 (ml) contenant une solution de BM de concentration initiale (3mg/L) munie d'un robinet permettant de déverser



un courant de débit de 10(ml/min) en haut du réacteur. La solution de BM ruisselle sous forme d'un film sur la surface de la plaque catalytique elle-même directement exposée aux rayonnements solaires.

-Un bécher sert à récupérer la solution à la sortie du réacteur, qui est ensuite recyclée manuellement. Des échantillons sont prélevés à intervalles de 10 (min) à la sortie.

Toutes les expériences sont réalisées à température et pression ambiantes sous irradiation solaire. Pour une meilleure dégradation du BM, le pH a été fixé à 4 et la concentration initiale de BM à 3mg/L.



**Figure III.9** photo du montage expérimental comportant le petit réacteur fonctionnant en circuit fermé.





# Chapitre IV

Élaboration des modèles mathématiques

## Introduction

Dans ce chapitre sont décrites les étapes de l'élaboration des modèles mathématiques faisant état de l'influence des différents paramètres opératoires liés à la fabrication des plaques de catalyseur. La modélisation des caractéristiques de surface du dépôt et du rendement du procédé de photo dégradation du bleu de méthylène dans un petit photo réacteur à plaque plane de laboratoire est réalisée en fonction de trois paramètres opératoires liés à la procédure de fabrication des plaques de catalyseur. A cet effet, un plan composite centré est appliqué et les résultats expérimentaux sont utilisés pour calculer les coefficients intervenant dans les différentes équations de régression. Les tests statistiques servant à valider les modèles clôturent ce chapitre.

Rappelons que les plans composites centrés se prêtent au déroulement séquentiel d'une étude. La première étape consiste à appliquer un plan factoriel complet à deux niveaux avec interaction, complété par des points au centre du domaine d'étude. Quand les tests de validation du modèle sont positifs, l'étude s'achève, sinon, des essais supplémentaires sont entrepris pour établir un modèle de second degré.

Nous avons préparé des couches minces de  $\text{TiO}_2$  sous différentes conditions opératoires (concentrations (C), températures (T) et temps de séjour (ts)). Afin d'identifier les caractérisations optiques de ces couches minces, on a appliqué les méthodes de caractérisations suivantes:

- **DRX** : pour déterminer le diamètre moyen des échantillons.
- **Profilométrie**: afin de déterminer la rugosité (Ra) et l'épaisseur (Ep) des couches minces.
- **UV-Visible** : Pour déterminer le gap optique de la transmission (T) et d'absorption (abs) des échantillons.

Dans le tableau A.1. de l'annexe, sont rassemblées toutes les valeurs des mesures effectuées sur les plaques. Dans le souci de finaliser notre mémoire de fin d'étude, nous avons délibérément choisi de ne traiter qu'une partie de ces résultats. Les réponses choisies « y » sont :

1. L'épaisseur du dépôt 'Ep' en nm,
2. La rugosité de la surface du dépôt 'Ra' en nm,
3. la quantité dégradée de BM par masse de catalyseur en g BM/g  $\text{TiO}_2$ .

Les deux premières grandeurs sont mesurées par profilométrie (voir chapitre III). La dernière est mesurée lors des essais de dégradation du BM dans le petit réacteur photo chimique de laboratoire par le suivi de l'absorbance à la longueur d'onde de 600nm.

#### IV.1. Elaboration d'un modèle de 1<sup>er</sup> degré avec interaction

Ce modèle est construit sur la base d'un plan factoriel complet à deux niveaux avec interactions. Les paramètres opératoires ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ) considérés pour la modélisation du procédé de dépôt sont respectivement : la température de cuisson des plaques, le temps de séjours dans le four, la concentration de la solution de TiO<sub>2</sub> dont les valeurs d'origine dans le domaine d'étude sont fixées à celles indiquées sur le tableau IV.1.

**Tableau IV.1** : Valeurs extrêmes des paramètres opératoires étudiés

| Paramètres Opératoires                                    | Abréviation    | Notation | Niveau minimal | Niveau maximal |
|---|----------------|----------|----------------|----------------|
| La température (°C)                                       | T              | $X_1$    | 441            | 559            |
| Le temps de séjours (min)                                 | ts             | $X_2$    | 264            | 336            |
| La concentration de la solution de TiO <sub>2</sub> (g/L) | C <sub>0</sub> | $X_3$    | 1,72           | 2,38           |

Le modèle mathématique postulé est une équation polynomiale à 8 coefficients, qui s'écrit sous la forme suivante :

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

Les variables sans dimension :  $x_1$ ;  $x_2$  et  $x_3$  correspondent respectivement à  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  déterminées par l'application des formules de passage (voir Chapitre II (eq II.1)). Les valeurs des variables naturelles  $X_j$  et codées  $x_j$  des différents paramètres opératoires ainsi que les réponses obtenues pour chaque essai sont regroupés dans le tableau IV.2, qui représente la matrice des expériences. Pour obtenir un plan ayant les propriétés d'orthogonalité et d'isovariance par rotation, le nombre ( $n_0$ ) d'expériences au centre du domaine expérimental ( $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $ts = 300$  min et  $C = 2,05\text{g/L}$ ) à réaliser doit être égal à 6.

**Tableau VI.2.** Matrice des expériences du plan factoriel complet  $2^3$  et des 6 essais au centre.

| N°<br>essai | T(°C)  | ts(min) | C (g/L) | Ep(nm)  | Ra(nm) | q<br>(gBM/gTiO <sub>2</sub> ) |
|-------------|--------|---------|---------|---------|--------|-------------------------------|
| 1           | 440,54 | 264,32  | 1,72    | 2585,60 | 266,54 | 0,286                         |
| 2           | 559,46 | 264,32  | 1,72    | 2686,50 | 166,60 | 0,295                         |
| 3           | 440,54 | 335,68  | 1,72    | 1674,94 | 183,33 | 0,429                         |
| 4           | 559,46 | 335,68  | 1,72    | 2420,54 | 216,92 | 0,275                         |
| 5           | 440,54 | 264,32  | 2,38    | 1398,47 | 187,15 | 0,388                         |
| 6           | 559,46 | 264,32  | 2,38    | 724,25  | 258,02 | 0,560                         |
| 7           | 440,54 | 335,68  | 2,38    | 1010,43 | 243,60 | 0,534                         |
| 8           | 559,46 | 335,68  | 2,38    | 2125,12 | 308,10 | 0,289                         |
| 9           | 500,00 | 300,00  | 2,05    | 2188,18 | 355,14 | 0,293                         |
| 10          | 500,00 | 300,00  | 2,05    | 2000,86 | 339,20 | 0,325                         |
| 11          | 500,00 | 300,00  | 2,05    | 1980,12 | 315,38 | 0,330                         |
| 12          | 500,00 | 300,00  | 2,05    | 1887,56 | 340,56 | 0,350                         |
| 13          | 500,00 | 300,00  | 2,05    | 2234,87 | 359,20 | 0,293                         |
| 14          | 500,00 | 300,00  | 2,05    | 2150,67 | 345,40 | 0,295                         |

#### IV.1.1. Coefficients des modèles

Dans le cas d'un plan factoriel complet, les coefficients  $b_j$  des équations de régression sont obtenus par le produit scalaire de la colonne  $y$  par les colonnes  $x_j$  correspondantes (tableau IV.3 : voir matrice des effets) qu'on divise par le nombre d'essais  $N$ . Les valeurs de ces coefficients sont regroupées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.3 : Matrice des effets

| N° essai | x <sub>0</sub> | x <sub>1</sub> | x <sub>2</sub> | x <sub>3</sub> | x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> | x <sub>1</sub> x <sub>3</sub> | x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> | x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| 1        | 1              | -1             | -1             | -1             | 1                             | 1                             | 1                             | 1  |
| 2        | 1              | 1              | -1             | -1             | -1                            | -1                            | 1                             | 1  |
| 3        | 1              | -1             | 1              | -1             | -1                            | 1                             | -1                            | 1  |
| 4        | 1              | 1              | 1              | -1             | 1                             | -1                            | -1                            | 1  |
| 5        | 1              | -1             | -1             | 1              | 1                             | -1                            | -1                            | 1  |
| 6        | 1              | 1              | -1             | 1              | -1                            | 1                             | -1                            | 1  |
| 7        | 1              | -1             | 1              | 1              | -1                            | -1                            | 1                             | 1  |
| 8        | 1              | 1              | 1              | 1              | 1                             | 1                             | 1                             | 1  |

#### IV.1.2 Vérification de la signification des coefficients

Le test de Student permet de déterminer si parmi les coefficients du modèle, il existe des coefficients non significatifs, lesquels seront éliminés de l'équation de régression car leur influence sur la réponse choisie est négligeable. La procédure de calcul consiste à déterminer (prenons par exemple le cas de la réponse «Ep »

1. La variance de reproductibilité qui est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^6 (y_i - \bar{y}_0)^2}{6-1} = 18743$$

$y_i$  : Valeur de la réponse de l'essai  $i$ ;

$\bar{y}_0$  : Moyenne des 6 essais au centre

2. Pour identifier les coefficients non significatifs par le test de Student, on détermine les valeurs de  $T_j$  pour chaque coefficient ;

$$T_j = \frac{b_j}{s_{b_j}}$$

L'écart quadratique moyen  $s_{b_j}$  est défini par :  $s_{b_j} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}}$

Les résultats des calculs effectués, sont rassemblés dans le tableau IV.4 ci-après. La valeur tabulée du test de Student (bilatéral) (voir annexe B) pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degrés de liberté :  $f = n_0 - 1 = 5$  soit  $T_{\alpha}(f) = 2,57$ .

De la comparaison des  $T_j$  calculés avec cette valeur, il est facile de remarquer que pour la réponse 2, aucun des coefficients n'est significatif alors que pour la réponse 1, les effets de la concentration et des interactions  $T^*ts$  et  $ts^*Co$  ont une influence non négligeable sur l'épaisseur du dépôt.

Remarquons qu'au lieu de comparer  $T_j$  de chaque coefficient avec la valeur tabulée pour le niveau de signification 0,05, il suffit de lire la même information sur la colonne P du tableau IV.4 (données fournies par Minitab), qui donne la probabilité que l'effet d'un coefficient soit nul. Si la P-valeur d'un coefficient est inférieure à 0,05, l'effet correspondant est significatif.

**Tableau IV.4:** Valeurs estimées des coefficients pour les trois réponses (unités codées)

| Terme          | <u>Ep (nm)</u> |        |        | <u>Ra (nm)</u> |       |        | <u>q, gBM/gTiO2</u> |       |        |
|----------------|----------------|--------|--------|----------------|-------|--------|---------------------|-------|--------|
|                | Coef           | T      | P      | Coef           | Tj    | P      | Coef                | Tj    | P      |
| <b>Cte</b>     | 1828,2         | 37,77  | 0,000  | 228,78         | 41,82 | 0,000  | 0,3819              | 44,80 | 0,000  |
| <b>T</b>       | 160,9          | 3,32   | 0,021  | 8,63           | 1,58  | 0,176* | -0,0274             | -3,22 | 0,024  |
| <b>Ts</b>      | -20,5          | -0,42  | 0,690* | 9,21           | 1,68  | 0,153* | -0,0004             | -0,05 | 0,964* |
| <b>Co</b>      | -513,7         | -10,61 | 0,000  | 20,43          | 3,74  | 0,013  | 0,0609              | 7,15  | 0,001  |
| <b>T*ts</b>    | 304,2          | 6,28   | 0,001  | 15,90          | 2,91  | 0,034  | -0,0725             | -8,50 | 0,000  |
| <b>T*Co</b>    | -50,8          | -1,05  | 0,342* | 25,22          | 4,61  | 0,006  | 0,0090              | 1,05  | 0,341* |
| <b>ts*Co</b>   | 273,7          | 5,65   | 0,002  | 17,43          | 3,19  | 0,024  | -0,0311             | -3,64 | 0,015  |
| <b>T*ts*Co</b> | 143,0          | 2,95   | 0,032  | -17,49         | -3,20 | 0,024  | -0,0318             | -3,73 | 0,014  |

\*: coefficient non significatif

Les équations des modèles s'écrivent donc en variables codées (sous réserve de validation) :

$$Ep = 1828,2 + 160,9x_1 - 513,7x_3 + 304,2x_1x_2 + 273,7x_2x_3 + 143,0x_1x_2x_3.$$

$$Ra = 228,78 + 20,43x_3 + 15,9x_1x_2 + 25,22x_1x_3 + 17,43 x_2x_3 - 17,49x_1x_2x_3.$$

$$q = 0,3819 - 0,0274x_1 + 0,609x_3 - 0,0725x_1x_2 - 0,0311x_2x_3 - 0,0318x_1x_2x_3.$$



Le signe négatif des coefficients signifie que la réponse varie dans le sens contraire en fonction de l'évolution de ces paramètres. Et le signe positif indique une variation dans le même sens.

### IV.1.3. Tests de validation de l'équation de régression

L'analyse de la variance ANOVA (Analyse Of Variance) est utilisée pour chercher les origines de variation de la réponse et vérifier l'adéquation de l'équation de régression par une analyse de la régression et une analyse des résidus. Cette analyse est effectuée dans le cadre de la régression linéaire et de l'hypothèse des moindres carrés.

#### 1- Recherche de biais:

Pour vérifier le bon ajustement du modèle, il faut d'abord calculer la valeur de F (test de Fisher) en appliquant la formule II.24 et II.25. (Chapitre II).

Si  $F_{\text{calculée}} < F_{\text{tabulée}}$  : le modèle ne présente pas de biais donc l'erreur d'ajustement entre le modèle réel et le modèle postulé est négligeable devant l'erreur expérimentale ou aléatoire. Ce test est aussi appelé 'manque d'ajustement' (lack of fit). Dans le cas contraire, le modèle testé présente un biais, il faut alors chercher un autre modèle.

Rappelons que la variance résiduelle se calcule par le rapport de la somme des carrés des résidus sur le nombre de degré de liberté  $N - \ell$

La SCR est calculée avec les coefficients significatifs du modèle :

$$S_{\text{rés}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} = 11980,4703$$

$\hat{y}_i$  : Valeur de la réponse calculée à partir du modèle,  $N = 8$  et  $\ell = 6$  ( $\ell$  est le nombre de coefficients significatifs),

$$F = \frac{S_{\text{rés}}^2}{S_{\text{rep}}^2} = 0,639$$

La valeur de  $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ , pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et les nombres de degré de liberté :  $f_1 = N - \ell = 2$  et  $f_2 = n_0 - 1 = 5$  est donnée par (voir annexe C):

$$F_{0,05}(2,5) = 5,79$$

La valeur calculée du test étant inférieure à celle tabulée, la variance de reproductibilité et la variance résiduelle peuvent être considérées comme statistiquement égales. Le modèle considéré est donc non biaisé. La part des variations non expliquées par le modèle est aléatoire. Le modèle est donc bien ajusté.

## 2- Existence de courbure

C'est au centre du domaine que nous avons le plus de chance d'observer des écarts de linéarité. Nous comparons donc la valeur au centre, donnée par le modèle, à la valeur au centre observée expérimentalement. Nous obtenons:

- Valeur donnée par le modèle : 1828,23125
- Valeur expérimentale (moyenne des essais au centre: 2073,7

Ces deux valeurs sont considérées comme nettement différentes car l'erreur relative =  $11,8\% > 5\%$  et le modèle du 1<sup>er</sup> degré est rejeté.

Il en va de même pour les deux autres réponses.

Nous concluons alors, que bien que les modèles aient montré l'influence des facteurs choisis sur les réponses, l'écart de linéarité détecté au centre du domaine nous contraint à poursuivre notre démarche en postulant pour des modèles du second degré avec interactions.

Dans ce qui suit, nous allons donc rajouter aux résultats précédents ceux du plan en 'étoile' afin de pouvoir appliquer les modèles quadratiques.

## IV.2 Modèles du second degré

### IV.2.1. Matrice des expériences

Le plan séquentiel choisi pour réaliser les essais est un plan composite centré orthogonal avec isovariance par rotation. Pour élaborer l'équation de ce modèle, on conserve les résultats des 8 essais du plan factoriel complet et des 6 essais effectués au centre du domaine et nous rajoutons 6 essais du plan en étoile afin de respecter les critères d'optimalité choisis; soit au total un nombre d'essais égal à 20. Les niveaux de chaque facteur sont définis comme l'indique le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Domaine d'étude

| Facteurs   | Niveau -1,68 | Niveau -1 | Niveau 0 | Niveau +1 | Niveau +1,68 |
|--|--------------|-----------|----------|-----------|--------------|
| La température (°C)  | 400          | 441       | 500      | 559       | 600          |
| Le temps de séjours (min)                                  | 240          | 264       | 300      | 336       | 360          |
| La concentration de la solution de TiO <sub>2</sub> (mg/L) | 1,5          | 1,72      | 2,05     | 2,38      | 2,6          |

L'ensemble des réponses enregistrées sont rassemblées dans le tableau suivant.

Tableau IV.6 Matrice des essais pour les trois réponses ; Ep, Ra et q.

| N° essai | T (°C) | ts (min) | C (g/L) | Ep (nm) | Ra (nm) | q (g <sub>BM</sub> /g <sub>TiO<sub>2</sub></sub> ) |
|----------|--------|----------|---------|---------|---------|--|
| 1        | 441    | 264      | 1,72    | 2585,6  | 266,5   | 0,286  |
| 2        | 559    | 264      | 1,72    | 2686,5  | 166,6   | 0,295  |
| 3        | 441    | 336      | 1,72    | 1674,9  | 183,3   | 0,429  |
| 4        | 559    | 336      | 1,72    | 2420,5  | 216,9   | 0,275  |
| 5        | 441    | 264      | 2,38    | 1398,5  | 187,2   | 0,388  |
| 6        | 559    | 264      | 2,38    | 724,3   | 258,0   | 0,560  |
| 7        | 441    | 336      | 2,38    | 1010,4  | 243,6   | 0,534  |
| 8        | 559    | 336      | 2,38    | 2125,1  | 308,1   | 0,289  |
| 9        | 400    | 300      | 2,05    | 1474,9  | 438,4   | 0,461  |
| 10       | 600    | 300      | 2,05    | 1068,9  | 225,8   | 0,656  |
| 11       | 500    | 240      | 2,05    | 1185,9  | 466,4   | 0,585  |
| 12       | 500    | 360      | 2,05    | 1903,4  | 143,7   | 0,337  |
| 13       | 500    | 300      | 1,5     | 1172,6  | 337,7   | 0,807  |
| 14       | 500    | 300      | 2,6     | 1152,4  | 102,6   | 0,461  |
| 15       | 500    | 300      | 2,05    | 2188,2  | 355,1   | 0,293  |
| 16       | 500    | 300      | 2,05    | 2000,9  | 399,1   | 0,325  |
| 17       | 500    | 300      | 2,05    | 1980,1  | 315,4   | 0,330  |
| 18       | 500    | 300      | 2,05    | 1887,6  | 340,6   | 0,350  |
| 19       | 500    | 300      | 2,05    | 2234,9  | 359,2   | 0,293  |
| 20       | 500    | 300      | 2,05    | 2150,7  | 345,4   | 0,295  |

## IV.2.2 Coefficients des équations de régression

Le modèle mathématique associé au plan choisi s'écrit comme suit:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2$$

Les coefficients  $b_j$  de chacune des équations de régression sont estimés par la relation suivante

(voir chapitre II) :  $B = (X^t X)^{-1} X^t Y$

où X est la matrice de calcul des effets donnée dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7 : Matrice des effets**

| N° essai | x <sub>0</sub> | x <sub>1</sub> | x <sub>2</sub> | x <sub>3</sub> | x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> | x <sub>1</sub> x <sub>3</sub> | x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> | x <sub>1</sub> <sup>2</sup> | x <sub>2</sub> <sup>2</sup> | x <sub>3</sub> <sup>2</sup> |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1        | 1              | -1             | -1             | -1             | 1                             | 1                             | 1                             | 1                           | 1                           | 1                           |
| 2        | 1              | 1              | -1             | -1             | -1                            | -1                            | 1                             | 1                           | 1                           | 1                           |
| 3        | 1              | -1             | 1              | -1             | -1                            | 1                             | -1                            | 1                           | 1                           | 1                           |
| 4        | 1              | 1              | 1              | -1             | 1                             | -1                            | -1                            | 1                           | 1                           | 1                           |
| 5        | 1              | -1             | -1             | 1              | 1                             | -1                            | -1                            | 1                           | 1                           | 1                           |
| 6        | 1              | 1              | -1             | 1              | -1                            | 1                             | -1                            | 1                           | 1                           | 1                           |
| 7        | 1              | -1             | 1              | 1              | -1                            | -1                            | 1                             | 1                           | 1                           | 1                           |
| 8        | 1              | 1              | 1              | 1              | 1                             | 1                             | 1                             | 1                           | 1                           | 1                           |
| 9        | 1              | -1,68          | 0              | 0              | 0                             | 0                             | 0                             | 2,83                        | 0                           | 0                           |
| 10       | 1              | 1,68           | 0              | 0              | 0                             | 0                             | 0                             | 2,83                        | 0                           | 0                           |
| 11       | 1              | 0              | -1,68          | 0              | 0                             | 0                             | 0                             | 0                           | 2,83                        | 0                           |
| 12       | 1              | 0              | 1,68           | 0              | 0                             | 0                             | 0                             | 0                           | 2,83                        | 0                           |
| 13       | 1              | 0              | 0              | -1,68          | 0                             | 0                             | 0                             | 0                           | 0                           | 2,83                        |
| 14       | 1              | 0              | 0              | 1,68           | 0                             | 0                             | 0                             | 0                           | 0                           | 2,83                        |
| 15       | 1              | 0              | 0              | 0              | 0                             | 0                             | 0                             | 0                           | 0                           | 0                           |
| 16       | 1              | 0              | 0              | 0              | 0                             | 0                             | 0                             | 0                           | 0                           | 0                           |
| 17       | 1              | 0              | 0              | 0              | 0                             | 0                             | 0                             | 0                           | 0                           | 0                           |
| 18       | 1              | 0              | 0              | 0              | 0                             | 0                             | 0                             | 0                           | 0                           | 0                           |
| 19       | 1              | 0              | 0              | 0              | 0                             | 0                             | 0                             | 0                           | 0                           | 0                           |
| 20       | 1              | 0              | 0              | 0              | 0                             | 0                             | 0                             | 0                           | 0                           | 0                           |

Les valeurs des coefficients estimés des 3 modèles sont regroupées dans le tableau V.8

Pour chacune des réponses, les valeurs des coefficients du modèle sont données en unités codées et correspondent aux variables de la 1<sup>ère</sup> colonne. Pour la réponse Ep par exemple, la troisième et la quatrième colonne donnent respectivement les valeurs du test de Student calculées pour chacun des coefficients ainsi que les probabilités qui leur sont associées.

**Tableau IV.8** Coefficients des équations de régression et leur signification

| Terme | Réponse Ep (nm) |        |        | Réponse Ra(nm) |        |        | Réponse q (g) |         |        |
|-------|-----------------|--------|--------|----------------|--------|--------|---------------|---------|--------|
|       | Coef            | Tj     | P      | Coef           | Tj     | P      | Coef          | Tj      | P      |
| Cte   | 2069,81         | 31,366 | 0,000  | 352,409        | 34,544 | 0,000  | 0,314617      | 31,254  | 0,000  |
| T     | -76,24          | -1,521 | 0,167* | -68,649        | -7,765 | 0,000  | 0,058110      | 7,029   | 0,000  |
| ts    | 196,84          | 3,926  | 0,004  | 26,559         | 2,130  | 0,071* | -0,080907     | -9,787  | 0,000  |
| Co    | -336,67         | -4,796 | 0,001  | -64,504        | -7,296 | 0,000  | 0,035440      | 3,105   | 0,017  |
| T*T   | -257,99         | -5,895 | 0,000  | -6,827         | -1,007 | 0,347* | 0,083648      | 12,280  | 0,000  |
| ts*ts | -161,55         | -3,691 | 0,006  | -88,874        | -8,196 | 0,000  | 0,049192      | 7,222   | 0,000  |
| Co*Co | -75,94          | -1,183 | 0,271* | -46,409        | -6,849 | 0,000  | 0,025392      | 2,592   | 0,036  |
| T*ts  | 509,87          | 7,202  | 0,000  | 97,003         | 7,385  | 0,000  | -0,158120     | -13,114 | 0,000  |
| T*Co  | 154,91          | 2,188  | 0,060* | 7,441          | 0,602  | 0,566* | -0,019695     | -1,626  | 0,148* |
| ts*Co | 68,01           | 0,961  | 0,365* | 98,535         | 7,502  | 0,000  | -0,002402     | -0,198  | 0,848* |

\*: coefficient non significatif

En tenant compte de tous les coefficients, les équations de régression en variables codées (sous réserve de validation) s'écrivent:

$$Ep \text{ (nm)} = 2069,81 - 76,24x_1 + 196,84x_2 - 336,67x_3 - 257,99x_1^2 - 161,55x_2^2 - 75,94x_3^2 + 509,87x_1x_2 + 154,91x_1x_3 + 68,01x_2x_3$$

$$Ra \text{ (nm)} = 352,409 - 68,649x_1 + 26,559x_2 - 64,504x_3 + 6,827x_1^2 - 88,874x_2^2 - 46,409x_3^2 + 97,003x_1x_2 + 7,441x_1x_3 + 98,535x_2x_3$$

$$q \text{ (g/g)} = 0,314617 + 0,05811x_1 - 0,0809x_2 + 0,0354x_3 + 0,08365x_1^2 + 0,04492x_2^2 + 0,02539x_3^2 - 0,1581x_1x_2 - 0,0197x_1x_3 - 0,0024x_2x_3$$

On remarque que l'effet de la température sur l'épaisseur est négatif, ce qui veut dire que l'élévation de la température a pour conséquence la formation de couches les plus minces. L'effet de la concentration est aussi négatif mais linéaire, c-à-d, que l'épaisseur de la couche évolue d'une manière proportionnelle mais contraire à C. De ce fait, pour obtenir des dépôts épais de TiO<sub>2</sub> sur les plaques, il faut utiliser des solutions de faible concentration et une température basse de chauffage.

L'effet d'interaction de la température avec le temps de séjours et l'effet quadratique de la température sont les plus influents sur l'épaisseur avec une P-valeur inférieure à 0.000.

L'influence de la température sur l'épaisseur est étroitement liée au temps de séjours (effet d'interaction très significatif : P-valeur <0.000). Lorsque le temps de séjours de la plaque est court, une cuisson à basse température favorise la formation de plaques de faible épaisseur alors qu'une température de cuisson élevée permet de réaliser des dépôts épais.

#### IV.2.3. Analyse de la variance

Pour vérifier le bon ajustement des modèles et valider chacune des équations de régressions, des tests de Fischer-Snedecor sont effectués. Les résultats de ces tests sont regroupés dans les tables ANOVA suivantes.

**Tableau. IV.9** analyse de la variance ANOVA pour les trois réponses

| <b>A- Analyse de la variance pour la réponse Ep (nm)</b>  |           |           |            |          |          |
|---|-----------|-----------|------------|----------|----------|
| <b>Source</b>   | <b>DL</b> | <b>SC</b> | <b>SCM</b> | <b>F</b> | <b>P</b> |
| <u>Regression</u>   | 9         | 4762283   | 529143     | 20,22    | 0,000    |
| <u>Linéaire</u>   | 3         | 1590708   | 530236     | 20,27    | 0,000    |
| <u>quadratique</u>  | 3         | 1176507   | 392169     | 14,99    | 0,001    |
| <u>Interaction</u>  | 3         | 1724579   | 574860     | 21,97    | 0,000    |
| <u>Erreur Résiduelle</u>  | 8         | 209316    | 26164      |          |          |
| <u>Lack-of-Fit</u>  | 3         | 115599    | 38533      | 2,06     | 0,225    |
| <u>Erreur Pure</u>  | 5         | 93717     | 18743      |          |          |
| <b>R<sup>2</sup> = 95,79 % ; R<sup>2</sup><sub>prev</sub> = 56,79 % et R<sup>2</sup><sub>aj</sub> = 91,05 %</b> |           |           |            |          |          |

**B- Analyse de la variance pour la réponse Ra(nm)**

| <u>Source</u>                 | <u>DL</u> | <u>SC</u>                                    | <u>SCM</u> | <u>F</u>                                   | <u>P</u> |
|-------------------------------|-----------|--|------------|--|----------|
| Regression                    | 9         | 148802                                       | 16533,5    | 26,44                                      | 0,000    |
| Linéaire                      | 3         | 53100  | 17700,0    | 28,31                                      | 0,000    |
| quadratique                   | 3         | 71687  | 23895,7    | 38,21                                      | 0,000    |
| Interaction                   | 3         | 45031  | 15010,4    | 24,00                                      | 0,000    |
| Erreur Residuelle             | 7         | 4377   | 625,3      |  |          |
| Lack-of-Fit                   | 2         | 581  | 290,6      | 0,38                                       | 0,700    |
| Erreur Pure                   | 5         | 796  | 759,2      |  |          |
| <b>R<sup>2</sup> = 97,14%</b> |           | <b>R<sup>2</sup><sub>prev</sub> = 83,56%</b> |            | <b>R<sup>2</sup><sub>aj</sub> = 93,47%</b> |          |

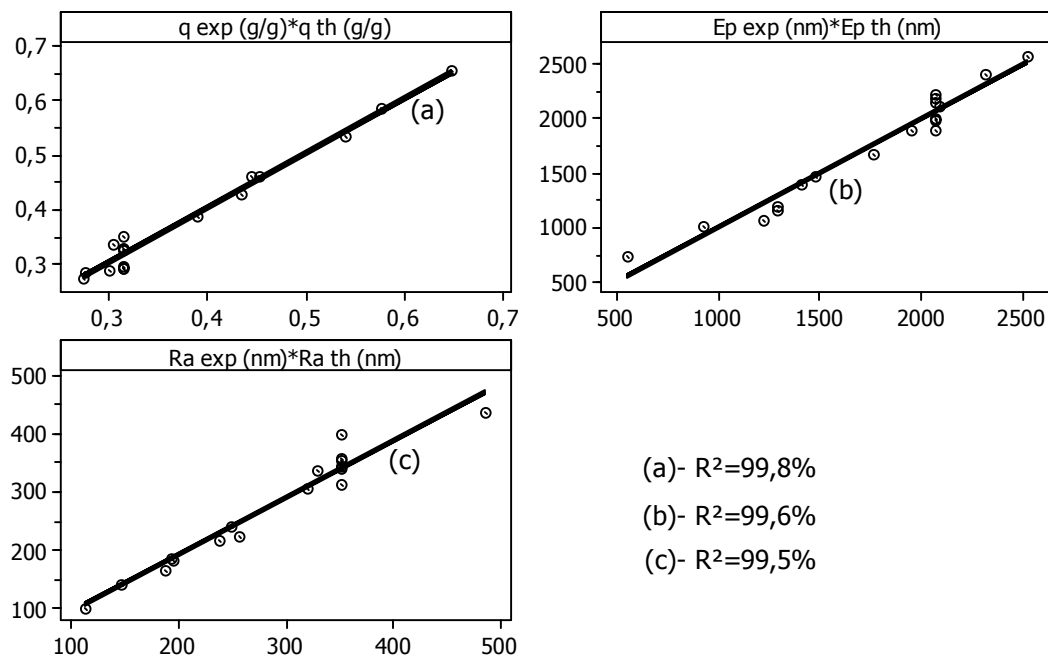
**C- Analyse de la variance pour la réponse q g/g**

| <u>Source</u>                 | <u>DL</u> | <u>SC</u>                                    | <u>SCM</u> | <u>F</u>                                   | <u>P</u> |
|-------------------------------|-----------|--|------------|--|----------|
| Regression                    | 9         | 0,211431                                     | 0,023492   | 38,60                                      | 0,000    |
| Linéaire                      | 3         | 0,081962                                     | 0,027321   | 44,89                                      | 0,000    |
| Quadratique                   | 3         | 0,112930                                     | 0,037643   | 61,85                                      | 0,000    |
| Interaction                   | 3         | 0,106690                                     | 0,035563   | 58,43                                      | 0,000    |
| Erreur Residuelle             | 7         | 0,004260                                     | 0,000609   |  |          |
| Lack-of-Fit                   | 2         | 0,001354                                     | 0,000677   | 1,16                                       | 0,384    |
| Erreur Pure                   | 5         | 0,002906                                     | 0,000581   |  |          |
| <b>R<sup>2</sup> = 98,02%</b> |           | <b>R<sup>2</sup><sub>prev</sub> = 76,59%</b> |            | <b>R<sup>2</sup><sub>aj</sub> = 95,49%</b> |          |

L'observation des résultats de cette analyse permet de tirer les conclusions suivantes :

- 1- Les trois modèles ne présentent pas de biais ; les P-valeurs correspondant au manque d'ajustement (lack of fit) sont supérieures à 0,05
- 2- Les coefficients de corrélation ajustés sont tous supérieurs à 90%, indiquant que moins de 10% seulement des variations de ces réponses ne sont pas bien 'expliquées' par les modèles.
- 3- Les valeurs élevées des coefficients de corrélation prévisionnels indiquent que ces modèles peuvent être utilisés pour prévoir les réponses futures.
- 4- La régression est significative (linéaire ; quadratique et d'interaction), les P-valeurs correspondantes sont toutes inférieures à 0,05, ce qui permet d'avancer que les modèles choisis quadratiques avec interaction sont bien adaptés pour rendre compte de la variation de chacune des réponses en fonction des paramètres opératoires : T, ts et C.

## IV.2.4 comparaison des réponses calculées avec les réponses mesurées



**Figure. IV.9** variation des réponses estimées par les modèles quadratiques avec les valeurs expérimentales

L'évolution de trois réponses calculées est linéaire en fonction des réponses mesurées. Les valeurs élevées des coefficients de corrélation confirment que les modèles choisis permettent de rendre compte de plus de 95% des variations des trois réponses.





# Chapitre V

## Résultats et discussions

## **Introduction**

L'espace du présent chapitre est réservé à la présentation et à l'interprétation des différents résultats des mesures expérimentales et de la modélisation/optimisation.

En premier lieu, nous avons tenté d'interpréter les résultats des observations effectuées sur les dépôts en fonction des variables opératoires : température de chauffage, temps de séjour dans le four et concentration de la solution de catalyseur.

Dans la deuxième partie, nous avons exploité les modèles élaborés dans le chapitre précédent afin de comprendre les relations entre les conditions opératoires et l'état de surface d'un côté et de l'autre, l'influence de ces grandeurs sur l'efficacité de la photo dégradation de BM.

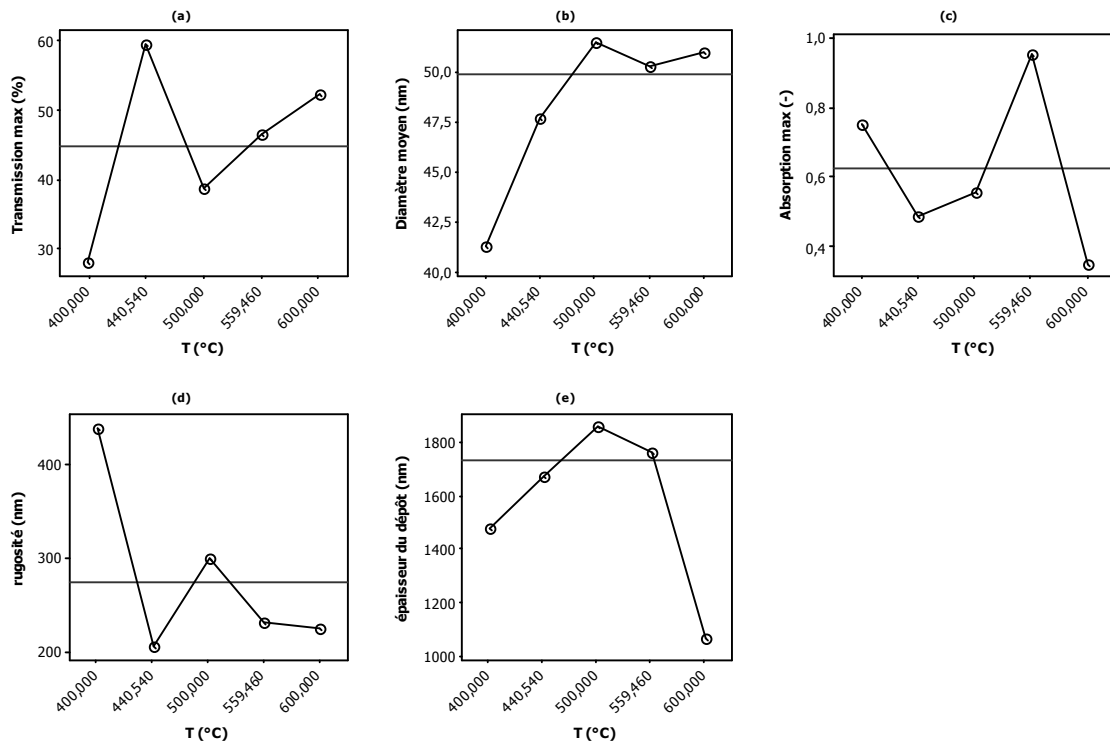
En dernier, nous avons présenté les résultats de l'optimisation effectuée par le biais du logiciel Minitab 16, de deux caractéristiques de surface : épaisseur du dépôt et rugosité ainsi que de la quantité dégradée de BM.

## **V.1 Variation des caractéristiques du dépôt en fonction des conditions opératoires**

Dans cette partie, nous allons étudier l'évolution de chaque réponse (la transmission maximale ( $T_{max}$ ), l'absorption maximale ( $Abs_{max}$ ), la rugosité ( $Ra$ ), le diamètre moyen des cristaux ( $D_{moy}$ ), l'épaisseur du dépôt ( $E_p$ )) en fonction des trois variables indépendantes :  $T$ ,  $t_s$  et  $C_o$ .

### **V.1.1 Influence de température**

La figure V.1 représente la variation de ces réponses en fonction de la température.



**Figure V.1** Evolution de la transmission (a), du diamètre des cristaux (b), de l'absorption (c), de la rugosité (d) de l'épaisseur (e), en fonction de la température.

Notons que les courbes de variation ci-dessus sont obtenues avec les valeurs moyennes des réponses mesurées pour les cinq niveaux de la température : 400- 440,5- 500- 559,5- 600°C. L'observation des courbes présentées dans la figure ci-dessus permet de tirer les conclusions suivantes :

- a- La transmission croît rapidement pour atteindre l'amplitude de 52 % quand la température de chauffage augmente de 400 (°C) à 440,5(°C) puis se stabilise.
- b- Le diamètre moyen des cristaux le plus élevé - environ 41nm- est obtenu à la température de 500 °C, au-delà de laquelle, l'évolution est imperceptible.
- c- Aux températures inférieures à 500 (°C), l'absorption est approximativement invariable puis passe par un maximum de 0,954 à la température de T= 560 (°C).
- d- Quand la température augmente de 400 °C à 600 °C, la surface du dépôt devient de plus en plus lisse, la valeur de la rugosité se stabilise à 226 (nm).
- e- L'épaisseur atteint un maximum de 1989 (nm) à la température de 560 (°C), puis diminue vers 1069 (nm) avec l'augmentation de température.

V 1.2 Influence de temps du séjour

La figure V.2 représente la variation de la transmission (T), de l'absorption (abs), de la rugosité (Ra), du diamètre (D) et de l'épaisseur (Ep) en fonction du temps de séjour.

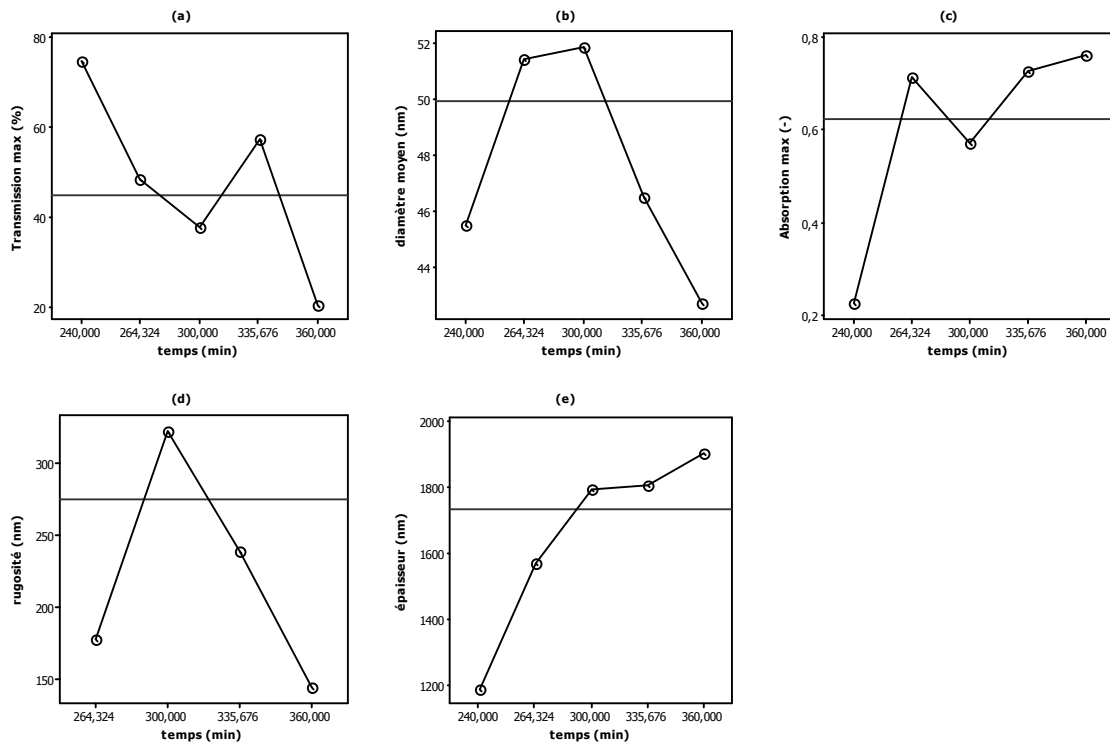


Figure V.2 Variation des réponses moyennes en fonction du temps de séjour.

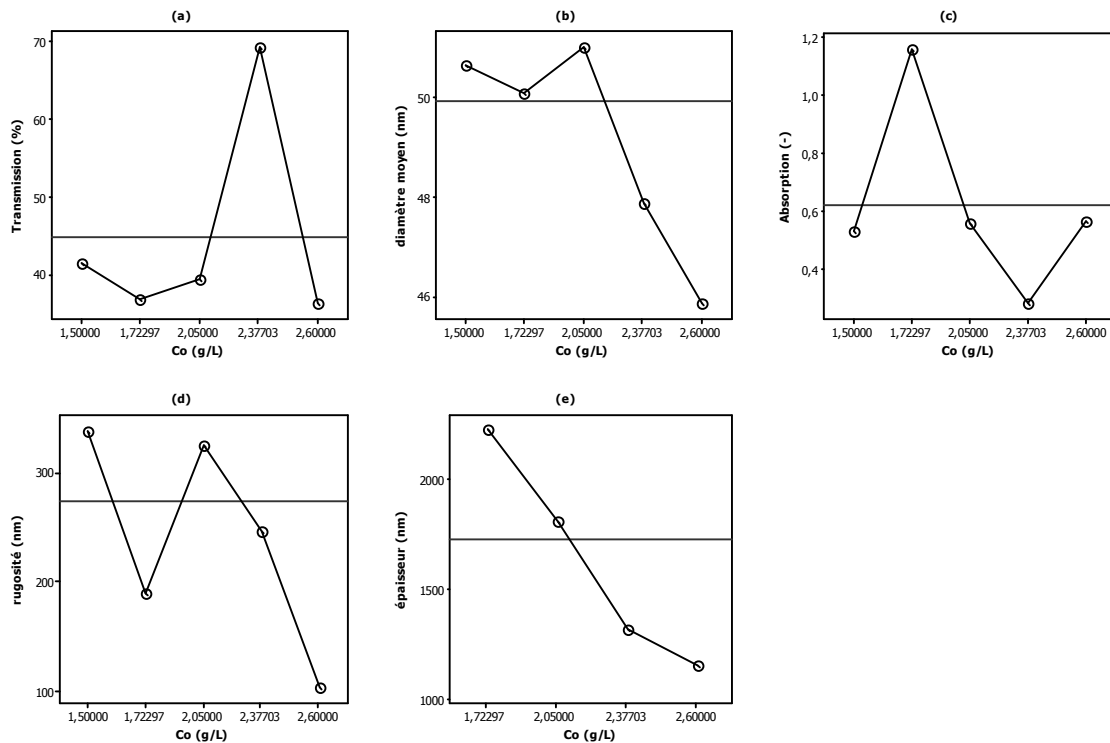
Notons aussi que les données utilisées pour ces courbes sont obtenues avec les valeurs moyennes des réponses mesurées pour les cinq niveaux du temps de séjours : 240-264,3-300-335,7-360.

Nous pouvons avancer les remarques suivantes à la lumière des observations de ces figures :

- La transmission diminue de 74,8 (%) jusqu'à 20,3 (%)(courbe (a))
- Le diamètre moyen passe par un maximum de 51 (nm) dans l'intervalle des temps de séjour [264,3 - 300] (min) (courbe(b))
- L'absorption augmente de 0,225 jusqu'à 0,761 (courbe (c ))
- La rugosité de la surface diminue de 466,4 (nm) jusqu'à 143,7 (nm) (courbe (d)).
- L'épaisseur du dépôt croît d'une manière monotone pour atteindre la valeur de 1903 (nm) (courbe (e)).

## V 1.3 Influence de la concentration

La figure V.3 représente la variation de la transmission (T), l'absorption (abs), la rugosité (Ra), le diamètre (D) et l'épaisseur (Ep) en fonction de concentration.



**Figure V.3** Variation des réponses moyennes en fonction de la concentration en TiO<sub>2</sub>.

L'observation des courbes de la figure ci-dessus a permis de tirer les conclusions suivantes :

- a- Aux concentrations inférieures à 2,05 (g/L), la transmission est approximativement invariable puis passe par un maximum de 69,3% pour C<sub>0</sub>=2,37 (g/L).
- b- L'absorption est maximale (1,162) pour C<sub>0</sub> =1,72 (g/L).
- c- Le dépôt le plus épais (environ 2342 (nm)), est obtenu à C<sub>0</sub> =1,72 (g/L).
- d- Quand la concentration de la solution de TiO<sub>2</sub> augmente de 1,5 (g/L) à 2,6 (g/L) :
  - a. le diamètre des cristaux diminue d'une manière monotone de 50,7 (nm) à 45,8 (nm).
  - b. la surface du dépôt est plus rugueuse aux faibles concentrations

## Synthèse

Les différentes méthodes de caractérisation ont permis de déduire les conditions optimales pour avoir des caractéristiques meilleures des couches minces déposées. Le tableau V.1 ci-dessous résume ces conditions.

**Tableau V.1** Conditions opératoires optimales pour la formation des couches minces.

| Valeurs maximales des caractéristiques | Conditions opératoires optimales |                       |                     |
|--|----------------------------------|-----------------------|---------------------|
|  | Température (°C)                 | Temps de séjour (min) | Concentration (g/L) |
| Transmission                           | 600                              | 240                   | 2,37                |
| Diamètre                               | > 500                            | [264-300]             | 2,05                |
| Epaisseur                              | 559,5                            | >246                  | 1,72                |
| Rugosité                               | 400                              | 300                   | >2,05               |
| Absorption                             | 559,5                            | 360                   | 1,72                |

## V.2 Modélisation des caractérisations des dépôts

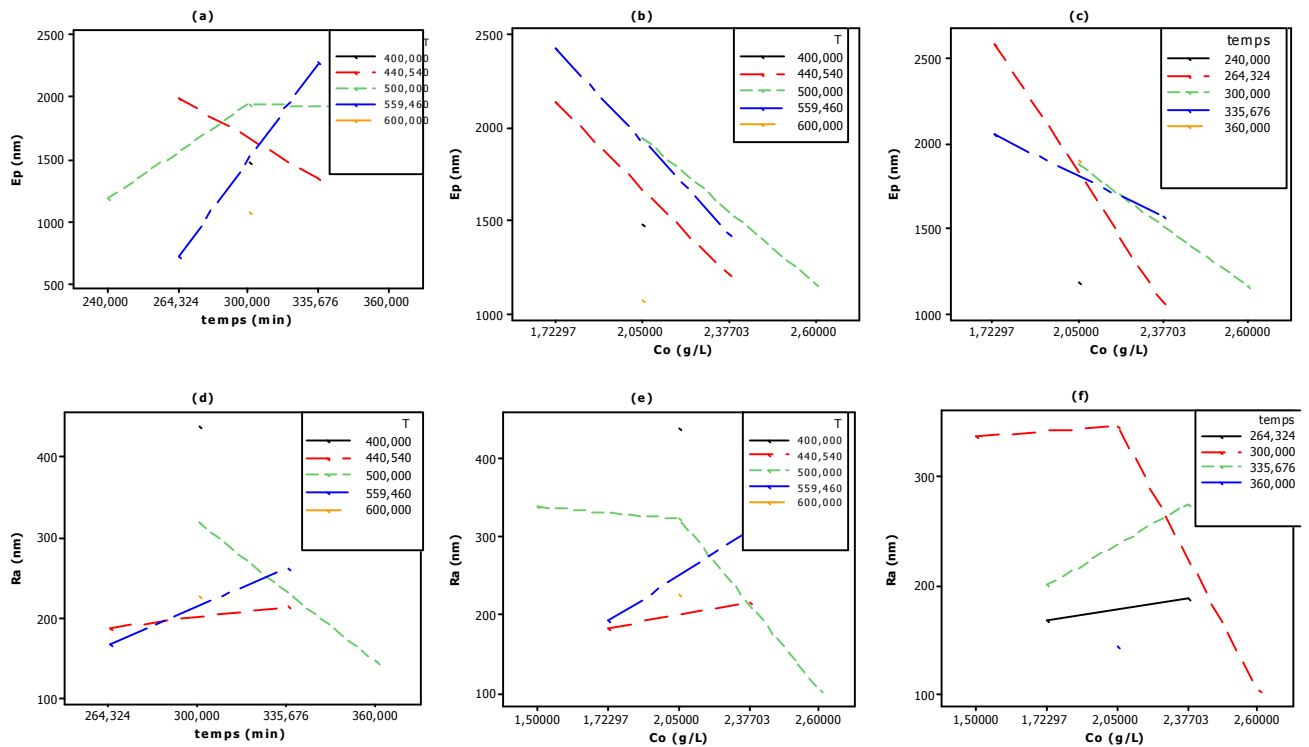
L'exploitation des modèles élaborés dans le chapitre précédent est réalisée par les tracés des effets principaux et d'interaction pour les deux réponses choisies pour la modélisation, ainsi que par l'examen des courbes de contour (iso réponses).

### V.2.1 Effet principaux

Les effets individuels de chacun des paramètres opératoires sur les deux réponses : L'épaisseur (Ep) et la rugosité (Ra) sont discutés dans la section précédente avec les autres caractéristiques du dépôt.

### V.2.2 Effets d'interaction

Sur la figure V.4 on a rassemblé les courbes donnant les effets d'interaction entre la concentration, la température et le temps de séjour sur les deux caractéristiques du dépôt.



**Figure V.4** Les effets d'interaction sur la réponse : épaisseur (en haut) et sur la réponse : rugosité (en bas).

A travers ces courbes, on remarque qu'il existe une forte interaction entre le temps de séjour et la température sur les deux caractéristiques. Une interaction de moindre ampleur existe aussi entre le temps et la concentration. Les effets d'interaction température-concentration sont plus faibles.

### V.2.3 Tracé des courbes des iso-réponses

La figure V.5 présente les courbes iso-réponse pour l'épaisseur et la rugosité. De l'observation de ces courbes, il est facile de délimiter les zones de variation maximale de ces réponses (en vert) :

Ainsi pour les dépôts les plus épais sont obtenus pour :

- Une température élevée avec un temps de séjour élevé ;
- Une température moyenne avec des concentrations faibles ;
- Des concentrations faibles avec un temps de séjour entre 290 min et 325 min.

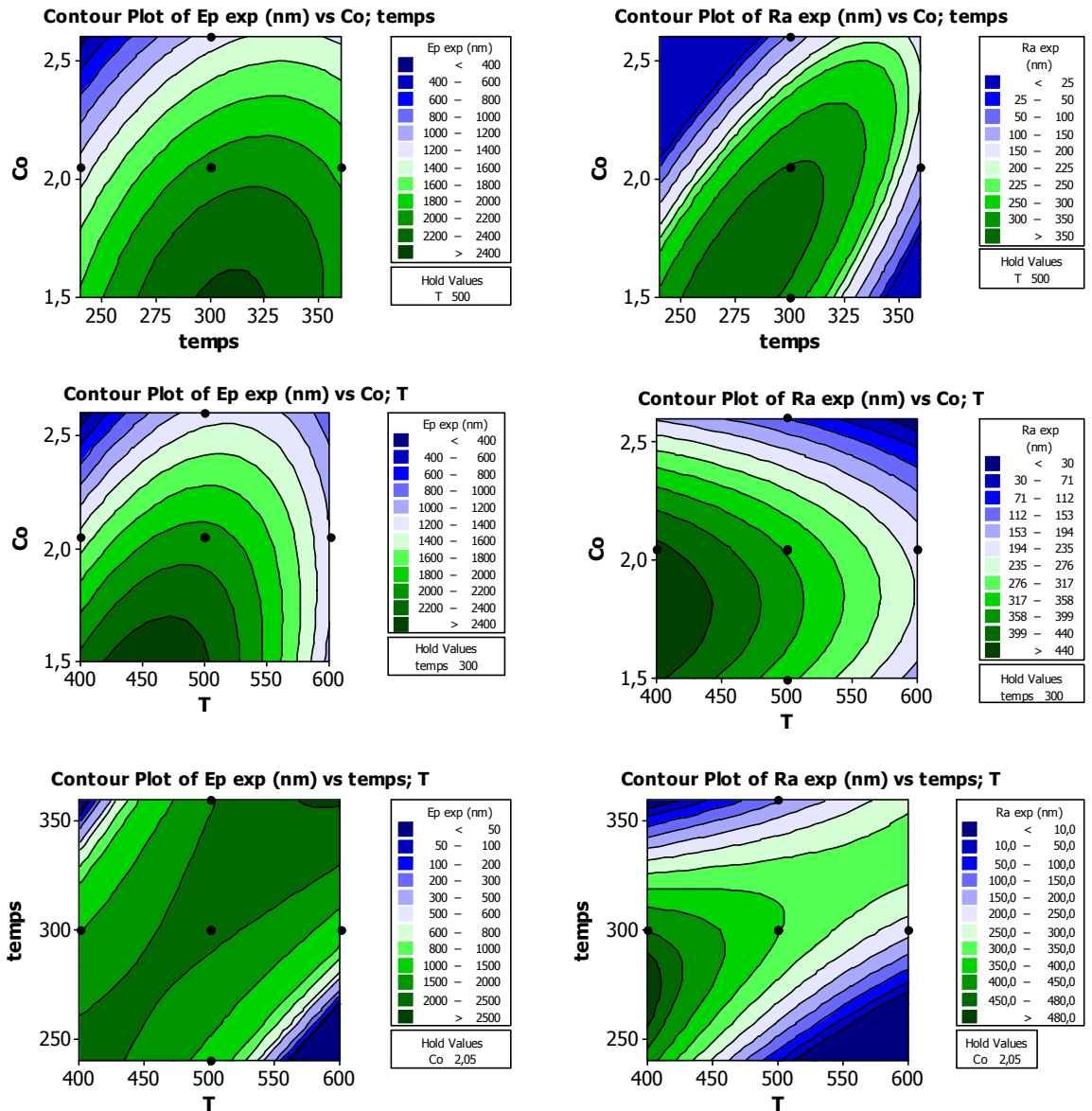


Figure .V.5 Tracés des courbes de contour pour les réponses : épaisseur (1ere colonne) et rugosité (2<sup>ème</sup> colonne)

Et les surfaces les plus rugueuses sont fabriquées sous les conditions suivantes :

- A faible température et pour des temps de séjour inférieurs à 300 (min) ;
- A faible température et pour des concentrations inférieures à 2 (g/L) ;
- Des températures inférieures à 470 (°C) et des concentrations n'excédant pas 2.25 (g/L) ;

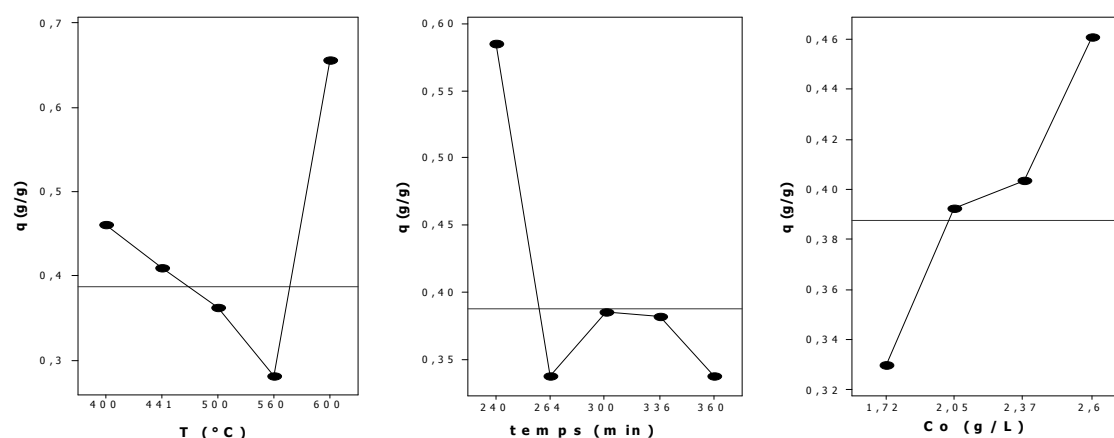


### V.3 Modélisation du procédé de dégradation du bleu de méthylène

L'étude de la photodégradation du bleu de méthylène est effectuée dans un photo-réacteur sous irradiation naturelle. L'objectif visé par cette modélisation est de tester l'efficacité des couches minces élaborées sous différentes conditions opératoires tout en suivant l'évolution de la quantité dégradée de bleu de méthylène par rapport à 1g de semi-conducteur.

#### V.3.1 Effet principaux et d'interaction

Sur la figure V.6, les courbes donnent l'évolution de la quantité dégradée de bleu de méthylène ( $q$ ) en fonction des conditions opératoires liées à la préparation des plaques de catalyseur ( $Co$  ;  $T$  ;  $ts$ ).



**Figure V.6** Représentation des effets individuels de la température (à gauche), du temps de séjour (au centre) et de la concentration (à droite) sur la quantité dégradée de BM.

Il convient de rappeler ici l'équation de régression de la réponse  $q$  :

$$q(\text{g/g}) = 0,314617 + 0,05811x_1 - 0,0809x_2 + 0,0354x_3 + 0,08365x_1^2 + 0,04492x_2^2 + 0,02539x_3^2 - 0,1581x_1x_2 - 0,0197x_1x_3 - 0,0024x_2x_3$$

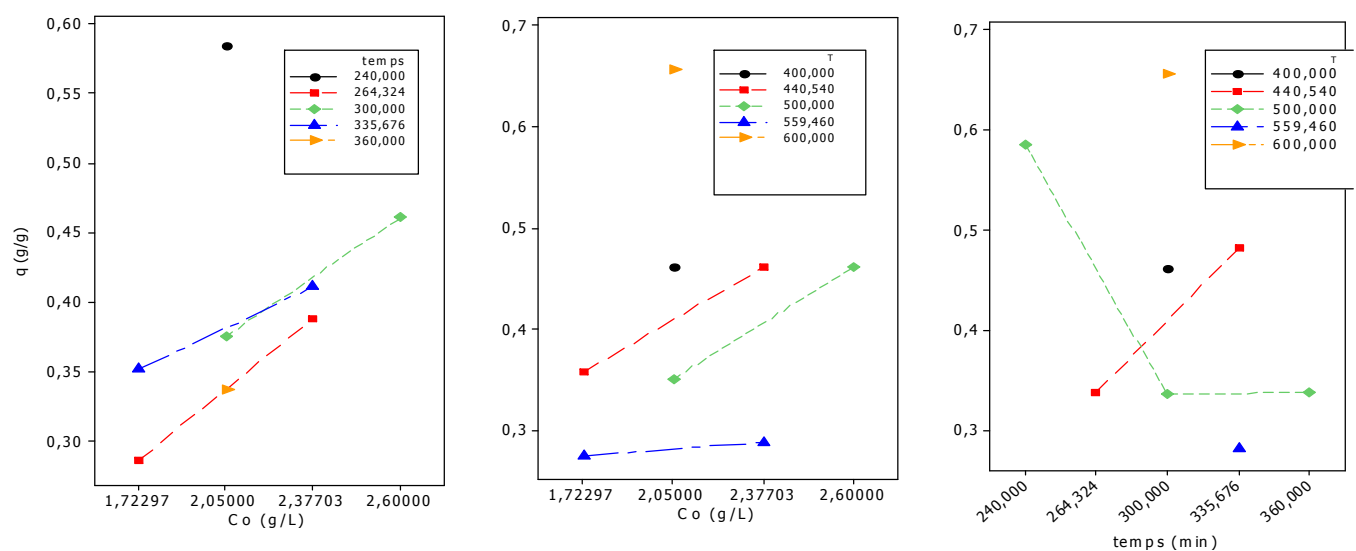
L'observation des courbes de la figure ci-dessus et du signe des coefficients, permet de tirer les conclusions suivantes :

- a- Le signe positif des coefficients de la température ( $x_1$ ) et de la concentration ( $x_3$ ) indique que de grandes valeurs de ces paramètres améliorent la réaction de dégradation. Alors que l'augmentation du temps de séjours va à l'encontre de cette dégradation (signe négatif du coefficient de  $x_2$ ).

- b- Une solution concentrée de semi-conducteur améliore la dégradation de BM.
- c- Les temps de séjours les plus courts des couches minces dans le four, assurent une dégradation plus grande de la quantité de BM.
- d- La plus grande quantité dégradée BM est obtenue sur les plaques cuites à une température égale à 600 (°C) et même de 400 (°C).

**V.3.2 Effets d'interactions**

La figure V.10 montre les effets d'interaction double des trois paramètres : (temps, Co) ;(T, Co) et (T; temps), sur la quantité dégradée de bleu de méthylène (q).

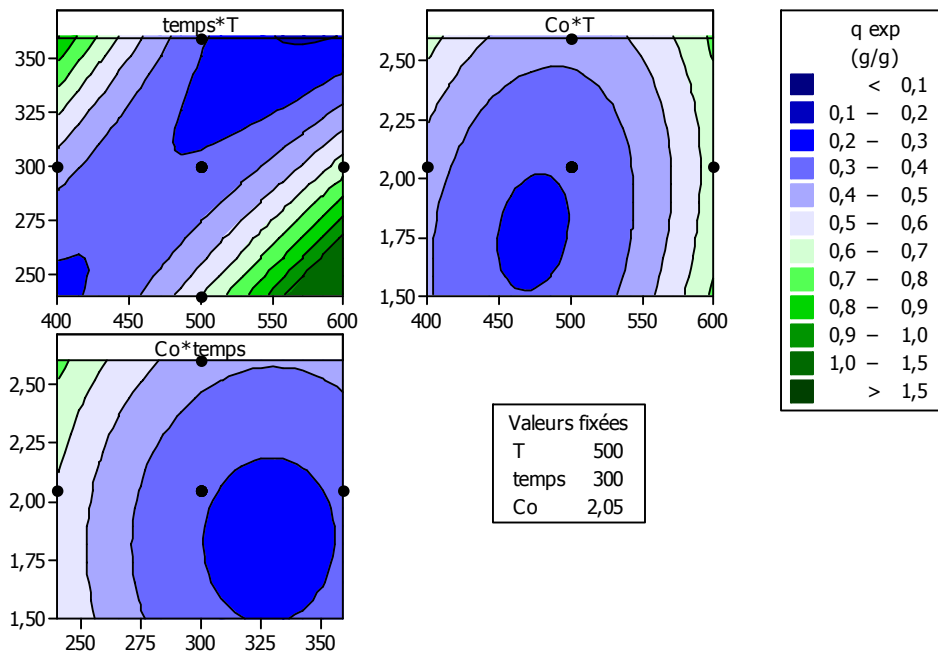


**Figure V.7** Effets d'interaction pour la quantité dégradée de BM.

Rappelons que, d'après l'analyse de la variance conduite pour la réponse q (chapitre IV), les interactions temps/Co et T/Co sont non significatives alors que celle de T/ts a une influence très forte. C'est ce qui est facile de voir sur les figures ci-dessus. Sur les deux premiers graphes, les lignes sont approximativement parallèles alors que sur le dernier graphe, les lignes se coupent. Ainsi, en se référant aussi au signe de l'interaction T-ts ( $b_{12} = -0,1581$ ), on peut avancer que pour augmenter la quantité dégradée de BM, on doit choisir des plaques préparée sous les conditions suivantes : soit une valeur élevée du temps de séjours à basse température ou un temps de séjours faible à haute température.

**V.3.3 Tracés des courbes de contour**

Sur la figure V.11 on a représenté les lignes des iso-réponses pour la quantité dégradée de BM en fonction des trois conditions opératoires.



**Figure V.8** tracé des iso-réponses pour la quantité dégradée de BM.

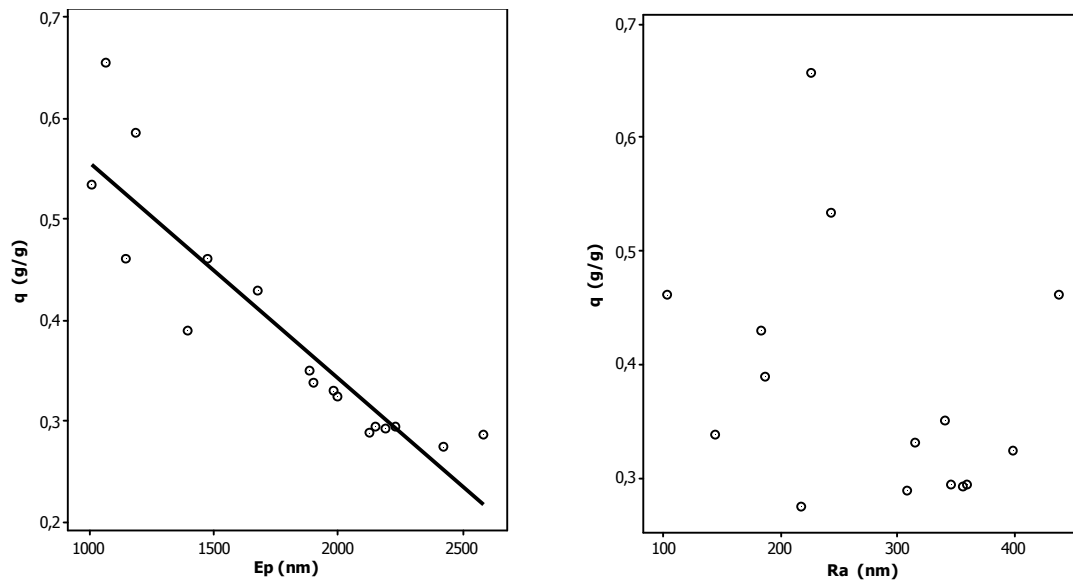
D'après ces courbes on remarque que les zones d'évolution de la quantité dégradée de bleu méthylène la plus élevée correspondent aux conditions suivantes (zones vertes) :

- Pour un temps de séjour faible et une grande température
- ou bien pour un temps de séjours long et à basse température.
- Pour une température élevée quelque soit la concentration.
- Pour une solution concentrée et un temps de séjour faible.

En conclusion, on peut garantir un bon rendement de dégradation si les plaques de catalyseur sont préparées avec une solution concentrée de semi-conducteur et quand la cuisson est conduite durant un temps de séjour le plus court à la température la plus élevée.

### V.3.4 Influence de l'épaisseur et de la rugosité sur la quantité dégradée

La figure V.9 montre l'évolution de la quantité dégradée de bleu de méthylène ( $q$ ) en fonction de la rugosité et de l'épaisseur du dépôt.



**Figure V.9** Représentation de l'évolution de la quantité dégradée de BM en fonction de l'épaisseur et de la rugosité.

D'après les courbes de la figure ci-dessus, on constate que:

- a- Qu'il existe une forte corrélation entre la quantité dégradée et l'épaisseur ( $R^2_{aj}=81,66\%$ ).
- b- La quantité dégradée de BM diminue de façon linéaire avec l'augmentation de l'épaisseur.
- c- La plus grande quantité de BM dégradée, environs  $0,6(g/g)$  est obtenue sur les dépôts d'environ  $TiO_2$  de  $1000$  (nm).
- d- La quantité dégradée de BM passe par un maximum de  $0,6$  (g/g) pour une valeur de la rugosité égale à  $226$  (nm).

En conclusion, la réaction de dégradation doit être réalisée sur des plaques très minces d'environ ( $1000nm$ ) ayant une rugosité de l'ordre de  $226nm$

### V.4 Optimisation

Afin de trouver les conditions optimales des trois paramètres qui permettent de maximiser le rendement de l'opération de la photocatalyse, on doit résoudre un système 3 d'équations algébriques à trois inconnues :

$$\frac{\partial q}{\partial x_1} = 0$$

$$\frac{\partial q}{\partial x_2} = 0$$

$$\frac{\partial q}{\partial x_3} = 0$$

Sur la figure V.10, sont présentés les résultats de cette optimisation fournie par le logiciel Minitab.

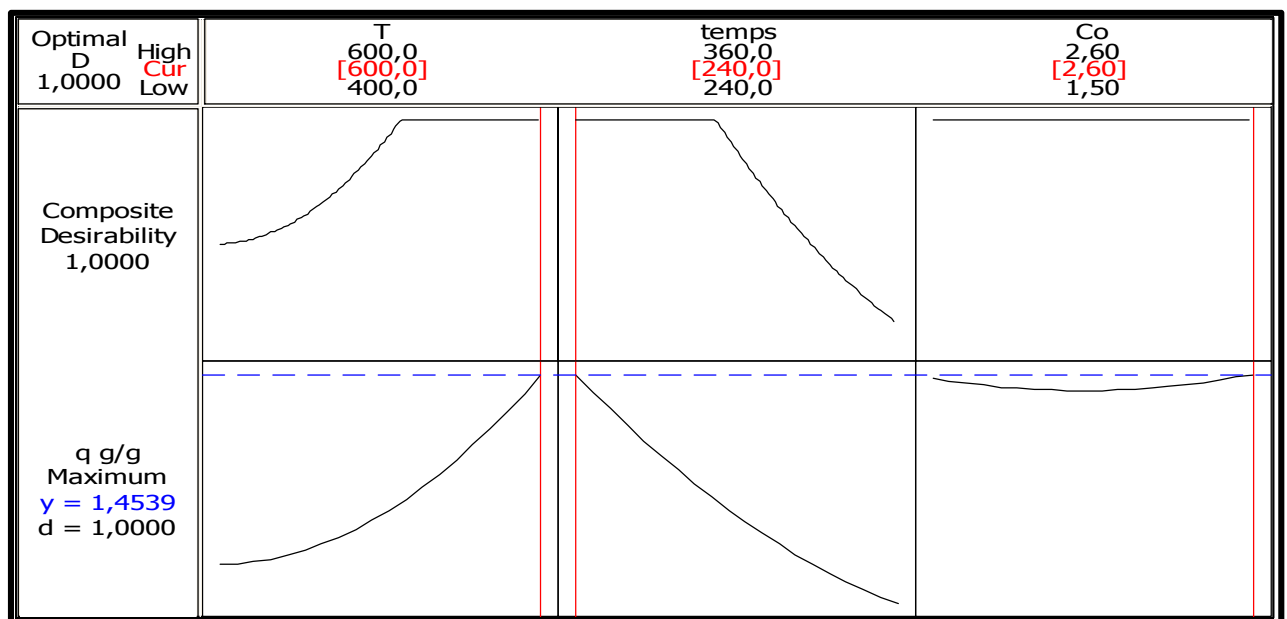


Figure V.10 Optimisation de quantité dégradée de BM.

Les conditions favorables à une dégradation maximale de BM :

- une concentration de semi-conducteur égale à 2,6 (g/L),
- une température de cuisson des plaques de 600 (°C)
- un temps de séjours dans le four de 240 (min)

Ces conditions permettent théoriquement (desirabilité égale à 1) d'atteindre un seuil de dégradation de 1,4539 g de BM par g de TiO<sub>2</sub>.

Malheureusement, les valeurs correspondantes de l'épaisseur et de la rugosité déduites à l'aide des équations de régression sont toutes les deux négatives. Dans ce cas, on peut avancer qu'en maximisant uniquement la réponse q, il n'est pas possible d'arriver à une quantité dégradée 'réaliste'. Pour améliorer ce calcul, on tente cette fois d'inclure l'optimisation simultanée des trois réponses. En se basant sur les tracés de la figure V.11., on avait remarqué qu'une rugosité de 226 (nm) et une épaisseur minimale conduit à un meilleur taux de dégradation. On refait l'opération en maximisant la quantité dégradée BM conjointement à la minimisation de l'épaisseur tout en gardant la valeur de la rugosité aux alentours de 226 (nm) (voir figure ci-après).

Les résultats de cette nouvelle opération (désirabilité composite égale =0,99) donne les valeurs optimales suivantes des trois paramètres :

- Une concentration de TiO2 :  $Co = 2,2778$  (g/L),
- Un temps de séjour  $t_s = 336,9697$  min et
- Une température  $T = 420,2020$  (°C)

Qui permettent d'atteindre les valeurs suivantes des trois réponses :

- une quantité dégradée maximale de 0,6298 (g/g),
- une épaisseur minimale de 1206,7030 (nm)
- une rugosité de 226,1513 (nm)

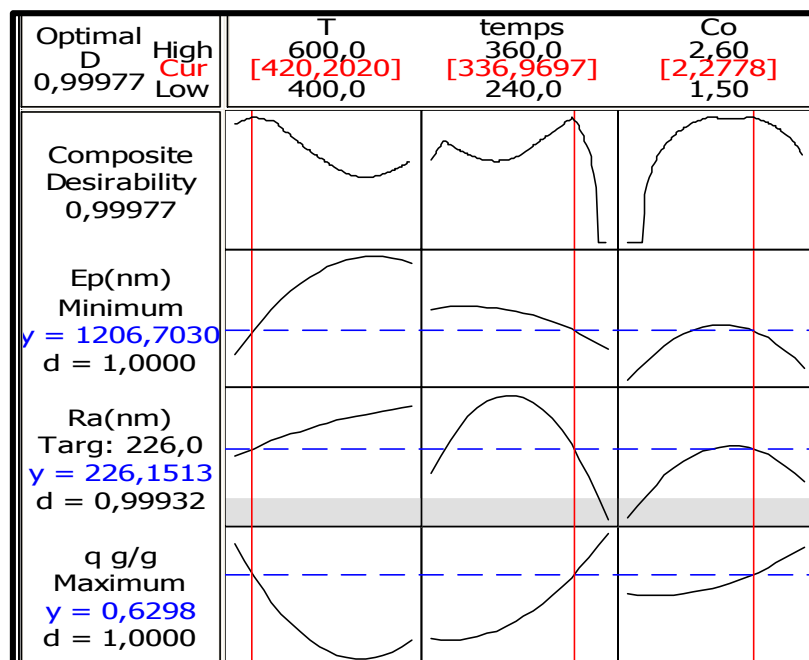
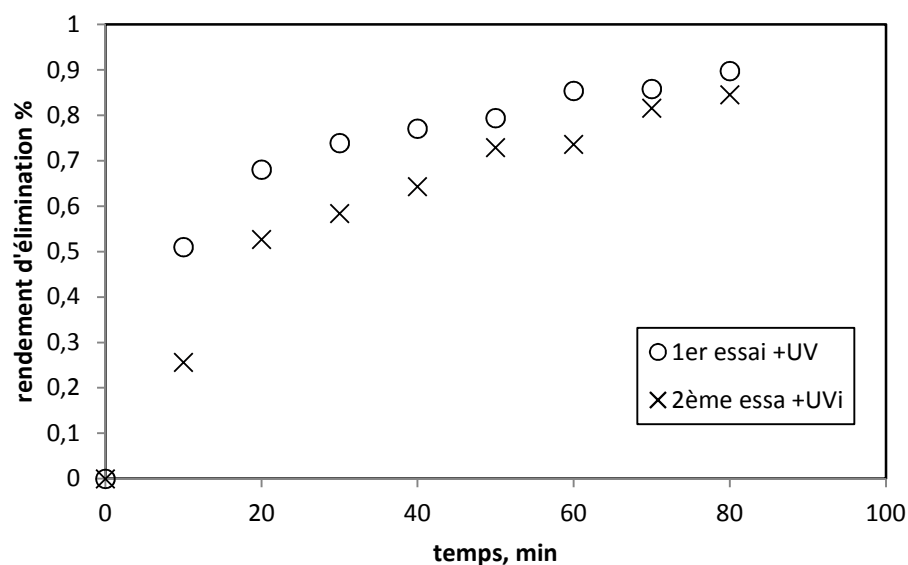


Figure V.11 optimisation des trois réponses : rugosité ; épaisseur et quantité dégradée de BM.

### V.5 Stabilité des couches minces

Pour étudier la stabilité des plaques et l'activité catalytique au cours du temps, le protocole à suivre serait de refaire à plusieurs reprises les essais de dégradation sous les mêmes conditions opératoires. Cependant, faute de temps et de moyens, nous sommes limités uniquement à un essai supplémentaire pour deux plaques de TiO<sub>2</sub>. L'expérience est réalisée pour la plaque n°2 préparée sous les conditions ( $T=559(^{\circ}\text{C})$ ,  $t_s=264$  (min) et  $C_o =1,72(\text{g/L})$ ) en présence de la lumière solaire (UV) et avec la même concentration initiale de BM de  $3(\text{mg/L})$  et pour le même temps de séjours dans la photo réacteur de  $80(\text{min})$  :

- Pour le premier essai, le rendement obtenu est de 89,79%.
- Pour le deuxième essai, le rendement n'est que de 84,54%, soit une diminution inférieure à 6 %.

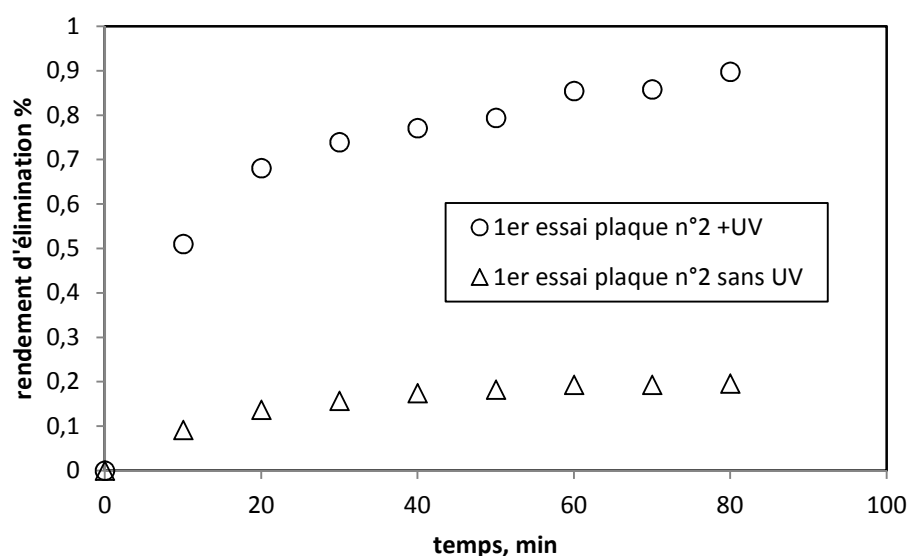


**Figure V.12** Essais de dégradation de BM ( $C_i=3\text{mg/L}$ )

À la température ambiante et en présence de lumière dans le photo réacteur de laboratoire lors du premier essai (O) et du deuxième essai (X). Plaque de catalyseur n°2 préparée sous les conditions  $T=559(^{\circ}\text{C})$ ,  $t_s=264$  (min) et  $C_o =1,72(\text{g/L})$   $E_p=2686,5(\text{nm})$  et  $R_a=166,6(\text{nm})$ .

## V.6 sans source lumineuse

La dernière expérience que nous avons réalisée avait pour but de distinguer le procédé de photo dégradation catalytique de celui de l'adsorption qui peut toujours se produire sur les surfaces du catalyseur. Pour séparer les deux contributions, deux essais sont réalisés l'un en absence de lumière et dans l'autre, la solution de BM est irradiée par la lumière solaire. Les rendements calculés dans les deux opérations sont tracés en fonction du temps (figure V.13)



**Figure V.13** Essais de dégradation de BM (C<sub>i</sub>=3mg/L), à la température ambiante en présence de lumière (O) et en son absence (Δ) dans le photo réacteur du laboratoire.

A l'abri de la lumière solaire ; le rendement maximal de dégradation du BM obtenu au bout de 80 (min) n'excède pas 19%. Cet écart important entre les rendements en présence /et en absence de la lumière, démontre l'efficacité du catalyseur. En absence de lumière, les molécules de BM se fixent sur la surface par création de liaisons entre le semi-conducteur et le bleu méthylène. Par contre, quand la solution est irradiée; la réaction du BM sur la surface du catalyseur est supposée suivre le mécanisme suivant :

- 1- formation de couple ( $e^-/h^+$ )
- 2- oxydation des molécules d'eau en  $OH^\cdot$ ,
- 3- Minéralisation du bleu méthylène grâce à la présence de  $OH^\cdot$ .







# **Conclusion générale**

---

## Conclusion

---

Le travail accompli dans ce mémoire de génie chimique se rapporte à la modélisation et l'optimisation d'un procédé de préparation de couches minces de  $\text{TiO}_2$ . Une application de ces plaques catalytiques a été réalisée pour la photo dégradation d'un colorant basique : le Bleu de Méthylène (BM).

Différentes méthodes de caractérisation : DRX, spectrophotométrie UV-vis et profilométrie ont permis de mesurer les paramètres de surface des dépôts: l'absorption, la transmission, le diamètre des cristaux, la rugosité et l'épaisseur des couches pour différentes conditions opératoires. Comme la structure de la surface conditionne l'efficacité du catalyseur, on a aussi mesuré les rendements de la réaction de photo dégradation en terme de quantité de BM éliminée par masse de  $\text{TiO}_2$  déposée.

La modélisation des caractéristiques du dépôt et de l'efficacité de la réaction de photo dégradation a été entreprise par la méthode des surfaces de réponses. Sur la base d'un plan isovariant par rotation, des équations de régression de 2<sup>nd</sup> degré avec interaction sont élaborées pour chacune des caractéristiques du dépôt choisies : l'épaisseur et la rugosité ainsi que pour la quantité de BM dégradée par g de  $\text{TiO}_2$  immobilisé. Les variables indépendantes étudiées sont les conditions de fabrication des plaques de catalyseur : température de chauffage, temps de séjours dans le four de calcination et concentration de la solution catalytique.

L'exploitation des modèles a été effectuée par les tracés des effets principaux et d'interaction pour les trois réponses, ainsi que par l'examen des courbes de contour (iso réponses). Il ressort ainsi qu'il existe une forte interaction entre le temps de séjour et la température sur les deux caractéristiques de surface.

L'observation des courbes iso réponses, a permis aussi de cerner les zones de variation optimales des trois paramètres assurant :

- 1- Les dépôts catalytiques les plus fins :
  - A une température élevée ( $600^\circ\text{C}$ ),
  - un temps de séjour minimal (240min),

---

## Conclusion

---

- des solutions concentrées (2,6 (g/L).

ou bien :

- A une température minimale (400°C),
- un temps de séjour maximal (360min),
- des solutions concentrées (2,6 (g/L).

2- Et les surfaces les plus rugueuses :

- A faible température
- pour des temps de séjour inférieurs à 300 (min) ;
- des concentrations inférieures à 2 (g/L) ;

3- une quantité dégradée de bleu méthylène la plus élevée :

- un temps de séjour faible
- une grande température
- une solution concentrée

Les résultats des calculs de l'optimisation exécutés par Minitab 16 donne les valeurs optimales suivantes des trois paramètres (désirabilité composite égale =0,99) :

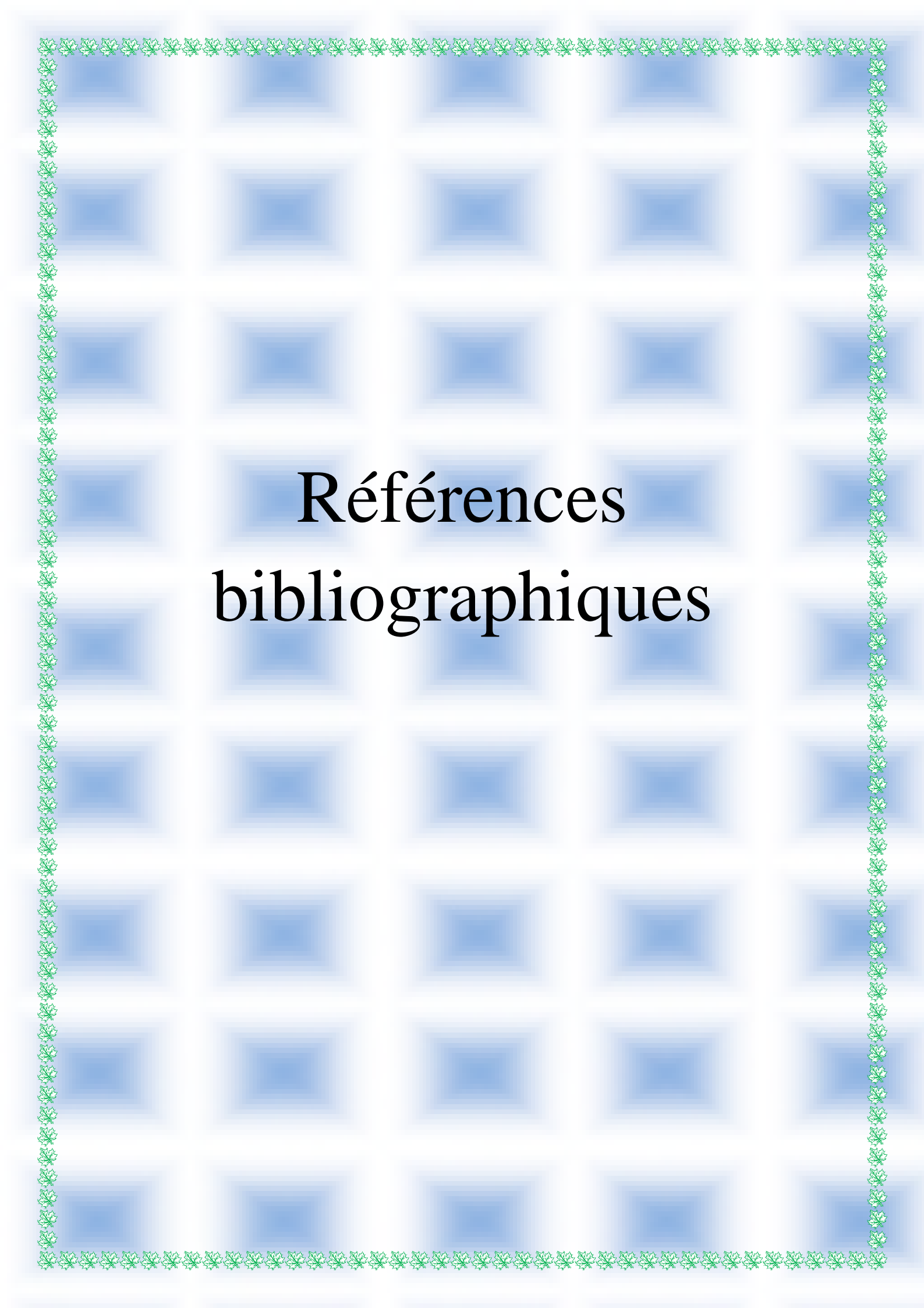
- Une concentration de  $\text{TiO}_2 : \text{Co} = 2,27$  (g/L),
- Un temps de séjour  $t_s = 336,97$  min et
- Une température  $T = 420,20$  (°C)

Qui permettent d'atteindre les valeurs suivantes des trois réponses :

- une quantité dégradée maximale de 0,63 (g/g),
- une épaisseur minimale de 1206,70 (nm)
- une rugosité de 226,15 (nm)

Des essais supplémentaires réalisés sur les plaques de catalyseur ont confirmé deux points essentiels:

- 1- les dépôts gardent leur activité catalytique, ainsi lors de la seconde utilisation, le rende.



# Références bibliographiques

---

## Références bibliographiques

---

- [1]: S. Liu, X. Chen. A «visible light response TiO<sub>2</sub> photocatalyst realized by cationic-doping and its application for phenol degradation» *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 48-55.
- [2]: E. Selli, C. L. Bianchi, C. Pirola, G. Cappelletti, V. Ragaini. «Efficiency of 1,4-dichlorobenzene degradation in water under photolysis, photocatalysis on TiO<sub>2</sub> and sonolysis» *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1136-1141
- [3]: D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz, J.V. Weber «Photocatalytic detoxification with TiO<sub>2</sub> supported on glass-fibre by using artificial and natural light» *Catalysis Today* 54 (1999) 291-296.
- [4]: M. Buchalska, M. Surówka, J. Hämäläinen, T. Iivonen, M. Leskelä, W. Macyk  
«Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films on Si support prepared by atomic layer deposition»  
*Catalysis Today* 252 (2015) 14–19
- [5]: S. Khaoulani, H. Chaker, C. Cadet, E. Bychkov «Wastewater treatment by cyclodextrin polymers and noble metal/mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts» *C.R. Chimie* 18 (2015) 23–31.
- [6]: S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou «Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photo minéralisation du b-naphtol en présence de TiO<sub>2</sub>» *Comptes Rendus Chimie* 10 (2007) 187-194.
- [7]: R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta «advanced oxidation processes for water purification and recovery. *Catalysis Today*, Volume 53, Issue 1, (1999), 51-59.
- [8]: S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya « Photodegradation of phenol by visible light In the presence of colloidal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» *J. Photochem. Photobiol; A* 81 (1994) 199-203.
- [9]: J.M. Herrmann, M.N. Mozzanega, P. Pichat « Oxidation of oxalic acid in aqueous Suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light» *J. Photochem.*, 22 (1983) 333-343.

---

## Références bibliographiques

---

- [10]: J. Guillot « Couches minces d'oxyde de titane : la réactivité comme moyen original de Caractérisation physico – chimique » Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne Ecole Doctorale Carnot UFR Sciences et Techniques.
- [11] :H.Perron « Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de L'ion uranyle avec les surfaces de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  » Thèse de Doctorat, Université Paris 11 ORSAY.
- [12] : C. Sarantopoulos « Photocatalyseurs a base de  $\text{TiO}_2$  préparés par infiltration chimique En Phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux » Thèse de Doctorat, L'institut National Polytechnique de toulouse
- [13]H.Belhadj Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse » mémoire de magister, Université de Mentouri-Constantine. (2011).
- [14]: J.M. Herrmann « Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the Removal of various types of aqueous pollutants » Catal. Today, 53 (1999) 115-129.
- [15] : Photocatalytic decomposition of methyl tert-butyl ether in aqueous slurry of titanium Dioxide, Appl. Catal. B Environ; 57(4) (2005), pp.275-282.
- [16] : L. yahia. Cherif « conception d'un réacteur photocatalytique en vue de la dégradation de Polluants organiques en phase aqueuse » Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia, Algérie, (2010).
- [17]:M.A. Rauf, S.S. Ashraf « Fundamentals principles and application of heterogeneous Photocatalytic degradation of dyes in solution » chem. Eng.J. 151, 10\_18 (2009),
- [18] :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 de Annaba, (2009).

---

## Références bibliographiques

---

- [19] :M.N. GHAZZAL «Développement et validation d'un test pour déterminer Les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches Minces de TiO<sub>2</sub>» thèse de docteur ; Devant l'Université Paul Verlaine de Metz ; (2008)
- [20] :J. Faucher« Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue» Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, (2006).
- [21] :J. Goupy « Introduction aux plans d'expériences » 2<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, (2001).
- [22]: Ž.R. Lazič «Design of experiments in chemical engineering » Wiley-VCH Verlag, (2004).
- [23]: A. Jiju, « Design of experiments for engineers and scientists » Elsevier Science and Technology Books,(2003).
- [24]:C. Douglas, M. Montgomery «Design and Analysis of Experiments» Fifth Edition, John Wiley and Sons (2001).
- [25]: G. Sado, M.C. Sado« Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance Qualité» Afnor, (2000).
- [26] :J.Goupy« Plans d'expériences pour surface de réponse » Dunod, Paris, (1999).
- [27]:N.Hamaidi« Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol dans un Réacteur batch par les plans d'expériences »thèse de doctorant, université de Bejaia (2012).
- [28]: R. H. Perry's, D. Green « Perry's chemical engineer's handbook » 6<sup>ème</sup> édition, (1984).
- [29] : F.Oughlis «Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe» mémoire de magister, université de Bejaia, (2006).
- [30] :N.Gilbert, «Statistiques», Eds. HRW Ltée, Montréal, (1978).
- [31]: L. Lebart, A. Morineau, J. P. Fénelon, «Traitement des données statistiques», 2<sup>ème</sup> Ed. Dunod, Paris (1982).
- [32]: D. Ridha «Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels» thèse de doctorat ; université de Annaba (2015).



---

## Références bibliographiques

---

- [33] : F. Blateyron «états de surface : la norme Iso 2517 qui va tout changer» in mesures n°787, septembre ( 2006) 44-47.
- [34] : A. Boutelala « Elaboration et caractérisation de couche minces de TiO<sub>2</sub>» mémoire de magister Université Mentouri -Constantine, (2012).
- [35] : A. A. Davydov and A. A. Glebkin, Izv.Akad.Nauk SSSR «Effet de la concentration des nanoparticules» Neorg. Mater. 8 (1972) 1731- 1733.
- [36]: T. Güngör, J. Res. phys.27 (1998) 9–14;-T. Gungor and H. Tolunay« Turk.Effect of the substrate ovement on the optical properties of ZnO thin films » J.Phys, 20 (2002) 269-275.

## Résumé

Les procédés d'oxydation avancée PAO sont un ensemble de techniques utilisées pour la dégradation de composés polluants non biodégradables et récalcitrants.

Le but de ce projet est de modéliser le procédé de fabrication des plaques de catalyseur qui peuvent être appliquées dans les procédés de photodégradation des polluants contenus dans les eaux. Le principe de la photocatalyse hétérogène est basé sur l'interaction des photons avec un semi-conducteur qui est dans notre cas du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>).

Afin de réaliser ce travail, on a préparé des couches minces de TiO<sub>2</sub> sous différentes conditions opératoires (concentration (Co), temps de séjour (ts), température (T)). L'identification des propriétés optiques de ces couches minces est effectuée par le biais de différentes méthodes de caractérisation : DRX, UV-Visible, Profilométrie. Différents paramètres sont ainsi mesurés : le diamètre moyen des cristallites de TiO<sub>2</sub>, l'absorption maximale et la transmission, l'épaisseur du dépôt et la rugosité de la surface.

La réaction de dégradation de la solution de bleu de méthylène est mise en œuvre dans un petit dispositif de laboratoire, constitué d'un petit réacteur contenant une plaque de catalyseur en présence de lumière solaire.

Les résultats de la modélisation par la méthode des surfaces de réponse ont permis de mettre en évidence l'étroite corrélation existante entre les caractéristiques du dépôt et les paramètres opératoires liés à leur fabrication d'un côté, et entre l'efficacité de la réaction de dégradation, et les caractéristiques du dépôt de l'autre. En outre, l'exploitation de ces modèles a permis de délimiter les zones de variation conduisant à une meilleure dégradation.

L'optimisation conduite grâce à Minitab 16, a fait ressortir les conditions optimales prévalant à une meilleure dégradation. Si la plaque est préparée avec un dépôt d'une solution de TiO<sub>2</sub> de concentration de 2,2778 (g/L) et cuite à la température de 420 (°C), pendant un temps de séjour dans le four de 337 (min), on peut 'théoriquement' dégrader approximativement 0,62 g de BM par g de TiO<sub>2</sub>.

## ANNEX. A présentation les résultats des mesures.

Tableau. A. 1 représentation les valeurs des mesures effectuées sur les plaques

| T<br>(°C) | Temps<br>(min) | C<br>(g/l) | Ep<br>(nm) | Ra<br>(nm) | Abs <sub>max</sub> | Abs <sub>min</sub> | Dmoy<br>(nm) | T <sub>MIN</sub><br>(%) | T <sub>max</sub><br>(%) | R (%) | q<br>(g <sub>BM</sub> /g <sub>TiO2</sub> ) |
|-----------|----------------|------------|------------|------------|--------------------|--------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|-------|--|
| 440,54    | 264,32         | 1,72       | 2585,6     | 266,54     | 0,913              | 0,678              | 55,372       | 10,7                    | 39,9                    | 83,93 | 0,286                                      |
| 559,46    | 264,32         | 1,72       | 2686,5     | 166,6      | 1,5                | 0,167              | 48,809       | 1,4                     | 5,3                     | 89,79 | 0,294                                      |
| 440,54    | 335,68         | 1,72       | 1674,94    | 183,33     | 0,575              | 0,388              | 32,716       | 34,2                    | 52,9                    | 81,47 | 0,43                                       |
| 559,46    | 335,68         | 1,72       | 2420,54    | 216,92     | 1,66               | 0,156              | 63,5         | 26,4                    | 49,1                    | 75,42 | 0,28                                       |
| 441       | 264            | 2,38       | 1398,47    | 187,15     | 0,307              | 0,199              | 54,2         | 50,6                    | 70,1                    | 85,06 | 0,39                                       |
| 559       | 264            | 2,38       | 724,25     | 258,02     | 0,142              | 0,107              | 47,28        | 73,6                    | 78,9                    | 63,51 | 0,56                                       |
| 441       | 336            | 2,38       | 1010,43    | 243,6      | 0,157              | 0,117              | 48,375       | 68,9                    | 75,4                    | 84,49 | 0,53                                       |
| 559       | 336            | 2,38       | 2125,12    | 308,1      | 0,515              | 0,411              | 41,512       | 44,1                    | 52,6                    | 96,03 | 0,29                                       |
| 400       | 300            | 2,05       | 1474,9     | 438,44     | 0,753              | 0,543              | 41,32        | 17,5                    | 28                      | 91,87 | 0,46                                       |
| 600       | 300            | 2,05       | 1068,92    | 225,76     | 0,351              | 0,273              | 50,95        | 42,4                    | 52,4                    | 94,7  | 0,66                                       |
| 500       | 240            | 2,05       | 1185,91    | 466,44     | 0,225              | 0,121              | 45,5         | 60                      | 74,8                    | 93,68 | 0,59                                       |
| 500       | 360            | 2,05       | 1903,41    | 143,7      | 0,761              | 0,602              | 42,7         | 16,7                    | 20,3                    | 86,74 | 0,34                                       |
| 500       | 300            | 1,5        | 1172,6     | 337,74     | 0,535              | 0,364              | 50,655       | 28,5                    | 41,4                    | 93,49 | 0,81                                       |
| 500       | 300            | 2,6        | 1152,4     | 102,55     | 0,567              | 0,419              | 45,833       | 25,7                    | 36,1                    | 90,99 | 0,46                                       |
| 500       | 300            | 2,05       | 2188,18    | 355,14     | 0,626              | 0,431              | 44,82        | 21,6                    | 34,8                    | 86,52 | 0,29                                       |
| 500       | 300            | 2,05       | 2000,86    | 339,2      | 0,547              | 0,453              | 66,314       | 28,5                    | 39,1                    | 87,68 | 0,32                                       |
| 500       | 300            | 2,05       | 1980,12    | 315,38     | 0,582              | 0,404              | 68,572       | 23,5                    | 35,6                    | 88,33 | 0,33                                       |
| 500       | 300            | 2,05       | 1887,56    | 340,56     | 0,602              | 0,443              | 45,08        | 24,3                    | 32                      | 89,11 | 0,35                                       |
| 500       | 300            | 2,05       | 2234,87    | 359,2      | 0,551              | 0,435              | 52,76        | 30,2                    | 35,7                    | 88,49 | 0,293                                      |
| 500       | 300            | 2,05       | 2150,67    | 345,4      | 0,586              | 0,431              | 52,17        | 27,1                    | 39,1                    | 85,53 | 0,294                                      |

## ANNEX. B Table de loi de Student

## Table de loi Student

Cette table donne les fractiles de la loi de Student à  $\nu$  degrés de liberté : valeur  $t$  ayant la probabilité  $\alpha$  d'être dépassée en valeur absolue :  $P(-t < T < t) = 1 - \alpha$ . ou :  $P(T < -t) = \alpha/2 = P(T > t)$

| $\alpha$ bilatéral | $1 - \alpha / 2$ (unilatéral) |        |        |        |        |        |        |        |        |        | $\nu$ (degré de liberté) |        |        |        |
|--------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------------|--------|--------|--------|
|                    | 0.9                           | 0.8    | 0.7    | 0.6    | 0.5    | 0.4    | 0.3    | 0.2    | 0.1    | 0.05   | 0.02                     | 0.01   | 0.005  | 0.001  |
|                    | 0.55                          | 0.6    | 0.65   | 0.7    | 0.75   | 0.8    | 0.85   | 0.9    | 0.95   | 0.975  | 0.99                     | 0.995  | 0.9975 | 0.9995 |
|                    |                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |                          |        |        |        |
| 1                  | 0.1584                        | 0.3249 | 0.5095 | 0.7265 | 1      | 1.3764 | 1.9626 | 3.0777 | 6.3137 | 12.706 | 31.821                   | 63.656 | 127.32 | 636.58 |
| 2                  | 0.1421                        | 0.2887 | 0.4447 | 0.6172 | 0.8165 | 1.0607 | 1.3862 | 1.8856 | 2.92   | 4.3027 | 6.9645                   | 9.925  | 14.089 | 31.6   |
| 3                  | 0.1366                        | 0.2767 | 0.4242 | 0.5844 | 0.7649 | 0.9785 | 1.2498 | 1.6377 | 2.3534 | 3.1824 | 4.5407                   | 5.8408 | 7.4532 | 12.924 |
| 4                  | 0.1338                        | 0.2707 | 0.4142 | 0.5686 | 0.7407 | 0.941  | 1.1896 | 1.5332 | 2.1318 | 2.7765 | 3.7469                   | 4.6041 | 5.5975 | 8.6101 |
| 5                  | 0.1322                        | 0.2672 | 0.4082 | 0.5594 | 0.7267 | 0.9195 | 1.1558 | 1.4759 | 2.015  | 2.5706 | 3.3649                   | 4.0321 | 4.7733 | 6.8685 |
| 6                  | 0.1311                        | 0.2648 | 0.4043 | 0.5534 | 0.7176 | 0.9057 | 1.1342 | 1.4398 | 1.9432 | 2.4469 | 3.1427                   | 3.7074 | 4.3168 | 5.9587 |
| 7                  | 0.1303                        | 0.2632 | 0.4015 | 0.5491 | 0.7111 | 0.896  | 1.1192 | 1.4149 | 1.8946 | 2.3646 | 2.9979                   | 3.4995 | 4.0294 | 5.4081 |
| 8                  | 0.1297                        | 0.2619 | 0.3995 | 0.5459 | 0.7064 | 0.8889 | 1.1081 | 1.3968 | 1.8595 | 2.306  | 2.8965                   | 3.3554 | 3.8325 | 5.0414 |
| 9                  | 0.1293                        | 0.261  | 0.3979 | 0.5435 | 0.7027 | 0.8834 | 1.0997 | 1.383  | 1.8331 | 2.2622 | 2.8214                   | 3.2498 | 3.6896 | 4.7809 |
| 10                 | 0.1289                        | 0.2602 | 0.3966 | 0.5415 | 0.6998 | 0.8791 | 1.0931 | 1.3722 | 1.8125 | 2.2281 | 2.7638                   | 3.1693 | 3.5814 | 4.5868 |
| 11                 | 0.1286                        | 0.2596 | 0.3956 | 0.5399 | 0.6974 | 0.8755 | 1.0877 | 1.3634 | 1.7959 | 2.201  | 2.7181                   | 3.1058 | 3.4966 | 4.4369 |
| 12                 | 0.1283                        | 0.259  | 0.3947 | 0.5386 | 0.6955 | 0.8726 | 1.0832 | 1.3562 | 1.7823 | 2.1788 | 2.681                    | 3.0545 | 3.4284 | 4.3178 |
| 13                 | 0.1281                        | 0.2586 | 0.394  | 0.5375 | 0.6938 | 0.8702 | 1.0795 | 1.3502 | 1.7709 | 2.1604 | 2.6503                   | 3.0123 | 3.3725 | 4.2209 |
| 14                 | 0.128                         | 0.2582 | 0.3933 | 0.5366 | 0.6924 | 0.8681 | 1.0763 | 1.345  | 1.7613 | 2.1448 | 2.6245                   | 2.9768 | 3.3257 | 4.1403 |
| 15                 | 0.1278                        | 0.2579 | 0.3928 | 0.5357 | 0.6912 | 0.8662 | 1.0735 | 1.3406 | 1.7531 | 2.1315 | 2.6025                   | 2.9467 | 3.286  | 4.0728 |
| 16                 | 0.1277                        | 0.2576 | 0.3923 | 0.535  | 0.6901 | 0.8647 | 1.0711 | 1.3368 | 1.7459 | 2.1199 | 2.5835                   | 2.9208 | 3.252  | 4.0149 |
| 17                 | 0.1276                        | 0.2573 | 0.3919 | 0.5344 | 0.6892 | 0.8633 | 1.069  | 1.3334 | 1.7396 | 2.1098 | 2.5669                   | 2.8982 | 3.2224 | 3.9651 |
| 18                 | 0.1274                        | 0.2571 | 0.3915 | 0.5338 | 0.6884 | 0.862  | 1.0672 | 1.3304 | 1.7341 | 2.1009 | 2.5524                   | 2.8784 | 3.1966 | 3.9217 |
| 19                 | 0.1274                        | 0.2569 | 0.3912 | 0.5333 | 0.6876 | 0.861  | 1.0655 | 1.3277 | 1.7291 | 2.093  | 2.5395                   | 2.8609 | 3.1737 | 3.8833 |
| 20                 | 0.1273                        | 0.2567 | 0.3909 | 0.5329 | 0.687  | 0.86   | 1.064  | 1.3253 | 1.7247 | 2.086  | 2.528                    | 2.8453 | 3.1534 | 3.8496 |
| 21                 | 0.1272                        | 0.2566 | 0.3906 | 0.5325 | 0.6864 | 0.8591 | 1.0627 | 1.3232 | 1.7207 | 2.0796 | 2.5176                   | 2.8314 | 3.1352 | 3.8193 |
| 22                 | 0.1271                        | 0.2564 | 0.3904 | 0.5321 | 0.6858 | 0.8583 | 1.0614 | 1.3212 | 1.7171 | 2.0739 | 2.5083                   | 2.8188 | 3.1188 | 3.7922 |
| 23                 | 0.1271                        | 0.2563 | 0.3902 | 0.5317 | 0.6853 | 0.8575 | 1.0603 | 1.3195 | 1.7139 | 2.0687 | 2.4999                   | 2.8073 | 3.104  | 3.7676 |
| 24                 | 0.127                         | 0.2562 | 0.39   | 0.5314 | 0.6848 | 0.8569 | 1.0593 | 1.3178 | 1.7109 | 2.0639 | 2.4922                   | 2.797  | 3.0905 | 3.7454 |
| 25                 | 0.1269                        | 0.2561 | 0.3898 | 0.5312 | 0.6844 | 0.8562 | 1.0584 | 1.3163 | 1.7081 | 2.0595 | 2.4851                   | 2.7874 | 3.0782 | 3.7251 |
| 26                 | 0.1269                        | 0.256  | 0.3896 | 0.5309 | 0.684  | 0.8557 | 1.0575 | 1.315  | 1.7056 | 2.0555 | 2.4786                   | 2.7787 | 3.0669 | 3.7067 |
| 27                 | 0.1268                        | 0.2559 | 0.3894 | 0.5306 | 0.6837 | 0.8551 | 1.0567 | 1.3137 | 1.7033 | 2.0518 | 2.4727                   | 2.7707 | 3.0565 | 3.6895 |
| 28                 | 0.1268                        | 0.2558 | 0.3893 | 0.5304 | 0.6834 | 0.8546 | 1.056  | 1.3125 | 1.7011 | 2.0484 | 2.4671                   | 2.7633 | 3.047  | 3.6739 |
| 29                 | 0.1268                        | 0.2557 | 0.3892 | 0.5302 | 0.683  | 0.8542 | 1.0553 | 1.3114 | 1.6991 | 2.0452 | 2.462                    | 2.7564 | 3.038  | 3.6595 |
| 30                 | 0.1267                        | 0.2556 | 0.389  | 0.53   | 0.6828 | 0.8538 | 1.0547 | 1.3104 | 1.6973 | 2.0423 | 2.4573                   | 2.75   | 3.0298 | 3.646  |
| 31                 | 0.1267                        | 0.2555 | 0.3889 | 0.5298 | 0.6825 | 0.8534 | 1.0541 | 1.3095 | 1.6955 | 2.0395 | 2.4528                   | 2.744  | 3.0221 | 3.6335 |
| 32                 | 0.1267                        | 0.2555 | 0.3888 | 0.5297 | 0.6822 | 0.853  | 1.0535 | 1.3086 | 1.6939 | 2.0369 | 2.4487                   | 2.7385 | 3.0149 | 3.6218 |
| 33                 | 0.1266                        | 0.2554 | 0.3887 | 0.5295 | 0.682  | 0.8526 | 1.053  | 1.3077 | 1.6924 | 2.0345 | 2.4448                   | 2.7333 | 3.0082 | 3.6109 |
| 34                 | 0.1266                        | 0.2553 | 0.3886 | 0.5294 | 0.6818 | 0.8523 | 1.0525 | 1.307  | 1.6909 | 2.0322 | 2.4411                   | 2.7284 | 3.002  | 3.6007 |
| 35                 | 0.1266                        | 0.2553 | 0.3885 | 0.5292 | 0.6816 | 0.852  | 1.052  | 1.3062 | 1.6896 | 2.0301 | 2.4377                   | 2.7238 | 2.9961 | 3.5911 |
| 36                 | 0.1266                        | 0.2552 | 0.3884 | 0.5291 | 0.6814 | 0.8517 | 1.0516 | 1.3055 | 1.6883 | 2.0281 | 2.4345                   | 2.7195 | 2.9905 | 3.5821 |
| 37                 | 0.1265                        | 0.2552 | 0.3883 | 0.5289 | 0.6812 | 0.8514 | 1.0512 | 1.3049 | 1.6871 | 2.0262 | 2.4314                   | 2.7154 | 2.9853 | 3.5737 |
| 38                 | 0.1265                        | 0.2551 | 0.3882 | 0.5288 | 0.681  | 0.8512 | 1.0508 | 1.3042 | 1.686  | 2.0244 | 2.4286                   | 2.7116 | 2.9803 | 3.5657 |
| 39                 | 0.1265                        | 0.2551 | 0.3882 | 0.5287 | 0.6808 | 0.8509 | 1.0504 | 1.3036 | 1.6849 | 2.0227 | 2.4258                   | 2.7079 | 2.9756 | 3.5581 |
| 40                 | 0.1265                        | 0.255  | 0.3881 | 0.5286 | 0.6807 | 0.8507 | 1.05   | 1.3031 | 1.6839 | 2.0211 | 2.4233                   | 2.7045 | 2.9712 | 3.551  |

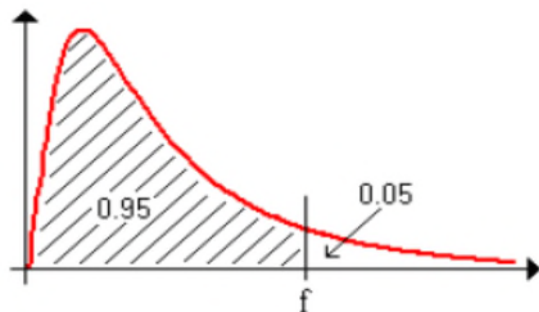


# ANNEX

|                           |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 41                        | 0.1264 | 0.255  | 0.388  | 0.5285 | 0.6805 | 0.8505 | 1.0497 | 1.3025 | 1.6829 | 2.0195 | 2.4208 | 2.7012 | 2.967  | 3.5443 |
| 42                        | 0.1264 | 0.255  | 0.388  | 0.5284 | 0.6804 | 0.8503 | 1.0494 | 1.302  | 1.682  | 2.0181 | 2.4185 | 2.6981 | 2.963  | 3.5377 |
| 43                        | 0.1264 | 0.2549 | 0.3879 | 0.5283 | 0.6802 | 0.8501 | 1.0491 | 1.3016 | 1.6811 | 2.0167 | 2.4163 | 2.6951 | 2.9592 | 3.5316 |
| 44                        | 0.1264 | 0.2549 | 0.3878 | 0.5282 | 0.6801 | 0.8499 | 1.0488 | 1.3011 | 1.6802 | 2.0154 | 2.4141 | 2.6923 | 2.9555 | 3.5258 |
| 45                        | 0.1264 | 0.2549 | 0.3878 | 0.5281 | 0.68   | 0.8497 | 1.0485 | 1.3007 | 1.6794 | 2.0141 | 2.4121 | 2.6896 | 2.9521 | 3.5203 |
| 46                        | 0.1264 | 0.2548 | 0.3877 | 0.5281 | 0.6799 | 0.8495 | 1.0482 | 1.3002 | 1.6787 | 2.0129 | 2.4102 | 2.687  | 2.9488 | 3.5149 |
| 47                        | 0.1263 | 0.2548 | 0.3877 | 0.528  | 0.6797 | 0.8493 | 1.048  | 1.2998 | 1.6779 | 2.0117 | 2.4083 | 2.6846 | 2.9456 | 3.5099 |
| 48                        | 0.1263 | 0.2548 | 0.3876 | 0.5279 | 0.6796 | 0.8492 | 1.0478 | 1.2994 | 1.6772 | 2.0106 | 2.4066 | 2.6822 | 2.9426 | 3.505  |
| 49                        | 0.1263 | 0.2547 | 0.3876 | 0.5278 | 0.6795 | 0.849  | 1.0475 | 1.2991 | 1.6766 | 2.0096 | 2.4049 | 2.68   | 2.9397 | 3.5005 |
| 50                        | 0.1263 | 0.2547 | 0.3875 | 0.5278 | 0.6794 | 0.8489 | 1.0473 | 1.2987 | 1.6759 | 2.0086 | 2.4033 | 2.6778 | 2.937  | 3.496  |
| 60                        | 0.1262 | 0.2545 | 0.3872 | 0.5272 | 0.6786 | 0.8477 | 1.0455 | 1.2958 | 1.6706 | 2.0003 | 2.3901 | 2.6603 | 2.9146 | 3.4602 |
| 70                        | 0.1261 | 0.2543 | 0.3869 | 0.5268 | 0.678  | 0.8468 | 1.0442 | 1.2938 | 1.6669 | 1.9944 | 2.3808 | 2.6479 | 2.8987 | 3.435  |
| 80                        | 0.1261 | 0.2542 | 0.3867 | 0.5265 | 0.6776 | 0.8461 | 1.0432 | 1.2922 | 1.6641 | 1.9901 | 2.3739 | 2.6387 | 2.887  | 3.4164 |
| 90                        | 0.126  | 0.2541 | 0.3866 | 0.5263 | 0.6772 | 0.8456 | 1.0424 | 1.291  | 1.662  | 1.9867 | 2.3685 | 2.6316 | 2.8779 | 3.4019 |
| 100                       | 0.126  | 0.254  | 0.3864 | 0.5261 | 0.677  | 0.8452 | 1.0418 | 1.2901 | 1.6602 | 1.984  | 2.3642 | 2.6259 | 2.8707 | 3.3905 |
| 110                       | 0.126  | 0.254  | 0.3863 | 0.5259 | 0.6767 | 0.8449 | 1.0413 | 1.2893 | 1.6588 | 1.9818 | 2.3607 | 2.6213 | 2.8648 | 3.3811 |
| 120                       | 0.1259 | 0.2539 | 0.3862 | 0.5258 | 0.6765 | 0.8446 | 1.0409 | 1.2886 | 1.6576 | 1.9799 | 2.3578 | 2.6174 | 2.8599 | 3.3734 |
| 130                       | 0.1259 | 0.2539 | 0.3862 | 0.5257 | 0.6764 | 0.8444 | 1.0406 | 1.2881 | 1.6567 | 1.9784 | 2.3554 | 2.6142 | 2.8557 | 3.367  |
| 140                       | 0.1259 | 0.2538 | 0.3861 | 0.5256 | 0.6762 | 0.8442 | 1.0403 | 1.2876 | 1.6558 | 1.9771 | 2.3533 | 2.6114 | 2.8522 | 3.3613 |
| infini<br>(ou<br>normale) | 0.1257 | 0.2533 | 0.3853 | 0.5244 | 0.6744 | 0.8416 | 1.0364 | 1.2816 | 1.6449 | 1.96   | 2.3264 | 2.5759 | 2.8072 | 3.2908 |

## ANNEX. C Table loi de Fisher.

## Table : loi de Fisher-Snedecor



Valeur F de la variable de fisher Snedor  $F(v_1; v_2)$  ayant la probabilité 0.05 d'être dépassée.

$v_1$  : degrés de liberté du numérateur

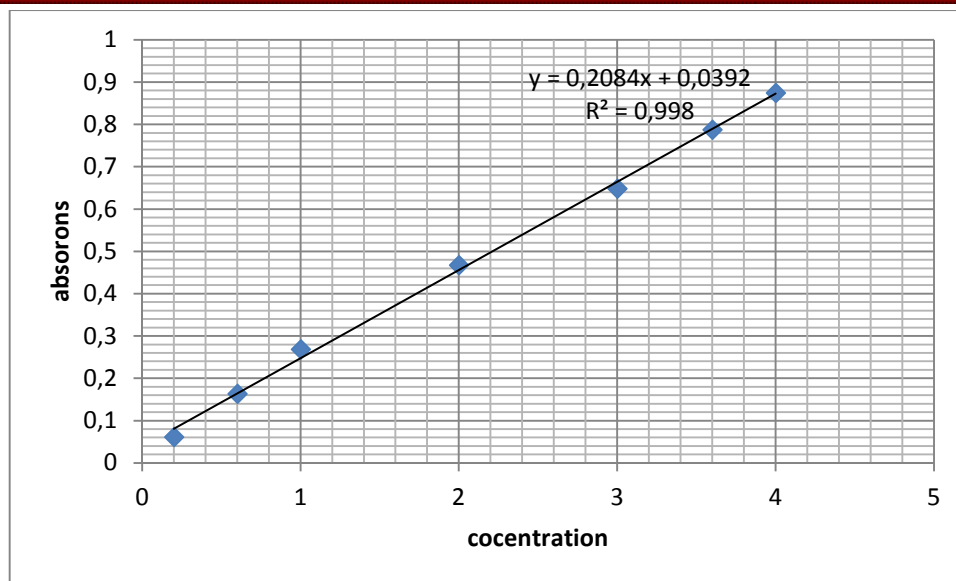
$v_2$  : degrés de liberté du dénominateur











**Figure I-** la Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène