



## Mémoire de Master

Présenté par :

- Abderrahmani Zakia
- Bouyahia Naoual

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

Elimination d'un polluant organique par photo-dégradation catalytique : étude et optimisation.

**Soutenu le :** 03 / 07 / 2023

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme Belaid	Chimie	Président
Mme Barka	Chimie	Examinateur
Mme Ait Braham Laila	Chimie	Encadrant

**2022-2023**

## **Remerciement**

*Nous remercions en premier lieu **Dieu** le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce travail.*

*Nous tenons à remercier notre promotrice **Mme Ait BRAHAM Laila** pour sa présence, son aide inestimable et pour sa gentillesse et son cœur, qui nous ont fait sentir du bien-être durant la préparation de ce travail. Merci pour tout.*

*Des remerciements s'imposent aussi pour **Mr BOUNOURI Yacine**, **Mr BERKANI Madjid** et **Mme BELKACMI Hayat** qui nous ont aidé à élaborer le plan d'expérience adopté lors d'une partie de notre étude.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre modeste travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nos sincères remerciements à tous les membres du Laboratoire de chimie qui nous ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions sans oublier l'équipe du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimique*

*Enfin, il nous est agréable d'adresser mes chaleureux remerciements à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation au sein de l'université de Bejaïa et à tous ceux que nous n'avons pas cités et qui nous ont pourtant aidés de près ou de loin à la réalisation de cette présente étude.*

## *Dédicace*

*Du profond de nos cœurs, on dédie ce travail à tous ceux qui nous sont chers,*

### *A nos chers parents*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer notre respect, notre amour éternel et notre considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour notre instruction et notre bien-être.*

*On vous remercie pour la confiance que vous nous avez accordée et le soutien que vous nous portez depuis notre enfance et on espère que votre bénédiction nous accompagne toujours.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés.*

### *A nos chères sœurs et frères*

*C'est un moment de plaisir de vous dédier cette œuvre, en signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour le dévouement et les sacrifices dont vous avez fait toujours preuve à notre égard.*

### *On dédie aussi ce travail*

*A toute la famille grands et petits sans exception.*

*A tous nos amis en souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.*

*A tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.*

*Naoual*

*Zakia*

## *Liste des abréviations*

---

<b>pH</b>	Potentiel Hydrogène
<b>MO</b>	Methyl Orange
<b>PKa</b>	Constant d'équilibre
<b>POA</b>	Procédés d'oxydation avancée
<b>UV</b>	Ultra-violet
<b>V</b>	Volt
<b>ESH</b>	Electrode standard à hydrogène
<b>E°</b>	Potentiel standard
<b><math>\Omega.m</math></b>	Ohm mètre
<b>eV</b>	Electron volte
<b>°C</b>	Degré Celsius
<b>nm</b>	Nanomètre
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de titane
<b>Y</b>	La réponse
<b>X<sub>i</sub></b>	Les facteurs
<b>-1</b>	Niveau bas
<b>+1</b>	Niveau haut
<b>k</b>	Nombre de facteurs
<b>x<sub>i</sub>, x<sub>j</sub></b>	Les variables codées.
<b>a<sub>i</sub></b>	Le coefficient linéaires du i <sup>ème</sup> facteur.
<b>a<sub>ii</sub></b>	Le coefficient quadratique du i <sup>ème</sup> facteur.
<b>a<sub>ij</sub></b>	Le coefficient d'interaction entre les i <sup>ème</sup> et j <sup>ème</sup> facteurs et
<b><math>\varepsilon</math></b>	L'erreur aléatoire
<b>t<sub>i</sub></b>	Coefficient de Student.
<b>S<sub>ai</sub></b>	L'écart type
<b><math>\sigma</math></b>	La variance

## *Liste des abréviations*

---

<b>p</b>	Nombre de coefficients significatifs.
<b>Y<sub>i</sub></b>	Réponse expérimentale.
<b><math>\hat{Y}_i</math></b>	Réponse calculée à partir du modèle.
<b>S<sub>r</sub></b>	L'écart-type résiduel
<b><math>\bar{Y}_0</math></b>	La moyenne des réponses mesurées au centre du domaine
<b><math>\bar{Y}</math></b>	La grandeur moyenne sur toutes les mesures
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de détermination
<b>A</b>	Absorbance
<b>I<sub>0</sub></b>	Intensité de la lumière incidente.
<b>I</b>	Intensité de la lumière transmise
<b>ε</b>	Coefficient d'extinction molaire
<b>λ</b>	Longueur d'onde
<b>C</b>	Concentration molaire
<b>T</b>	Transmittance
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>FX</b>	Spectrométrie de fluorescence des rayons X
<b>IRTF</b>	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
<b>A<sub>0</sub></b>	Absorbance initiale de la solution en colorant.
<b>A<sub>t</sub></b>	Absorbance de la solution en colorant à l'instant (t).
<b>λ<sub>max</sub></b>	Longueur d'onde maximale
<b>h</b>	Constante de Planck
<b>C</b>	Vitesse de la lumière
<b>Abs</b>	Absorbance

# Liste des Tableaux

## Chapitre I : *Synthèse bibliographique*

<b>Tableau I.1.</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	4
<b>Tableau I.2.</b> Classification chimique des colorants.....	5
<b>Tableau I.3.</b> Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux.....	10
<b>Tableau I.4.</b> Propriétés des phases de TiO <sub>2</sub> .....	15

## Chapitre III : *Résultats Et Discussions*

<b>Tableau III.1.</b> Evolution de la concentration en fonction de l'absorption.....	33
<b>Tableau III.2.</b> Eléments chimiques qui composent le catalyseur calciné TiO <sub>2</sub> .....	35
<b>Tableau III.3.</b> Eléments chimiques qui composent le catalyseur calciné dopé TiO <sub>2</sub> -Sr.....	35
<b>Tableau III.4.</b> Valeurs des facteurs à différents niveaux.....	38
<b>Tableau III.5.</b> Matrice de plan composite centré.....	39
<b>Tableau III.6.</b> Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y.....	41
<b>Tableau III.7.</b> Analyse des variances du modèle.....	43
<b>Tableau III.8.</b> Récapitulatif du modèle.....	44
<b>Tableau III.9.</b> Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y.....	48
<b>Tableau III.10.</b> Analyse des variances du modèle.....	50
<b>Tableau III.11.</b> Récapitulatif du modèle.....	51

# Liste des Figures

## Chapitre I : *Synthèse bibliographique*

<b>Figure I.1.</b> Structure chimique de méthyl Orange.....	8
<b>Figure I.2.</b> Structure chimique de la Tartrazine.....	9
<b>Figure I.3.</b> Les principaux procédés d'oxydation avancée.....	10
<b>Figure I.4.</b> Le principe de la photo catalyse hétérogène .....	13
<b>Figure I.5.</b> Structure de phases de TiO <sub>2</sub> .....	15
<b>Figure I.6.</b> Le niveau bas du facteur est noté par -1 et le niveau haut par +1. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.....	17
<b>Figure I.7.</b> Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.....	17

## Chapitre II : *Matériels Et Méthodes Expérimentales*

<b>Figure II.1.</b> Montage utilisé pour le traitement photo-catalytique.....	29
---	----

## Chapitre III : *Résultats Et Discussions*

<b>Figure III.1.</b> Détermination de la longueur d'onde maximale de colorant MO.....	32
<b>Figure III.2.</b> Courbe d'étalonnage du MO.....	33
<b>Figure III.3.</b> Spectres IRIF des catalyseurs TiO <sub>2</sub> calciné et TiO <sub>2</sub> -Sr.....	34
<b>Figure III.4.</b> Spectres d'absorption de TiO <sub>2</sub> calciné et dopé.....	36
<b>Figure III.5.</b> Spectres DRX du TiO <sub>2</sub> calciné et TiO <sub>2</sub> -Sr (2%).....	37
<b>Figure III.6.</b> Diagramme de Pareto des effets normalisés.....	42
<b>Figure III.7.</b> Diagrammes des valeurs résiduelles pour Y (%).....	44
<b>Figure III.8.</b> Graphique des effets principaux pour Y.....	45
<b>Figure III.9.</b> Diagramme des interactions pour Y.....	46
<b>Figure III.10.</b> Valeurs codées des conditions opératoires optimales assurant le meilleur rendement de Y.....	47
<b>Figure III.11.</b> Diagramme de Pareto des effets normalisés.....	49
<b>Figure III.12.</b> Diagrammes des valeurs résiduelles pour Y (%).....	51

<b>Figure III.13.</b> Graphique des effets principaux pour Y.....	52
<b>Figure III.14.</b> Diagramme des interactions pour Y.....	53
<b>Figure III.15.</b> Valeurs codées des conditions opératoires optimales assurant le meilleur rendement de Y.....	54
<b>Figure III.16.</b> Courbe d'étalonnage de la tartrazine.....	55
<b>Figure III.17.</b> Effet des deux catalyseurs sur la photo dégradation de la tartrazine.....	55



# Sommaire

---

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

**I.1. Généralité sur la pollution des eaux** .....3

I.1.1. Les principales origines de la pollution des eaux .....3

I.1.1.1. La pollution domestique .....3

I.1.1.2. La Pollution industrielle .....3

I.1.1.3. La Pollution agricole .....4

**I.2. Généralité sur les colorants** .....4

I.2.1. Classification des colorants.....4

I.2.2. Colorants et leurs impacts environnementaux .....6

I.2.3. Colorants et leurs impacts sur la santé humaine.....6

I.2.4. Méthodes de traitements des colorants.....7

I.2.4.1. Traitement biologique.....7

I.2.4.2. Traitements physiques.....7

I.2.4.3. Procédé chimique .....8

I.2.5. Colorants étudié .....8

I.2.5.1. Méthyl Orange.....8

I.2.5.2. Tartrazine.....9

**I.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)** .....9

I.3.1. Radicaux Hydroxyles .....11

I.3.2. Procédés générant des radicaux OH●.....11

# *Sommaire*

---

<b>I.4. Généralités sur Photocatalyse</b> .....	11
I.4.1. Domaine d'applications de la photocatalyse .....	12
I.4.2. La photocatalyse hétérogène.....	12
I.4.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène .....	14
I.4.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse .....	14
I.4.4.1. Avantages de la photocatalyse .....	14
I.4.4.2. Inconvénients de la photocatalyse .....	14
<b>I.5. Les semi-conducteurs</b> .....	14
I.5.1. Le dioxyde de titane $TiO_2$ .....	15
<b>I.6. Généralités sur les plans d'expériences</b> .....	16
I.6.1. Définition.....	16
I.6.2. Notions d'espace expérimental.....	16
I.6.3. Types des plans expérimentaux.....	18
I.6.3.1. Plan de criblage.....	18
I.6.3.2. Plan de mélange .....	18
I.6.3.3. Plan de modélisation .....	18
I.6.4. Plan composite centré.....	18
I.6.4.1. Critères d'optimalité.....	19
I.6.4.2 Avantages et Inconvénients du plan composite centré.....	20
I.6.4.3. Modèle mathématique.....	20
I.6.4.4. Analyse des résultats.....	21
I.6.4.4.1. Vérification de la signification des coefficients.....	21
I.6.4.4.2. Validation du modèle.....	22
I.6.4.4.3. Coefficient de détermination.....	23
I.6.4.5. Recherche d'un optimum.....	24

# Sommaire

---

## Chapitre II : *Matériels Et Méthodes Expérimentales*

II. Matériels et les produits chimiques utilisés.....	25
II.1. Matériels utilisés.....	25
II.2. Produits chimiques utilisés.....	25
II.3. Préparation des catalyseurs.....	26
II.4. Caractérisation des catalyseurs.....	26
II.4.1. Spectrométrie UV/visible.....	26
II.4.2. Diffraction des rayons X.....	27
II.4.3. Spectrométrie de fluorescence X.....	28
II.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	28
II.5. Montage utilisé pour le traitement photo-catalytique.....	29
II.6. Le protocole expérimental.....	29
II.7. Détermination du taux d'élimination.....	30
II.8. Plan d'expérience.....	31

## Chapitre III : *Résultats Et Discussions*

III.1. Courbes d'étalonnages.....	32
III.2. Caractérisation du TiO <sub>2</sub> .....	33
III.2.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IR.....	33
III.2.2. Analyse par spectrométrie de fluorescence X.....	35
III.2.3. Analyse par spectrométrie UV/visible.....	35
III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	37
III.3. Dégradation photo-catalytique du méthyle orange .....	38
III.3.1. Optimisation des paramètres expérimentaux de photo dégradation pour le catalyseur calciné non dopé .....	40
III.3.1.1. Analyse statistique de l'équation de régression .....	40
III.3.1.2. Effets principaux et d'interactions.....	45

# *Sommaire*

---

III.3.1.2.1. Etude des effets principaux .....	45
III.3.1.2.2. Etude des effets d'interactions.....	46
III.3.1.3. Optimisation.....	47
III.3.2. Optimisation des paramètres expérimentaux de photo dégradation pour le catalyseur calciné dopé .....	47
III.3.2.1. Analyse statistique de l'équation de régression.....	48
III.3.2.2. Effets principaux et d'interactions.....	52
III.3.2.2.1. Etude des effets principaux.....	52
III.3.2.2.2. Etude des effets d'interactions.....	53
III.3.2.3. Optimisation.....	53
III.4. Dégradation photo-catalytique de la tartrazine.....	54
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>56</b>

## **ANNEXE**

### **Résumé**

# Introduction Générale

# *Introduction Générale*

---

L'eau constitue un élément indispensable pour la vie de l'homme. Vue sur cet angle, elle mérite une attention toute particulière [1].

La qualité des eaux dans le monde a connu ces dernières années une grande détérioration, à cause des rejets industriels non contrôlés [2], L'industrie textile est l'une des industries les plus polluantes dans le monde, elle produit des volumes d'effluents contaminés par les colorants qui peuvent endommager les écosystèmes et posent de graves risques sur la santé humaine [3].

Dans le but de réduire et d'améliorer la qualité des rejets des eaux usées, plusieurs techniques d'élimination des colorants organiques des eaux usées sont utilisées et incluent des méthodes biologiques, chimiques et physiques. Ces méthodes englobent entre autres procédés la floculation, la précipitation, la filtration sur membrane, l'échange d'ions, l'ozonation, l'irradiation et l'adsorption. La plupart de ces méthodes sont coûteuses, exigent beaucoup d'énergie, produisent d'énormes quantités de boues ou génèrent des dérivés parfois plus toxiques que les produits initiaux eux-mêmes [4]

Compte tenu de cette situation, des procédés destructifs de traitement de polluants ont été développés ces dernières décennies. L'efficacité de ces systèmes, appelés communément « procédés d'oxydation avancée », résident essentiellement dans la production in situ des radicaux hydroxyles, qui sont considérés comme des espèces très réactives et non sélectives vis-à-vis à la plupart des composés organiques. Ces techniques sont prometteuses pour le traitement des eaux usées, compte tenu de leur capacité de déminéralisation des polluants organiques [5].

Parmi ces techniques, on retrouve la photocatalyse hétérogène qui est un procédé étudié depuis une vingtaine d'années. Elle est mise en œuvre à grande échelle et a fait son entrée dans divers secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification d'eau. Ce procédé utilise des réactifs relativement peu coûteux et non toxiques, et ont un fort potentiel d'application industrielle [6]

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt de la photocatalyse hétérogène sur l'élimination du colorant textile (Méthyl Orange), et qu'elle est l'efficacité de l'utilisation de dioxyde de titane comme catalyseur, suivi de la modélisation du taux de dégradation du MO par la planification des expériences. La méthode en question est un outil mathématique et statistique utilisé pour concevoir des expériences. Sa fonction première est d'établir un modèle mathématique reliant la réponse aux divers facteurs expérimentaux sélectionnés. Il permet d'étudier l'influence de ces facteurs sur la réponse et aussi de déterminer les conditions optimales de notre étude. Durant cette étude, on a utilisé un plan de modélisation, plan composite centré.

Après, nous avons comparé la dégradation photo-catalytique du méthyl orange à celle de la tartrazine dans les mêmes conditions où nous avons obtenu le meilleur rendement du méthyl orange.

# *Introduction Générale*

---

Ce mémoire est composé de trois chapitres :

Le chapitre un est une recherche bibliographique, il porte des généralités sur la pollution de l'eau, les colorants, les procédés d'oxydation avancés (POA), la photocatalyse et sur la méthodologie des plans d'expérience et plus précisément le plan composite centré.

Le chapitre 2 représente le matériel utilisé et les différentes techniques de caractérisation ainsi que le protocole expérimental adopté dans cette étude.

Dans le troisième chapitre sont présentés les différents résultats obtenus et leur discussion, elle englobe les résultats de caractérisation des catalyseurs et les résultats de modélisation par le plan composite centré.

On achève ce mémoire par une conclusion générale.

# Chapitre I

## *Synthèse Bibliographique*



## **I.1. Généralité sur la pollution des eaux**

L'eau est le secret de la vie, sa présence est essentielle à toutes formes de vie car elle englobe divers usages dans différents domaines. Pour cela, il faut veiller à la préserver pour sauver la planète et protéger l'avenir de l'humanité partout dans le monde [7-8].

Les recherches scientifiques ont indiqué que l'eau couvre environ 70% de la surface terrestre, la majeure partie de cette eau est contaminée par des déchets organiques d'origine animale ou végétale. Par conséquent, cette contamination a conduit à la production de quantités importantes d'eaux usées contenant de nombreux polluants tels que les colorants, les engrais, les pesticides et les médicaments, ce qui constitue une menace importante pour l'humain et son environnement [9].

### **I.1.1. Les principales origines de la pollution des eaux**

#### **I.1.1.1. La pollution domestique**

Provenant des habitations, elle est en général véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration. La pollution domestique se caractérise par :

- Des germes fécaux
- De fortes teneurs en matières organiques
- Des sels minéraux (azote, phosphore)
- Des détergents

#### **I.1.1.2. La Pollution industrielle**

Provenant des usines, elle est caractérisée par une grande diversité, suivant l'utilisation de l'eau (process) ; tous les produits ou sous-produits de l'activité humaine se retrouvent ainsi dans l'eau, qui est un bon solvant. Elles comprennent :

- Les matières organiques et graisses (industries agro-alimentaire, équarrissages...)
- Les hydrocarbures (raffineries)
- Les métaux (traitement de surface, métallurgie)
- Les acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...)
- L'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques)
- Les matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs)

### I.1.1.3. La Pollution agricole

Provenant des fermes ou des cultures, elle se caractérise par de fortes teneurs en sels minéraux (azote, phosphore, potassium) provenant :

- Les engrais
- Les purins et lisiers (élevage) [10]

## I.2. Généralité sur les colorants

Les colorants sont des substances qui possèdent la capacité d'absorber certaines longueurs d'onde de la lumière visible et de réfléchir ou transmettre les autres. Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique, et sont principalement constitués de molécules organiques contenant des groupes fonctionnels appelés chromophores. Ces derniers sont des groupes de molécules qui absorbent la lumière et sont responsables de la couleur des composés organiques. Les colorants peuvent également contenir d'autres groupes fonctionnels appelés auxochromes, qui sont des groupes fonctionnels qui ne sont pas capables d'absorber la lumière par eux-mêmes, mais qui modifient la couleur d'un chromophore lorsqu'ils sont présents à proximité [11].

Le tableau I.1 regroupe les groupes chromophores et les groupes auxochromes classés par l'intensité croissante.

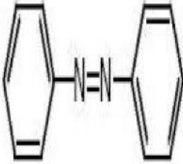
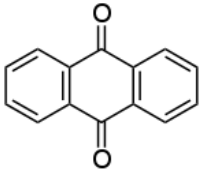
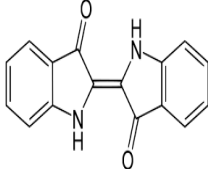
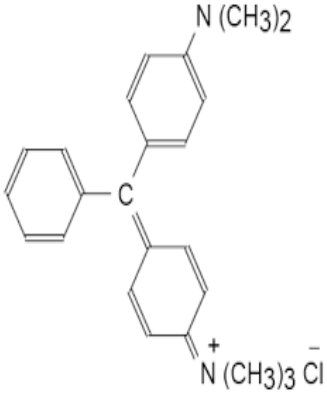
**Tableau I. 1.** Principaux groupes chromophores et auxochromes [12].

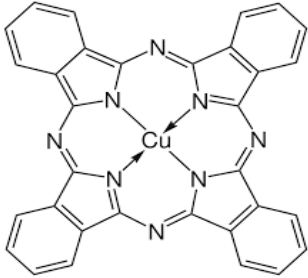
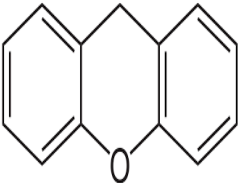
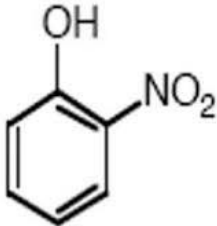
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes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

### I.2.1. Classification des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I.2)

Tableau I.2. Classification chimique des colorants [12]

Colorants	Caractérisations et propriétés générales
<p><b>Azoïques</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques ;</li> <li>-On distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule.</li> <li>-Représentent plus 50 % de la production mondiale des colorants et le plus important sur le plan de l'application ;</li> <li>-Se répartissent en colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau ;</li> <li>-Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques.</li> </ul>
<p><b>Anthraquinoniques</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Forme générale dérivée de l'anthracène, le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino ;</li> <li>-Présentent le groupe chromophore carbonyle &gt;C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène ;</li> <li>-Utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose ;</li> <li>-Présentent une stabilité à la lumière et aux agents chimiques.</li> </ul>
<p><b>Indigoïdes</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Forme générale dérivée de l'indigo ;</li> <li>-Utilisés comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales et dans l'industrie de textile ;</li> <li>-Résistance remarquable au de lavage.</li> </ul>
<p><b>Triphénylméthane</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Hydrocarbures possédant trois cycles phényle liés à un carbone central ;</li> <li>-Utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton.</li> </ul>

<p><b>Phtalocyanines</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ;</li> <li>-Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</li> </ul>
<p><b>Xanthènes</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Intense fluorescence ;</li> <li>-Marqueurs lors d'accidents maritimes ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines ;</li> <li>-Utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression.</li> </ul>
<p><b>Nitrés et nitrosés</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Présence d'un groupe nitro (<math>-\text{NO}_2</math>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) ;</li> <li>-Prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire.</li> </ul>

### I.2.2. Colorants et leurs impacts environnementaux

Les colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $<1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduelles dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [13]

### I.2.3. Colorants et leurs impacts sur la santé humaine

Certaines études ont montré que les colorants sont souvent sujets aux irritations cutanées et aux dermatites. Ces effets avec des manifestations d'eczéma et d'ulcères ont été observés chez des travailleurs d'usines de colorant. Les colorants provoquent des réactions allergiques et parfois de l'asthme et surtout des dermatites eczémateuses qui ont été observées avec divers colorants aminés azoïques et anthraquinoniques.

Les colorants synthétiques à base d'amines présentent un risque de cancérogénicité, de tumeurs du système urologique, en particulier de tumeurs bénignes et malignes de la vessie.

L'utilisation de colorants peut provoquer plusieurs maladies tels que : la rhinite, la granulomatose pulmonaire, les troubles digestifs, des irritations de la peau, des muqueuses des yeux et des poumons, et surtout des cancers [14].

#### **I.2.4. Méthodes de traitements des colorants**

Plusieurs techniques physico-chimiques et biologiques peuvent être utilisées pour l'élimination des colorants contenant dans les eaux usées. Plusieurs facteurs, notamment le type de colorant, la composition des eaux usées, la dose ou le coût des produits chimiques requis, les coûts d'exploitation, le devenir dans l'environnement et les coûts de manutention des déchets produits déterminent la faisabilité technique et économique de chaque technique. En général, chaque technique a ses propres limites. L'utilisation d'un procédé individuel peut souvent ne pas suffire pour obtenir une décoloration complète.

##### **I.2.4.1. Traitement biologique**

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes. Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes

- **Traitement aérobie**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet en présence d'oxygène. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes.

- **Traitement anaérobie**

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau.

##### **I.2.4.2. Traitements physiques**

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables. Leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'il s'agit d'un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre. Cependant il peut être pallié par un couplage avec un processus de destruction du polluant récupéré. Nous pouvons citer comme exemple :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)
- Adsorption (sur charbon actif)
- Osmose inverse, filtration
- Incinération...

#### I.2.4.3. Procédé chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- Réduction (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Méthode compleximétrique
- Résine échangeuse d'ions [15].

#### I.2.5. Colorants étudiés

##### I.2.5.1. Méthyl Orange

Le méthyl orange ou hélianthine, c'est un colorant anionique appartenant au groupe de colorants azoïque, et utilisé comme indicateur de pH dans les titrages, car il donne une variation de couleur claire et distincte à différentes valeurs de pH. En tant qu'indicateur de pH, le MO donne :

- La couleur rouge - milieu acide, inférieur à pH 3,1
- La couleur orange - acide faible, supérieur à pH 4,4
- La couleur jaune - milieu basique, solution basique

Sa structure chimique est présentée dans la figure I.1

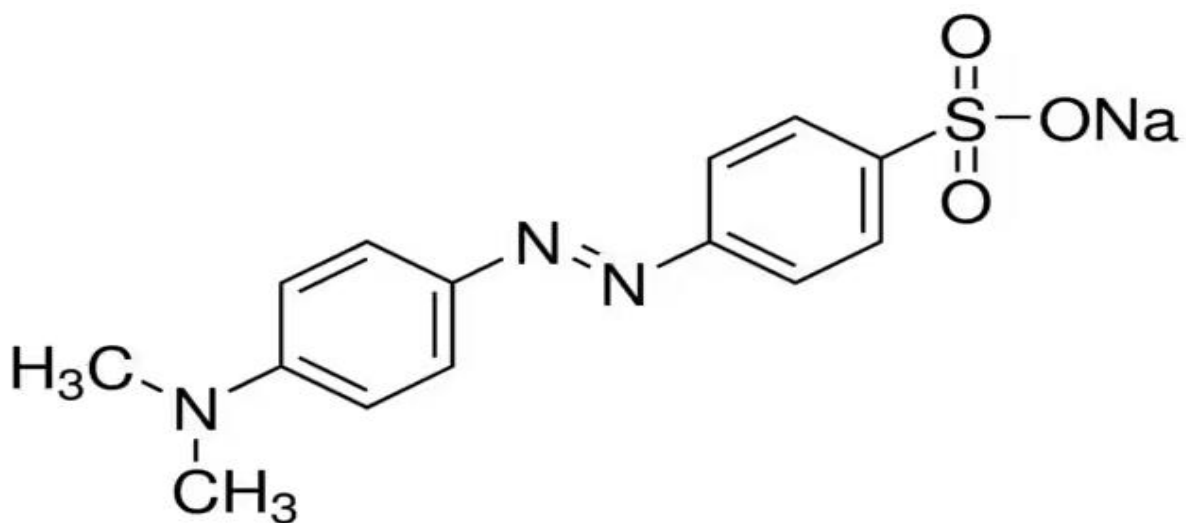


Figure I.1. Structure chimique du méthyl Orange [16]

### I.2.5.2. Tartrazine

La tartrazine est un colorant azoïque jaune. C'est un additif alimentaire largement utilisé dans les industries pharmaceutique, cosmétique, alimentaire et autres. Cependant, ses effets nocifs sur la santé restent à compléter. Ce qui laisse ouvert le champ d'investigation. Il est classé sous différentes appellations suivant son usage :

- CI 19140 en tant que colorant des produits cosmétiques ;
- E102 en Europe comme colorant alimentaire [17].

Les molécules de tartrazine peuvent être sous deux formes différentes tous dépendent de la solution.

Si  $\text{pH} < \text{pK}_a$ , les molécules de tartrazine existent sous une forme cationique.

Si  $\text{pH} > \text{pK}_a$ , les molécules de tartrazine existent sous une forme anionique [18].

Sa structure chimique est présentée dans la figure I.2.

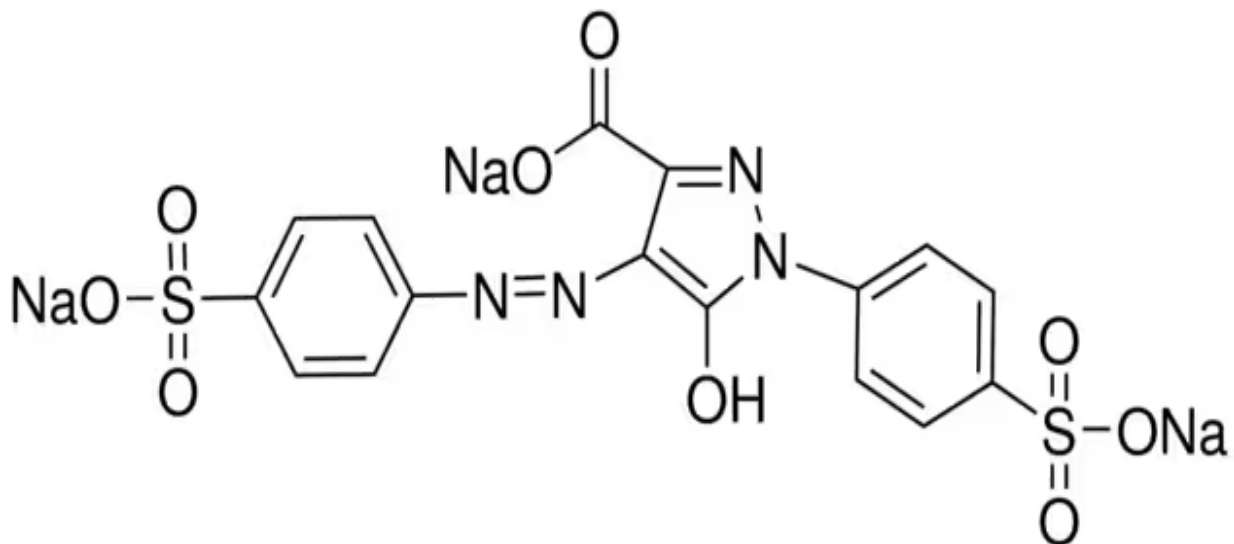


Figure I.2. Structure chimique de la Tartrazine

### I.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée sont l'ensemble des méthodes qui cherchent à éliminer les polluants organiques en les minéralisant, c'est-à-dire obtenir à la fin du traitement du CO<sub>2</sub> et de l'eau. Cette oxydation repose sur le principe de la génération des espèces oxydantes (OH•), O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>. Leur pouvoir oxydant est supérieur à celui des oxydants classiques, ils sont aussi caractérisés par une durée de vie de 10<sup>-9</sup> secondes et par leur non-sélectivité. Ces radicaux sont générés par différents procédés de nature variée en présence ou non d'un rayonnement [19]

Parmi les principaux procédés d'oxydation avancée, on peut citer les systèmes Fenton :  $H_2O_2/Fe(II)$ , photolyse de  $H_2O_2$  :  $H_2O_2/UV$  ; ozonolyse :  $O_3/H_2O_2$  ; Photo-Fenton :  $H_2O_2/Fe(II)/UV$ , photocatalyse hétérogène :  $TiO_2/UV$ , etc. Représenté dans la figure I.3.

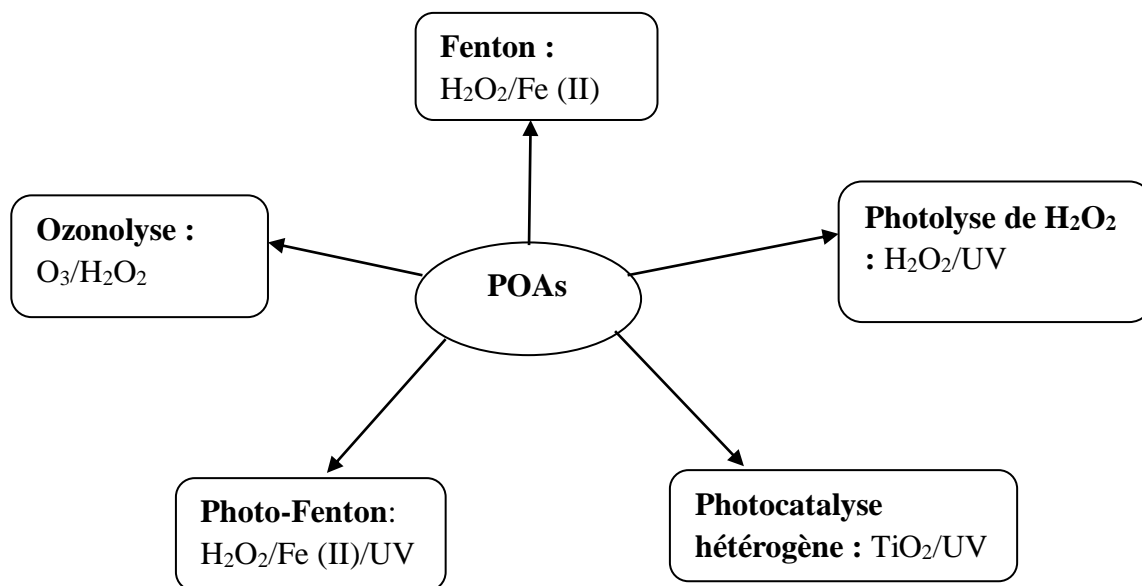


Figure I.3. Les principaux procédés d'oxydation avancée [20].

Les POA sont caractérisés par le même principe de la production des radicaux hydroxyles ( $OH\bullet$ ) qui sont des espèces extrêmement réactives dans le milieu à traiter et leur utilisation en tant qu'oxydant fort. Ces radicaux sont capables d'attaquer les polluants organiques avec des constantes de vitesse dans l'ordre de  $10^7-10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [21].

Le pouvoir d'oxydation de divers oxydants chimiques est donné dans le Tableau I.3. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisables en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor [22].

Tableau I.3. Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux. [22]

Oxydant	Réaction	Potentiel Standard(V/ESH)
Radical hydroxyle	$OH + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O$	2,80
Ozone	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O + O_2$	2,07
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	1,76
Ion Permanganate	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Dioxyde de Chlore	$ClO_2 + e^- \longrightarrow Cl^- + O_2$	1,50
Chlore	$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	1,36



### I.3. 1. Radicaux Hydroxyles

Le radical hydroxyle  $\text{OH}\cdot$  est une espèce composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron libre sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture de liaison covalente. Les électrons mis en jeu lors de cette rupture sont également partagés, un électron pour chaque atome cette propriété particulière du radical hydroxyle lui confère un caractère très réactif vis-à-vis de plusieurs composés organiques, inorganiques et bactériens.

En outre, le radical  $\text{OH}\cdot$  est une espèce transitoire omniprésente dans la nature. Le transfert de ces processus naturels à des dimensions techniques industrielles nécessite des méthodes pour la production efficace des radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  en concentration suffisante à partir de précurseurs appropriés [22].

### I.3. 2. Procédés générant des radicaux $\text{OH}\cdot$

Les radicaux  $\text{OH}\cdot$  peuvent être générés par de nombreuses technologies ou par plusieurs combinaisons, de l'ozone,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , irradiation UV en présence d'un semi-conducteur comme  $\text{TiO}_2$ , et aussi par les procédés dont on combine l'ion ferreux et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  connus sous le nom de réactif de Fenton. La combinaison du réactif de Fenton et de l'UV est connue sous le nom photo-Fenton,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Lorsque le peroxyde d'hydrogène et/ou les ions ferreux sont produits électro-chimiquement, on parlera de procédé électro-Fenton. Dans le cas de procédés photoélectrochimiques, une source lumineuse induit des réactions photo électrochimiques. Les radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  ont été choisis par plusieurs chercheurs puisqu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigences :

- Non corrosifs pour l'équipement.
- Non être toxiques.
- Ne pas induire de pollution secondaire.
- Être relativement simples à manipuler [22]

### I.4. Généralités sur Photocatalyse

L'étude de la photocatalyse est une discipline scientifique dont les premières publications datent du 20ème siècle. La première d'entre elles comportant le terme de photocatalyse dans son titre remonterait même à 1911 dans un journal allemand.

En France, Marc Landau publiera en 1913 à l'académie des sciences un rapport évoquant le pouvoir photo-catalytique des sels d'uranium sur la dégradation de l'acide oxalique. La photocatalyse se serait ainsi développée en Europe avec notamment le travail de Hauff et Doerffler sur l'oxydation du CO en présence d'oxyde de zinc publié en 1964 [23].

#### **I.4.1. Domaine d'applications de la photocatalyse**

La photocatalyse est utilisée dans une large gamme de produits commerciaux couvrant un vaste domaine de recherche incluant particulièrement des applications dans le champ de l'environnement et de l'énergie [23].

La photocatalyse au TiO<sub>2</sub> a été appliquée pour la dégradation des divers polluants comme les pesticides, les insecticides, les composés azotés, les colorants qui sont susceptibles d'être complètement oxydés en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Elle est également utilisée pour l'élimination des bactéries, des virus et des champignons.

Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO<sub>x</sub>) qui provoquent des pluies acides, l'élimination des odeurs, l'application dans les revêtements autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.). La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer, la production d'hydrogène et la synthèse de composés organiques [24].

#### **I.4.2. La photocatalyse hétérogène**

C'est 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 et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur (figure I.4) [23].

Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ( $h\nu > E_g$ ), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron  $e^-$ ).

Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H<sub>2</sub>O, les anions OH<sup>-</sup> et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH• et R• [24]

Les  $e^-$  réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que le O<sub>2</sub> pour former des radicaux super oxydes O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> et par la suite H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

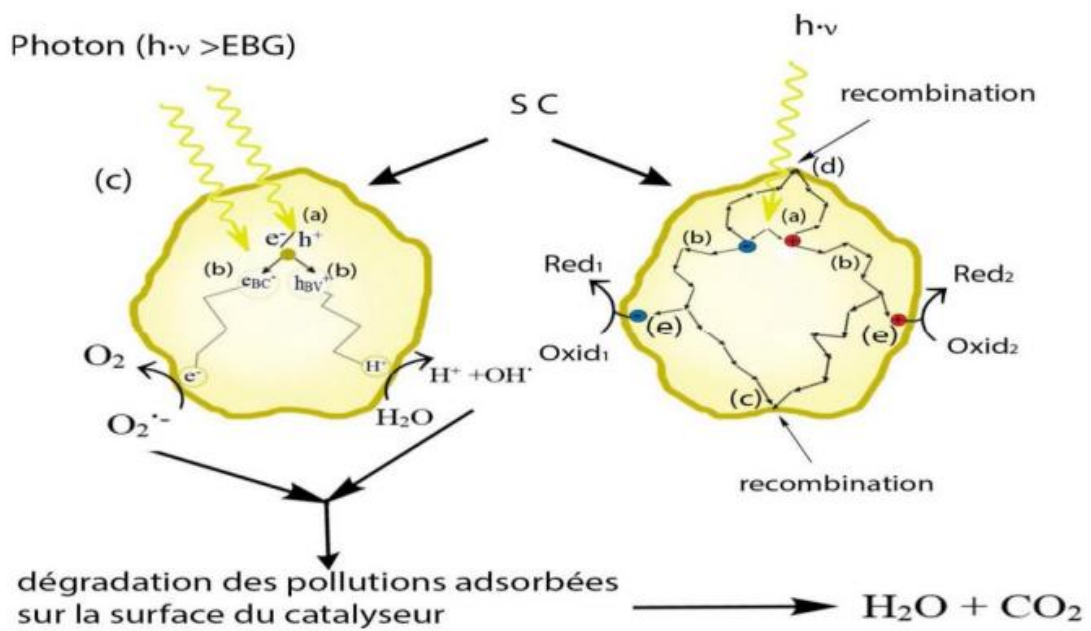
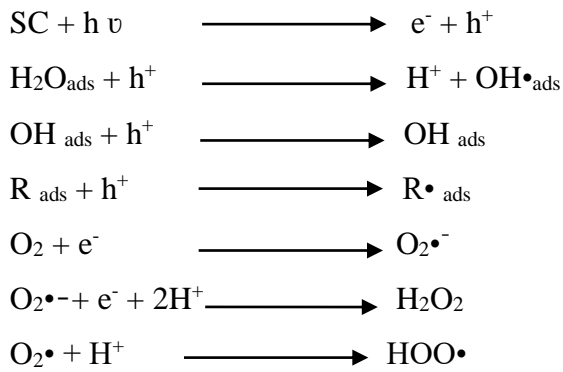


Figure I.4. Le principe de la photo catalyse hétérogène [24].

- (a) absorption des photons et formation d'une paire ( $e^-/h^+$ ),
- (b) migration de la paire ( $e^-/h^+$ ) dans le catalyseur,
- (c) recombinaison de la paire ( $e^-/h^+$ ) en surface de la particule,
- (d) recombinaison de la paire ( $e^-/h^+$ ) dans le bulk de la particule,
- (e) oxydoréduction des espèces adsorbés à la surface.

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en **5 étapes** indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

- 1- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur ;
- 2- Adsorption d'au moins un réactif ;
- 3- Réactions en phase adsorbée ;
- 4- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les photo-catalyseurs les plus communément rencontrés sont :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CeO}_2$  [23].

### **I.4.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène**

De nombreux facteurs influent sur la vitesse de la réaction photo catalytique, et ils peuvent jouer un rôle sur l'efficacité des réactions photo catalytiques hétérogènes.

Ces facteurs se divisent en deux catégories :

- Des facteurs réactionnels tels que : le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, la masse du catalyseur, la température, etc.
- Des facteurs liés aux caractéristiques photos catalyseur comme : la surface spécifique, l'énergie du gap, la taille des cristallites... [25].

### **I.4.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse**

#### **I.4.4.1. Avantages de la photocatalyse**

- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie

#### **I.4.4.2. Inconvénients de la photocatalyse**

- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée
- Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo-catalytique [24].

## **I.5. Les semi-conducteurs**

Les nanocristaux ou semi-conducteurs suscitent un grand intérêt de recherche depuis plus de trente ans. Ces particules inorganiques, couvertes d'une couche de molécules organiques les séparant les unes des autres, illustrent particulièrement bien le changement des propriétés physiques en diminuant la taille au nanomètre par effet de confinement quantique.

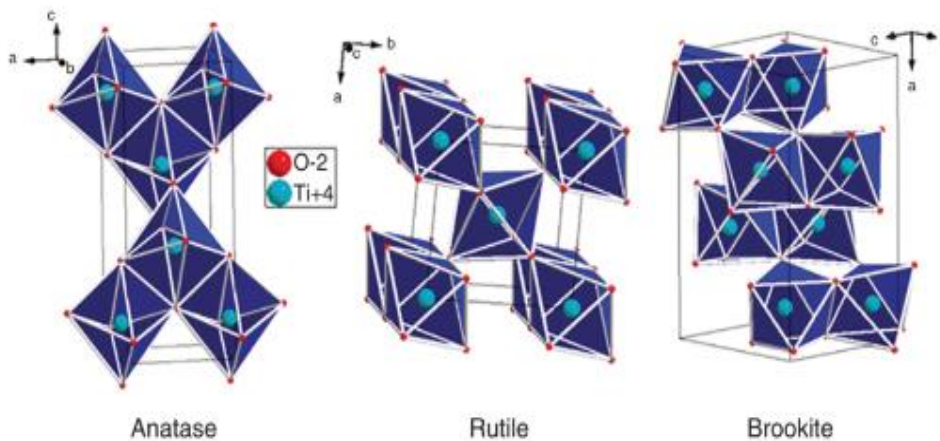
Le matériau semi-conducteur le plus utilisé est le silicium (Si). Autres matériaux semi-conducteurs : germanium (Ge), arséniure de gallium (AsGa), phosphore d'indium (InP)... [26]

### I.5.1. Le dioxyde de titane $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane est une molécule composée d'atomes d'oxygène et de titane de formule  $\text{TiO}_2$ . C'est un semi-conducteur à large bande interdite ( $\text{gap} = 3,2 \text{ eV}$ ). Il a un indice de réfraction élevé (à 590 nm) :  $n_{\text{rutile}} = 2,70$ ,  $n_{\text{anatase}} = 2,55$  et un fort coefficient de diffusion (96% de la lumière incidente est réfléchi dans le visible).

Sa densité théorique, élevée pour un oxyde, est de 4,25 (mesurée entre 3,9 et 4,2). Il possède une température de fusion  $1855^\circ\text{C}$ . Le  $\text{TiO}_2$  est chimiquement et biologiquement inerte

Le dioxyde de titane, connu sous le nom de Titania, existe sous de nombreuses formes cristallines, parmi lesquelles le rutile, l'anatase et la brookite, représentée dans la Figure I.4. [27] Parmi ces phases, l'anatase est sans doute la phase la plus active du point de vue photocatalytique.



**Figure I.5.** Structure des phases de  $\text{TiO}_2$

Dans le **tableau I.4** les propriétés des trois phases de  $\text{TiO}_2$

**Tableau I.4.** Propriétés des phases de  $\text{TiO}_2$

Propriétés	Rutile	Anatase	Brookite
Structure cristallin	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Bande interdite (eV) [ZALLEN R]	3,06	3,3	1,9
Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4,27	3,90	4,08-4,2
Indice de réfraction (à 589 nm)	2,61- 2,90	2,49-2,55	2,58-2,7
Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	1843	1843	1830-1850
Dureté (échelle Mohs)	7-7,5	5,5-6	5,5-6

## I.6. Généralités sur les plans d'expériences

### I.6.1. Définition

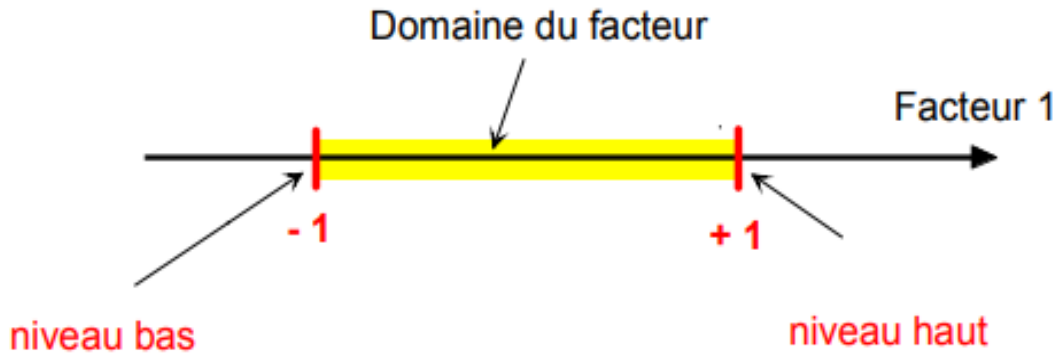
Le plan d'expériences est une technique qui constitue une stratégie de planification d'expériences afin d'arriver à des conclusions adéquates de manière efficace et économique. Il est dérivé des méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérience.

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant un nombre d'essais raisonnablement élevé. Par conséquent, la subtilité de l'utilisation d'un plan expérimentale est de minimiser le nombre d'expériences à effectuer sans sacrifier la précision des résultats [28].

### I.6.2. Notions d'espace expérimental

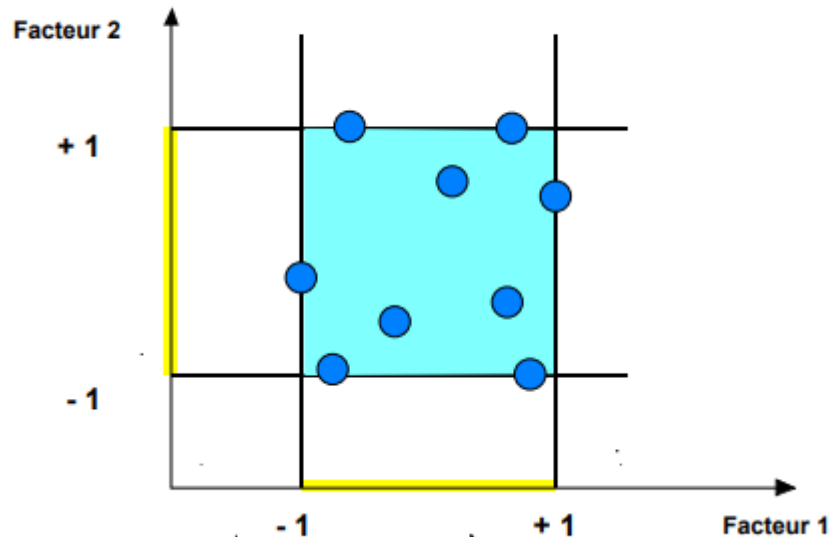
Avant d'aborder l'étude des plans d'expériences, il convient de préciser le vocabulaire que nous allons utiliser [29]

- La réponse (Y) : grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur qui correspond à la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables ;
- Les facteurs ( $X_i$ ) : variables sur lesquelles l'expérimentateur peut agir, ces variables peuvent être continues ou discontinues. Les plans d'expériences permettent d'étudier l'influence d'un grand nombre de facteurs sans multiplier exagérément le nombre des essais ;
- Le niveau : c'est la valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes (figure I.6). La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut.



**Figure I.6.** Le niveau bas du facteur est noté par -1 et le niveau haut par +1. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut [29].

- Le domaine du facteur : c'est l'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par +1.
- Le domaine d'étude : représente le regroupement des domaines des facteurs. Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. (Figure I.7)



**Figure I.7.** Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur [29].

### I.6.3. Types des plans expérimentaux

Il est important de choisir le type de plan d'expérience adapté aux objectifs de recherche, et aux variables étudiées. Il existe de nombreux plans expérimentaux disponibles pour toutes les situations que l'expérimentateur rencontre tels que plans de criblage, plans de mélange et plans de modélisation [30].

**I.6.3.1. Plan de criblage :** il permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème. On recherche pourquoi la réponse varie (en fonction de quels facteurs). En plus des facteurs influents il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse [31].

Les plus connus sont les plans dits factoriels, qui ont une grande importance pratique, soit sous forme de plans complets, soit sous forme de plans fractionnaires, et les plans de Plackett-Burman [32].

**I.6.3.2. Plan de mélange :** Les facteurs d'étude des plans de mélanges sont les proportions des constituants du mélange. Or, ces constituants ne sont pas indépendants les uns des autres. La somme des proportions d'un mélange est toujours égale à 100%. Le pourcentage du dernier constituant est imposé par la somme des pourcentages des premiers composés [29].

**I.6.3.3. Plan de modélisation :** Ce type de plan d'expérience appelé également plan de surface de réponse, est un plan qui permet la création d'un modèle mathématique de second ordre. Ceux-ci sont utilisés pour les variables continues. Ce sont des plans composites centrés, de Doehlert, de Box-Behnken et d'autres. Ces plans sont bons pour étudier les facteurs les uns après les autres [30].

### I.6.4. Plan composite centré

Les plans composites centrés font appel à la méthodologie des surfaces de réponses, leur construction consiste à ajouter des points en étoile à partir d'un plan factoriel complet.



Un plan composite centré se décompose en somme de trois quantités :

- Le plan factoriel ( $n_f = 2^k$ ) : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude. Usuellement notés -1 et +1
- Le plan en étoile ( $n_\alpha = 2k$ ) : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude. Usuellement notés  $+\alpha$  et  $-\alpha$
- Les points au centre du domaine d'étude ( $n_0$ ) : On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, répété plusieurs  $n_0$  fois pour estimer la variance de répétabilité. Usuellement noté par 0 [33].

Le nombre total  $n$  d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel ( $n_f$ ), des essais du plan en étoile ( $n_\alpha$ ) et des essais au centre ( $n_0$ ). Le nombre  $n$  des essais d'un plan composite est donné par la relation :  $n = n_f + n_\alpha + n_0$

#### I.6.4.1. Critères d'optimalité

Les valeurs du paramètre  $\alpha$  et du nombre  $n_0$  de points au centre sont en fonction du nombre de facteurs «  $k$  », du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan.

Pour un type de modèle donné, on cherchera le placement « optimal » des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible.

Critère d'iso-variance par rotation, il faut placer les points en étoile à une distance «  $\alpha$  » égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel.  $\alpha$  est calculé en utilisant la relation suivante  $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$

Critère de presque orthogonalité, le critère d'orthogonalité est respecté si la matrice  $[X^T.X]^{-1}$  est diagonale, il faut que  $\alpha$  choisi satisfait la condition suivante

$$\alpha = \left( \frac{2^k \left( \sqrt{2^k + 2 * k + n_0} - \sqrt{2^k} \right)^2}{4} \right)^{1/4}$$

Critère de précision uniforme, elle est obtenue quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse

prédite sur tout le domaine. Elle ne peut être obtenue que si l'iso-variance par rotation est déjà assurée [34].

#### I.6.4.2 Avantages et Inconvénients du plan composite centré

L'intérêt des plans composites réside dans le fait qu'ils sont faciles à construire en ajoutant des points à un plan factoriel complet (ou fractionnaire). Il suffit alors de réaliser seulement quelques expériences supplémentaires pour pouvoir estimer la surface de réponse du critère étudié. Ils sont cependant moins économiques en nombre d'essais par rapports à d'autres types de plans, mais ce nombre reste raisonnable lorsque le nombre de facteurs étudiés reste faible (entre 2 et 4 facteurs). En effet, ce type de plans nécessite 5 niveaux différents pour chacun des facteurs  $(-\alpha, -1, 0, +1, \alpha)$ , au lieu de trois dans le cas des expériences factorielles  $(-1, 0, +1)$  ; cela peut parfois constituer un inconvénient majeur [35].

#### I.6.4.3. Modèle mathématique

Le modèle mathématique postulé utilisé avec les plans pour surfaces de réponse est un modèle du second degré avec interactions d'ordre 2, sa forme générale est définie comme suit[36]

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} a_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^{k-1} \sum_{j=2}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

L'équation ci-dessus représente le modèle quadratique, qui est proche de l'optimisation.

Dans cette équation Où :

$Y$  : est la réponse estimée et  $x_i, x_j$  sont les variables codées.

$a_0$  : est la constante.

$a_i$  : représente le coefficient linéaires du  $i^{\text{ème}}$  facteur.

$a_{ii}$  : représente le coefficient quadratique du  $i^{\text{ème}}$  facteur.

$a_{ij}$  : représente le coefficient d'interaction entre les  $i^{\text{ème}}$  et  $j^{\text{ème}}$  facteurs et

$\varepsilon$  : est le terme d'erreur aléatoire, il représente l'écart entre la valeur observée et la valeur calculée de la réponse  $Y$ .

#### I.6.4.4. Analyse des résultats

L'équation du modèle n'est qu'une approximation de la réalité. L'estimation des coefficients du modèle polynomial du second degré s'appuie sur des résultats d'essais qui sont, pour chacun des traitements du plan d'expériences, des valeurs particulières d'une variable aléatoire. Une série de tests statistiques va maintenant être menée pour juger de la qualité du modèle.

##### I.6.4.4.1 Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients dans une équation de régression est souvent évaluée à l'aide du test de Student. La valeur de  $t_i$  qui dépend de l'estimation de l'écart type de  $a_i$  est alors

calculée par : [37] 
$$t_i = \frac{|a_i|}{S_{ai}}$$

Où

$t_i$  : coefficient de Student.

$a_i$  : est le  $j^{\text{ém}}$  coefficient de l'équation de régression.

$S_{ai}$  : est l'écart type, estimé à partir des termes diagonaux  $c_{ii}$  de la matrice de dispersion  $(XX)^{-1}$  dans la méthode des moindres carrés: 
$$S_{ai} = \sigma \sqrt{c_{ii}}$$

Avec  $\sigma$  : la variance expérimentale.

Dans les logiciels, on adopte comme estimation de la variance expérimentale, la variance résiduelle  $\sigma_r$  définie à partir de la relation générale 
$$\sigma_r^2 = \frac{SCE}{N-p} = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{N-p}$$

Où

$(N - p)$  : nombre de degré de liberté.

$p$  : nombre de coefficients significatifs.

$Y_i$  : réponse expérimentale.

$\hat{Y}_i$  : réponse calculée à partir du modèle.

La variance résiduelle est utilisée pour calculer l'écart-type résiduel  $S_r$  qui s'écrit de la façon suivante

$$S_r = \sqrt{\sigma_r^2}$$

La statistique  $t_i$  peut alors être exprimée sous la forme

$$t_i = \frac{a_i}{S_r \sqrt{c_{ii}}}$$

Si :  $t_i > t_{\alpha}(f)$  : le coefficient  $a_i$  est significativement différent de zéro.

$t_i < t_{\alpha}(f)$  : le coefficient  $a_i$  est non significatif.

$t_{\alpha}(f)$  : valeur tabulée de Student pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et le nombre de degrés de liberté  $f$ . elle est donnée par le tableau de Student ( ANNEXE N°1).

#### I.6.4.4.2. Validation du modèle

Avant la validation du modèle, nous devons vérifier l'absence de biais : un modèle est sans biais, s'il décrit correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs choisis

##### A- Recherche de biais

Le test de FISCHER consiste à comparer la variance résiduelle à la variance de reproductibilité. Il est basé sur le calcul du rapport suivant, [38] noté par  $F$  :  $F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$

La variance résiduelle est estimée par  $S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{N-p}$

La variance de reproductibilité est estimée par  $S_{rep}^2 = \frac{\sum_i^{n_0} (Y_i - \bar{Y}_0)^2}{n_0 - 1}$

Où :  $n_0 - 1$  : degré de liberté,

$n_0$ : nombre de répétitions au centre.

$\bar{Y}_0$  : la moyenne des réponses mesurées au centre du domaine, est calculée par  $\bar{Y}_0 = \frac{\sum_i^{n_0} Y_i}{n_0}$

Le modèle est considéré « sans biais » si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F(\alpha, (N - p), (n_0 - 1))$$

$F_\alpha (f_1, f_2)$  représente la valeur tabulée de Fisher (ANNEXE N°2) pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et pour les nombres de degrés de liberté  $f_1 = N-p$  et  $f_2 = n_0 - 1$ .

### B- Validation de l'équation de régression

Le test de validation de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 / (p - 1)}{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 / (N - p)} = \frac{SSR / (p - 1)}{SSE / (N - p)}$$

Où

$\bar{Y}$ : est la grandeur moyenne sur toutes les mesures :  $\bar{Y} = \frac{\sum_i Y_i}{N}$

$\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2$  : Somme des carrés dus à la régression SSE.

$\sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2$  : Somme des carrés des résidus SSR.

L'équation est adéquate si l'inégalité suivante est vérifiée

$$F = \frac{SSR / (p - 1)}{SSE / (N - p)} > F(\alpha, (p - 1), (N - p))$$

$F_\alpha (f_1, f_2)$  représente la valeur tabulée de Fisher pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = p - 1$  et  $f_2 = N - p$ . [37]

#### I.6.4.4.3. Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination consiste à la définition du pourcentage de variation totale expliquée par le modèle au moyen du coefficient de détermination  $R^2$

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST}$$

La somme des écarts résiduels et des carrés dus à la régression donne la somme des carrés des écarts totaux SST :  $SST = SSR + SSE$

Cependant, en présence de plusieurs variables explicatives, ce qui est souvent le cas pour les régressions multiples, le coefficient de détermination augmente naturellement et ne permet pas de comparer significativement différents modèles. Il est donc usuel d'introduire et d'utiliser le critère du  $R^2$  ajusté [38]

$$R^2 = 1 - \frac{SSE/(N - p)}{SST/(N - 1)}$$

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que  $R^2$  ajusté sera proche de 1.

Un autre coefficient permet de décrire la capacité prédictive du modèle, appelé  $R^2_{\text{prev}}$ . La valeur de  $R^2_{\text{prev}}$  est toujours comprise entre 0 et 1, plus cette valeur est proche de 1, plus la capacité prédictive du modèle est bonne [37].

#### **I.6.4.5. Recherche d'un optimum**

L'une des utilisations importantes des modèles expérimentaux est d'obtenir des conditions de fonctionnement optimales des procédés industriels [39].

La recherche de l'optimum consiste à déterminer analytiquement ses coordonnées et sa nature sur le domaine expérimental étudié, à partir du modèle obtenu.

Pour un modèle prenant en compte  $k$  variables, Les valeurs optimales des paramètres qui garantissent un rendement maximal sont trouvées en résolvant  $k$  équations à  $k$  inconnues par dérivation de l'équation de régression du modèle [34].

# Chapitre II

*Matériels Et Méthodes  
Expérimentales*

Les produits chimiques, les équipements, les procédures expérimentales et les techniques analytiques utilisées pour réaliser ce mémoire sont décrits dans ce chapitre.

## **II. Matériels et les produits chimiques utilisés**

### **II.1. Matériels utilisés**

Pour la réalisation de notre travail nous avons utilisé les appareils suivants

- Conductimètre pour contrôler la conductivité de l'eau distillée ;
- PH-mètre pour contrôler le pH de la solution du colorant ;
- Balance ;
- Une plaque de chauffage et d'agitation magnétique pour s'assurer que la solution du colorant était bien agitée ;
- Centrifugeuse avec une vitesse de centrifugation fixe de 6000tr/min, le mélange solution catalyseur a été séparé ;
- Four Le traitement thermique de la poudre de  $\text{TiO}_2$  a été effectué à une température de 850 °C.

### **II.2. Produits chimiques utilisés**

Les différents produits qui ont été utilisés pendant ce mémoire sont :

- Acide chlorhydrique (HCl), de pureté 36,5 à 38% et de densité 1,19 et de masse molaire 36,46g/mol.
- Hydroxyde de Sodium (NaOH), de pureté 99% et de masse molaire 40g/mol.
- Nitrate de Strontium ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), de pureté 98% et de masse molaire 211,63g/mol.
- Carbonate de Sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), de pureté 99% et de masse molaire 105,99 g/mol.
- Dioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ), de pureté 99% et de masse molaire 79,87g/mol de marque SIGMA-ALDRICH.
- Méthyl Orange  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ , de masse molaire 327,33g/mol de marque BIOCHEM Chemopharma.
- Tartrazine  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$  de masse molaire 534,36 g/mol



### II.3. Préparation des catalyseurs

Deux catalyseurs ont été préparés, l'un contenant 0 % de Sr et l'autre contenant 2 % de Sr, du nitrate de strontium ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) a été utilisé comme source de strontium (Sr) et du dioxyde de titane commercial a été utilisé comme source de  $\text{TiO}_2$ .

- Catalyseur n°1 (0%) : Dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) de masse  $m=10\text{g}$  mélangé à du carbonate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) de masse  $m=5\text{g}$  ;

- Catalyseur n°2 (2%) : Du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) de masse  $m=9,8\text{g}$  est mélangé avec du nitrate de strontium ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) de masse  $m=0.48\text{g}$  (2% de Sr) et du carbonate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) de masse  $m=5\text{g}$  ;

Après broyage complet et homogénéisation du mélange obtenu, un traitement thermique a été effectué à une température de  $850^\circ\text{C}$  pendant 1 heure à une vitesse de montée en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $850^\circ\text{C}$ .

L'ajout du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pour faciliter la miscibilité du strontium dans le dioxyde de titane.

### II.4. Caractérisation des catalyseurs

La caractérisation des poudres est assurée par plusieurs techniques d'analyses telles que : Spectrophotométrie UV-Visible, Diffraction des rayons X (DRX), Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX) et Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

#### II.4.1. Spectrométrie UV/visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine UV- visible (100 - 800 nm). Elle fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide [40].

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV visible, il mesure l'intensité de la lumière ( $I$ ) passant à travers un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique ( $I_0$ ).

Le rapport ( $I_0/I$ ) appelé transmittance  $T$ , est habituellement exprimé en (%) et l'absorbance  $A$  est exprimée à partir de la transmittance. Il existe une relation linéaire qui s'exprime par l'équation de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i = -\log T$$

$A$  : Absorbance (sans unité).

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente.

$I$  : Intensité de la lumière transmise ( $I$  toujours inférieur à  $I_0$ ).

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm) ;

$l$  : Epaisseur de la solution traversée (cm).

$C$  : La concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/L).

$T$  : Transmittance, souvent exprimée en %.

#### II.4.2. Diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique largement utilisée en science des matériaux, elle permet à la fois de démontrer la nature cristalline ou amorphe d'un solide, ainsi qu'à en déterminer les différentes phases cristallines. Le principe de la DRX consiste à faire diffracter des rayons X sur un échantillon solide plat ou en poudre. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'arrangement des atomes dans un matériau, la taille des cristaux, les distances interatomiques et d'autres paramètres structuraux [41].

La DRX est une technique d'analyse des solides basée sur la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

$n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement incident (nm).

$d$  : distance entre deux plans cristallographiques successive (distance inter-réticulaire  $hkl$ ) (Å)

$\theta$  : angle d'incidence ou de déviation des rayons X.

### **II.4.3. Spectrométrie de fluorescence X**

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide.

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique [42].

### **II.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse utilisée pour étudier l'interaction des molécules avec la lumière infrarouge. Elle repose sur le principe de la transformée de Fourier, qui permet de convertir un signal dans le domaine temporel en un spectre dans le domaine des fréquences.

Dans cette technique, un faisceau de lumière infrarouge est dirigé vers un échantillon. Les molécules présentes dans l'échantillon absorbent une partie de cette lumière à des fréquences spécifiques correspondant à leurs vibrations moléculaires. Le reste de la lumière est ensuite détecté et analysé. Grâce à la transformée de Fourier, la spectroscopie IRTF permet d'obtenir rapidement des spectres infrarouges complets et d'interpréter les bandes d'absorption correspondantes. Cela facilite l'identification des composés chimiques présents dans l'échantillon et la caractérisation de leurs propriétés [43].

**II.5. Montage utilisé pour le traitement photo-catalytique**

Les expériences ont été faites dans une cellule photo-catalytique dont les parois sont en PVC et couvertes avec du papier aluminium pour éviter l'effet de la lumière naturelle.

Elle contient un agitateur magnétique sur le quel est déposé un bécher de 150 mL placé sous une lampe UV de longueur d'onde 250 nm dans UV et 365 nm dans le proche du l'UV avec une puissance de 12 volts et un ventilateur.



**Figure II.1.** Montage utilisé pour le traitement photo-catalytique

**II.6. Le protocole expérimental****1. Préparation de la solution mère de méthyl orange :**

- Dissoudre 50 mg de méthyl orange (MO) dans une fiole de 500 mL contenant de l'eau distillée ;
- Agiter la solution pendant environ 30 minutes pour assurer une dissolution complète du colorant ;
- Cette solution mère aura une concentration de 100 mg/L de MO.

**2. Préparation de la solution expérimentale :**

- Pour chaque expérience, préparez 100 ml de solution de concentration désirée (3,29 ; 5 ; 7,5 ; 10 ou 11,7 mg/L) en diluant la solution mère de MO avec de l'eau distillée et de pH souhaités (3,22 ; 6 ; 7,78 ou 8,99) ;
- Ajouter 0,1 g du catalyseur à la solution colorée ;
- Placer la solution dans la cellule photo-catalytique préalablement décrite ;
- Mettre en marche l'agitateur magnétique pour assurer l'absorbance pendant 10 min ;
- Allumer la lampe UV située au-dessus de la cellule pour activer la réaction photo-catalytique ;
- Continuer l'agitation pendant la durée indiquée pour chaque expérience (39,54 ; 60 ; 90 ; 120 ou 140,45 min).

**3. Centrifugation et analyse :**

- Après la fin de la période d'agitation, retirez la solution de la cellule photo-catalytique ;
- Centrifuger la solution pendant 30 minutes à une vitesse fixe de 6000tr/min pour séparer le catalyseur de la solution ;
- Transférer la solution claire obtenue dans une cuve en verre ;
- Analyser la solution par spectrophotométrie UV-Vis à une longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du MO ( $\lambda_{\max} = 464 \text{ nm}$ ).
- Enregistrer les valeurs d'absorbance pour chaque expérience pour évaluer le taux de dégradation photo-catalytique du MO en fonction des différents catalyseurs et des conditions expérimentales.

**II.7. Détermination du taux d'élimination**

Le taux d'élimination est défini comme l'efficacité de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité de colorant adsorbée à un instant donné (t) à la quantité de colorant initialement présente dans la solution aqueuse.

On peut calculer le taux d'élimination avec la formule suivante :

$$\text{taux}\% = \left[ \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] * 100$$

Avec :

$A_0$  : absorbance initiale de la solution en colorant.

$A_t$  : absorbance de la solution en colorant à l'instant (t).

### **II.8. Plan d'expérience**

Dans cette étude, on utilise un plan composite centré pour optimiser et modéliser les trois facteurs (Concentration du colorant, pH de la solution colorée et le temps d'exposition à la lumière UV) qui influent sur le taux de dégradation du MO.

Il comporte 3 catégories d'essais :

- les essais du plan factoriel : 8 aux sommets du cube de côté 1.
- Les essais « en étoile » : 6 points situés sur les 3 axes, 1 par face du cube, situés tous à la même distance de l'origine, égale à  $\alpha = 1,682$  en variable réduite.
- Les essais au centre : il faut prévoir 6 répétitions pour que la précision des estimations soit à peu près constante dans le domaine expérimental

Au total on aura 20 essais.

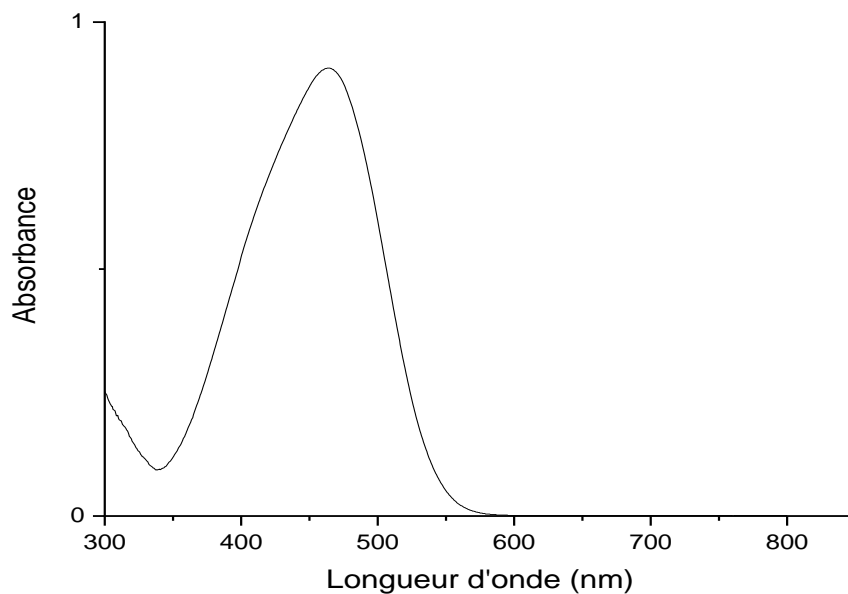
# Chapitre III

## *Résultats Et Discussions*

### III.1. Courbe d'étalonnage

A partir de la solution mère on prépare des solutions filles a des concentrations connues et on mesure pour chaque solution son absorbance à une longueur d'onde maximale de 464nm. (Tableau III.1)

Cette longueur d'onde maximale a été déterminée par balayage automatique par spectrophotométrie UV-Vis de 400 à 800 nm. Le résultat obtenu est représenté sur la figure III.1



**Figure III.1.** Détermination de la longueur d'onde maximale de colorant MO.

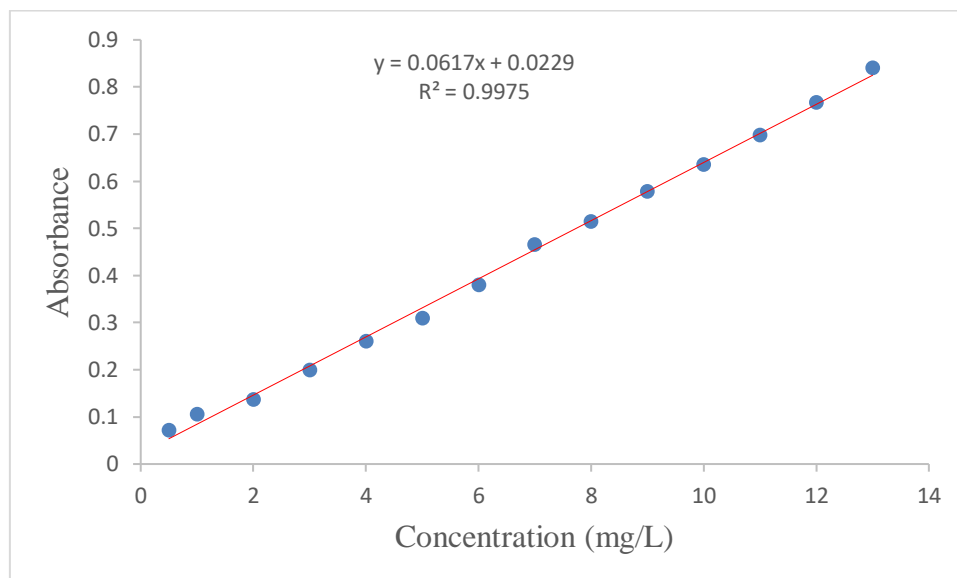
Nous avons tracé le graphique de la courbe d'étalonnage qui représente l'absorbance en fonction de la concentration du colorant. (Figure III.2)

Cette courbe permet de déterminer la concentration d'une solution colorée à partir de la mesure de l'absorbance de solutions de concentrations connues.



**Tableau III.1.** Evolution de la concentration en fonction de l'absorption

C(mg/L)	0.5	1	2	3	4	5	6
Abs	0,072	0,106	0,137	0,200	0,261	0,309	0,380
C(mg/L)	7	8	9	10	11	12	13
Abs	0,466	0,515	0,578	0,635	0,698	0,767	0,841

**Figure III.2.** Courbe d'étalonnage du MO

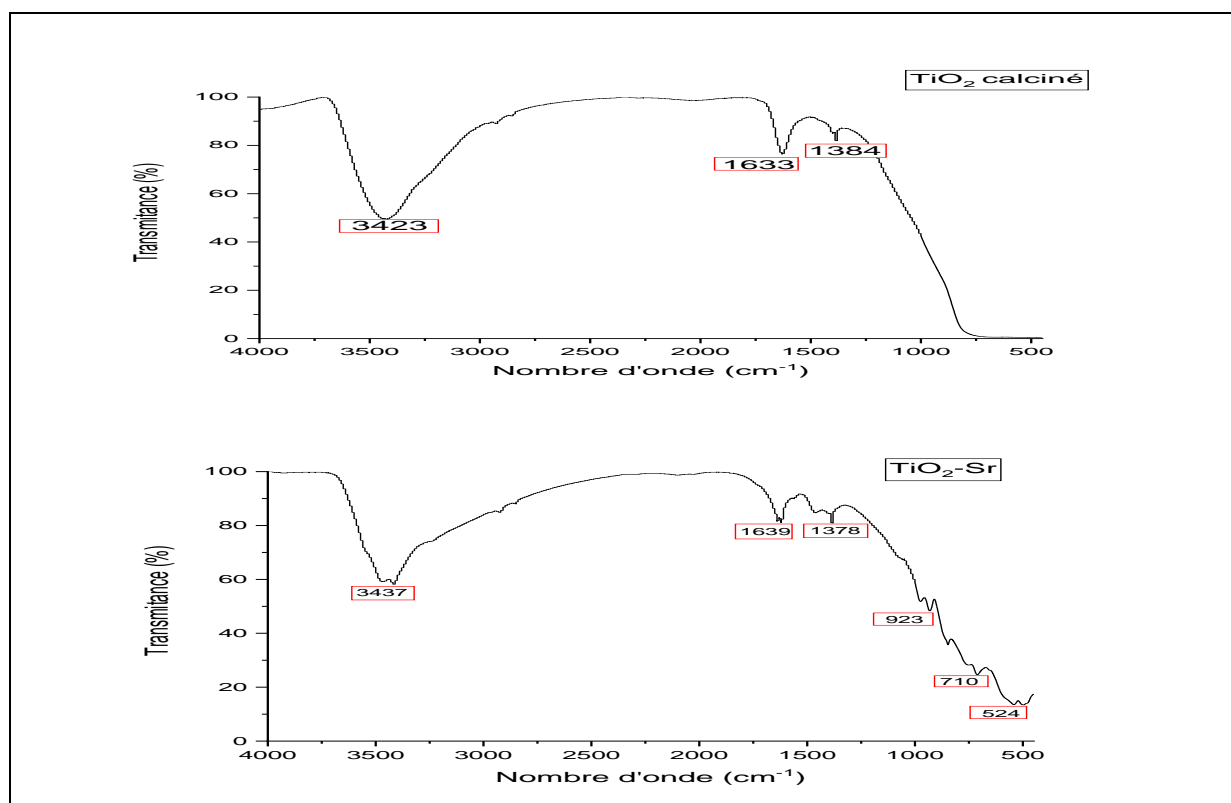
## III.2. Caractérisation du TiO<sub>2</sub>

Nous avons caractérisé les catalyseurs par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IR), diffraction des rayons X (DRX), La spectrométrie de fluorescence X et La spectrométrie UV/visible avant de suivre l'étude de la réaction de photo-dégradation du MO par les catalyseurs (TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>-Sr).

### III.2.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IR

Une analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée au laboratoire de recherche « Génie des procédés » de l'Université de Béjaïa afin de mettre en évidence les différents groupements fonctionnels des catalyseurs utilisés ainsi que les groupements greffés après dopage.

La figure III.3 représente les spectres infrarouges de nos catalyseurs dans la gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III.3.** Spectres IRIF des catalyseurs  $\text{TiO}_2$  calciné et  $\text{TiO}_2\text{-Sr}$

D'après Cette figure, on remarque l'absence de plusieurs pics dans le spectre du  $\text{TiO}_2$  calciné qui sont présent dans le spectre du  $\text{TiO}_2$  dopé. Ceci distingue le catalyseur non dopé (calciné) du catalyseur dopé au Sr.

**Les pics aux alentours de 500-1000 $\text{cm}^{-1}$**  sont absents dans le spectre du  $\text{TiO}_2$  calciné, ce qui nous laisse comprendre qu'ils correspondent à la formation des liaisons entre  $\text{TiO}_2$  et Sr.

**Le pic aux alentours de 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$**  correspond à Ti-O-Ti.

**Les pics aux environ 1630-1640  $\text{cm}^{-1}$**  sont attribués à la flexion et à l'étirement des groupes OH adsorbés sur la surface du catalyseur [44].

**Le pic large de 3000 à 3600  $\text{cm}^{-1}$**  correspond à la vibration d'étirement de la liaison dans les groupes hydroxyles (O-H) reliés au titane (Ti-O-H) ainsi que la vibration de déformation des molécules d'eau [44].

### III.2.2. Analyse par spectrométrie de fluorescence X

Une spectrométrie de fluorescence X a été réalisée au niveau du CRAPC de Bejaia (Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimique). La plupart des éléments chimiques qui composent chaque catalyseur ont été identifiés et déterminés grâce à cette analyse. Les tableaux III.2 et III.3 regroupent les résultats de l'analyse.

**Tableau III.2.** Eléments chimiques qui composent le catalyseur calciné TiO<sub>2</sub>.

Eléments Légers 28,87% ±0,000%	Al (Aluminium) 1,99% ±0,085%
P (Phosphore) 0,219% ±0,009%	K (Potassium) 0,223% ±0,005%
Ca (Calcium) 0,092% ±0,005%	Ti (Titanium) 68,57% ±0,193%
Fe (Iron) 0,014% ±0,003%	Zn (Zinc) 0,002% ±0,001%
Zr (Zirconium) 0,004% ±0,000%	Nb (Niobium) 0,016% ±0,001%

**Tableau III.3.** Eléments chimiques qui composent le catalyseur calciné dopé TiO<sub>2</sub>-Sr.

Eléments Légers 50,39% ±0,000%	Al (Aluminium) 1,41% ±0,061%
Si (Silicium) 0,106% ±0,028%	P (Phosphores) 0,106% ±0,007%
K (Potassium) 0,125% ±0,004%	Ca (Calcium) 0,099% ±0,004%
Ti (Titanium) 46,30% ±0,163%	Fe (Iron) 0,019% ±0,003%
Zn (Zinc) 0,002% ±0,001%	Rb (Rubidium) 0,001% ±0,000%
Sr (Strontium) 1,43% ±0,005%	Nb (Niobium) 0,009% ±0,001%

Les éléments légers sont : H : Hydrogène ; He : Hélium ; Li : Lithium ; Be : Béryllium ; B : Bore.

On remarque que le catalyseur dopé contient réellement un pourcentage du Sr (1,43% ±0,005%) qui n'est pas présent dans le catalyseur calciné.

### III.2.3. Analyse par spectrométrie UV/visible

L'analyse spectrométrie UV/visible a été effectuée au Laboratoire de Chimie, en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis mono-faisceau de marque UV-1800 SHIMADZU et en déposant une couche très fine de la poudre du catalyseur sur deux lames en verre. Les spectres d'adsorption des deux catalyseurs sont obtenus (Figure III.4). Cela nous permet de déterminer l'énergie de gap ou l'énergie de la bande interdite.

L'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur décrit l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Une détermination précise de l'énergie de la bande interdite est cruciale pour prédire les propriétés photo-physiques et photochimiques des semi-conducteurs. En particulier, ce paramètre est souvent mentionné lorsque les propriétés photo-catalytiques des semi-conducteurs sont discutées [45]

La relation suivante (loi de Planck) nous permet de calculer l'énergie de gap :  $E_g = \frac{h \cdot C}{\lambda}$

Où  $h$  : la constante de Planck  $h=6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

$C$  : la vitesse de la lumière  $C=3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

$\lambda$  : la longueur d'onde en m

La longueur d'onde peut être déduite en intersectant l'axe des abscisses avec la tangente, qui est la partie linéaire de la courbe (droite rouge), comme le montre la figure III.4.

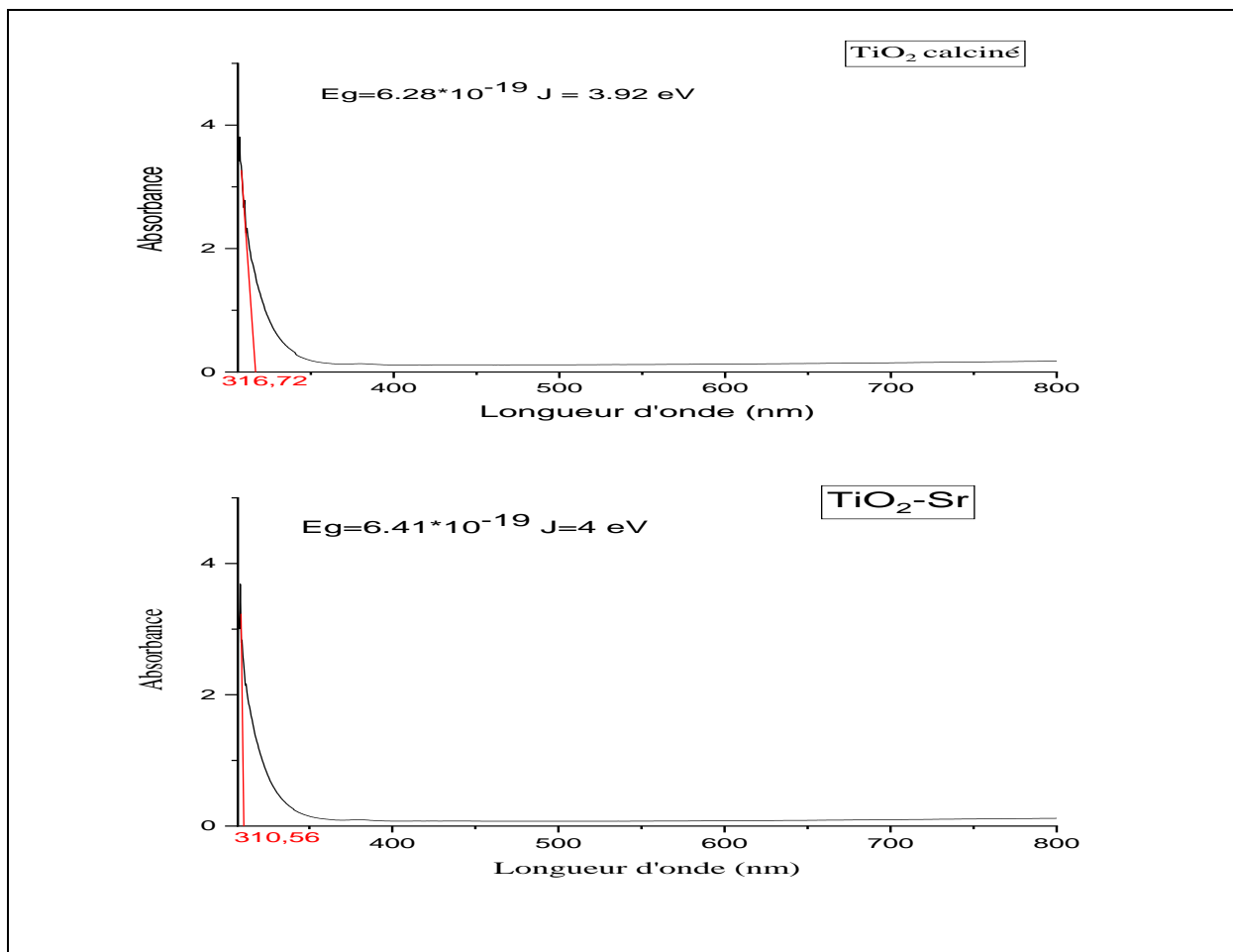
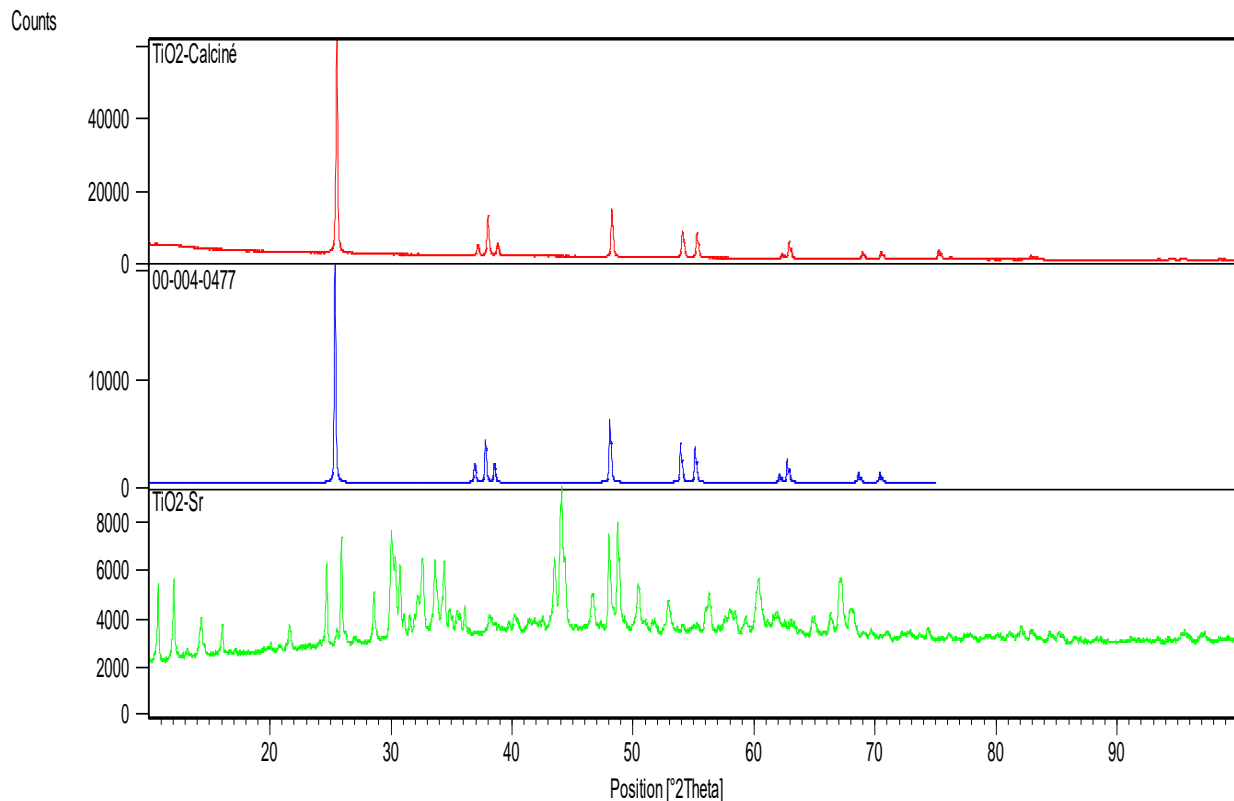


Figure III.4. Spectres d'absorption de TiO<sub>2</sub> calciné et dopé.

### III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est réalisée au CRAPC de Béjaïa pour identifier les phases cristallines des catalyseurs étudiés.

Les diffractogrammes des rayons X relatifs aux  $\text{TiO}_2\text{-Sr}$  (2%) et  $\text{TiO}_2$  calciné sont présentés sur la figure III.5.



**Figure III.5.** Spectres DRX du  $\text{TiO}_2$  calciné et  $\text{TiO}_2\text{-Sr}$  (2%).

En utilisant le logiciel **X'Pert HighScore**, on a trouvé que l'unique phase cristalline de  $\text{TiO}_2$  calciné qui a pu être détectée est la phase anatase (conformément à la fiche N° **00-004-0477** qui est l'anatase pure ).

L'absence et la déformation de certains pics qui correspond à l'anatase ( $\text{TiO}_2$ ) dans le spectre  $\text{TiO}_2\text{-Sr}$  et la présence de nouveaux pics par rapport aux diffractogrammes de  $\text{TiO}_2$  calciné peut montrer que les ions strontium pourraient être incorporés dans le réseau de titane en substituant des ions de titane pour former des liaisons Sr-O-Ti ou pourraient être situés sur des sites interstitiels.

Les pics  $2\theta = 25,354$  et  $48,077$  correspondants à l'anatase ( $\text{TiO}_2$ ) sont des pics singuliers intenses et fins dans le spectre du  $\text{TiO}_2$  calciné, ce qui donne une meilleure cristallisation, alors qu'ils sont devenus des pics multiples moins intenses dans le spectre du  $\text{TiO}_2$  dopé.

Les pics  $2\theta = 10,71$ ,  $12,13$  et  $30,04$  correspond au composé du Sr- $\text{TiO}_2$ .

Les pics  $2\theta = 28,62$  et  $50,44$  correspond au composé du Sr.

### III.3. Dégradation photo-catalytique du méthyl orange

La dégradation photo-catalytique hétérogène dépend de plusieurs paramètres. Pour cela, nous avons décidé d'utiliser une méthode de plans d'expériences qui est le plan composite centré qui permet de déterminer l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur les performances de la photo dégradation, et de modéliser le rendement de photo dégradation du MO.

Dans notre étude, on a retenu trois facteurs susceptibles d'influencer le pourcentage de dégradation photo-catalytique du MO. Les trois facteurs retenus et leurs niveaux sont rassemblés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4.** Valeurs des facteurs à différents niveaux.

Variables réelles	Variables codées	Niveaux bas		Point centrale	Niveau haut	
		-1,68179	-1		0	+1
C (mg/L)	A = $X_1$	3.295	5	7.5	10	11.704
pH	B = $X_2$	3	4,22	6	7,78	8,993
t (min)	C = $X_3$	39,546	60	90	120	140,454

$X_1$ : concentration en MO ;  $X_2$ : pH de la solution colorée ;  $X_3$ : Temps d'exposition à la lumière UV

Pour les 20 points expérimentaux, les réponses Y (%) étaient les taux de dégradation du colorant MO avec un catalyseur calciné et un autre calciné et dopé au Sr. Les paramètres sont ajustés à leurs niveaux (bas, centre ou haut) pour chaque expérience, afin de permettre toutes les combinaisons possibles. Pour calculer le taux d'élimination, on mesure l'absorbance

de la solution colorée au début et à la fin de l'expérience. Le tableau III.5 regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour les 20 expériences pour chaque catalyseur :

**Tableau III.5.** Matrice de plan composite centré

N° d'expérience	X <sub>1</sub> = C (mg/L)	X <sub>2</sub> = pH	X <sub>3</sub> = t (min)	Y(%)catalyseur calciné	Y(%)catalyseur dopé
1	-1	-1	-1	84,6523	44,5701
2	1	-1	-1	49,3301	38,3760
3	-1	1	-1	44,6602	20,5047
4	1	1	-1	32,3002	9,4703
5	-1	-1	1	96,4539	50,7830
6	1	-1	1	86,6989	43,1898
7	-1	1	1	59,3443	26,4706
8	1	1	1	54,4118	17,0992
9	-1,68179	0	0	69,1542	30,3167
10	1,68179	0	0	46,0798	13,2432
11	0	-1,68179	0	76,7596	45,5645
12	0	1,68179	0	49,4305	15,2401
13	0	0	-1,68179	49,1667	12,1756
14	0	0	1,68179	72,0588	22,8866
15	0	0	0	59,3617	14,9688
16	0	0	0	53,9957	13,0612
17	0	0	0	55,3648	13,8075
18	0	0	0	55,6769	12,2449
19	0	0	0	54,9296	13,1313
20	0	0	0	59,0062	12,9707

Les résultats du plan expérimentale ont été examinés et interprétés à l'aide du logiciel Minitab (version 20) pour estimer les réponses des variables dépendantes dans toutes les expériences et modéliser le plan.

Dans notre cas le modèle s'écrit sous cette forme :

$$Y (\%) = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + a_{12}AB + a_{13}AC + a_{23}BC + a_{11}AA + a_{22}BB + a_{33}CC$$

Ou,

$$Y (\%) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2$$

### III.3.1. Optimisation des paramètres expérimentaux de photo dégradation pour le catalyseur calciné non dopé

La relation entre Y (%) et les trois variables opératoires est modélisée grâce à l'équation quadratique suivante

$$Y (\%) = 56,30 - 7,41 X_1 - 12,62 X_2 + 9,11 X_3 + 1,02 X_1 * X_1 + 2,96 X_2 * X_2 + 2,08 X_3 * X_3 + 3,47 X_1 * X_2 + 4,12 X_1 * X_3 - 1,55 X_2 * X_3$$

#### III.3.1.1. Analyse statistique de l'équation de régression

D'un point de vue statistique, trois tests sont nécessaires pour évaluer l'adéquation du modèle. Tests de Student liés à l'importance des facteurs, test de Fisher et R-carré.

1. Estimation des coefficients, Le coefficient  $a_i$  est significativement différent de zéro si la valeur  $t_i$  calculée est supérieure à la valeur  $t$  donnée par le tableau de Student (ANNEXE N° 1)  $t_{\text{tabulée}}$  relative à un test bilatéral pour un niveau de signification choisi [46].

L'utilisation du test de student sur un plan de surface de réponse nécessite des calculs complexes et longs. La valeur de  $t_{\text{tabulée}}$  peut être estimée à l'aide des logiciels tels que Minitab, qui dispose d'algorithmes pour effectuer ce calcul. Cette valeur est représentée sur un diagramme de Pareto ( $t_{\text{tabulée}} = 2,228$ )

Si  $t_i > 2,228 \rightarrow$  le coefficient est significatif ;

Si  $t_i < 2,228 \rightarrow$  le coefficient est non significatif.



Les valeurs des coefficients de l'équation de régression, des erreurs standards (ou écart-type), du test de Student T et de la P-value correspondante sont regroupées dans le tableau III.6.

**Tableau III.6.** Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y

Terme	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p
Constante	56,30	2,38	23,64	0,000
X <sub>1</sub>	-7,41	1,58	-4,69	0,001
X <sub>2</sub>	-12,62	1,58	-7,99	0,000
X <sub>3</sub>	9,11	1,58	5,77	0,000
X <sub>1</sub> *X <sub>1</sub>	1,02	1,54	0,67	0,521
X <sub>2</sub> *X <sub>2</sub>	2,96	1,54	1,93	0,083
X <sub>3</sub> *X <sub>3</sub>	2,08	1,54	1,35	0,205
X <sub>1</sub> *X <sub>2</sub>	3,47	2,06	1,68	0,123
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	4,12	2,06	2,00	0,074
X <sub>2</sub> *X <sub>3</sub>	-1,55	2,06	-0,75	0,471

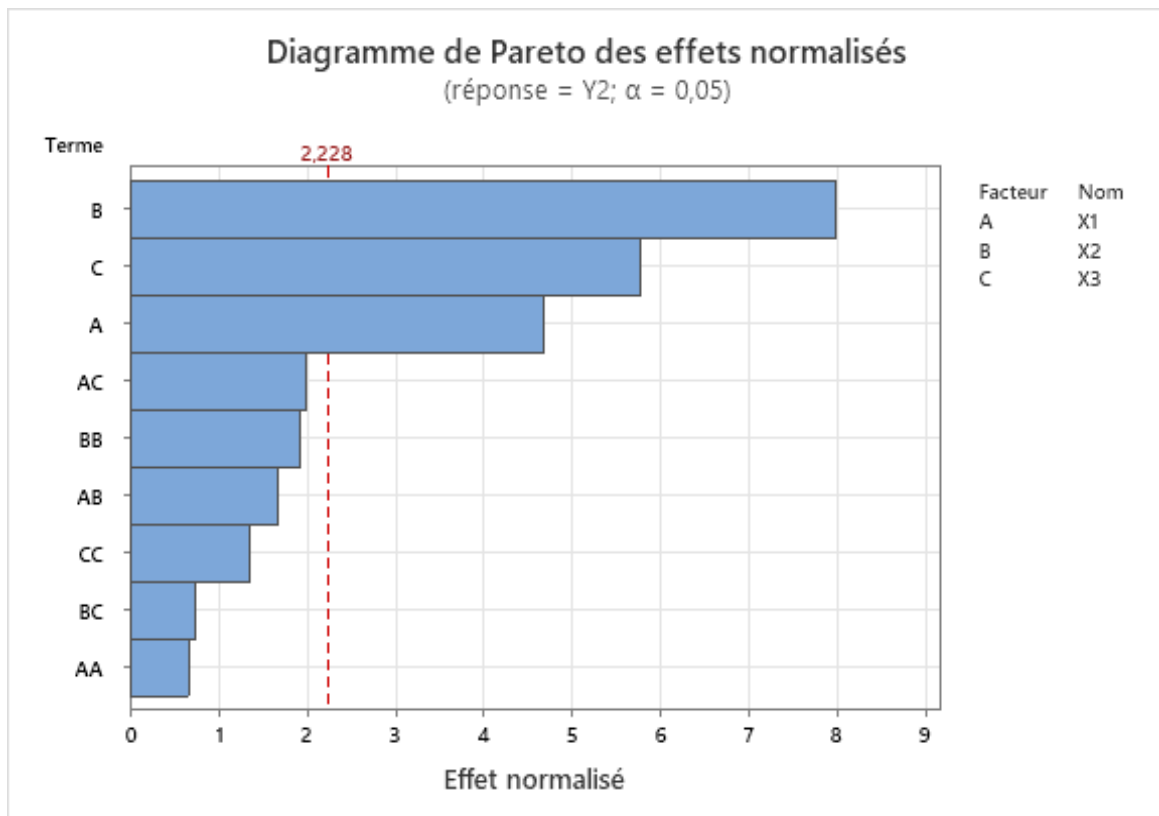
X<sub>1</sub>= concentration ; X<sub>2</sub>= pH ; X<sub>3</sub>= temps d'exposition à la lumière UV

Pour évaluer la significativité d'un coefficient, on peut comparer la valeur de p à 0,05 ; si la p-value est inférieur à 0,05, le coefficient influe dans 95% des cas. Si la p-value est proche de 1 ou supérieur à 0,05, le coefficient est proche de 0 et donc négligeable [47].

D'après le tableau précédent, on peut déduire que les effets de la concentration, du pH et du temps d'exposition à la lumière UV sont très importants, puisque les valeurs de p sont très faibles devant 0,05. Mais les effets d'interactions et les effets quadratiques sont négligeables car leurs p-value est supérieur à 0,05.

Le diagramme de Pareto (Figure III.6) illustre ces résultats. La ligne verticale de ce graphique représente la valeur tabulée de STUDENT avec un niveau de confiance de 95 % [41]. Les effets qui ont t<sub>i</sub> inférieur à 2,228 sont statistiquement non significatifs. L'analyse de ce diagramme, montre que les valeurs des coefficients de STUDENT associés aux coefficients double (AA, BB et CC) et aux coefficients d'interaction (AB, AC et BC) sont inférieure à 2,228, ce qui signifie que les coefficients a<sub>11</sub>, a<sub>22</sub>, a<sub>33</sub>, a<sub>12</sub>, a<sub>13</sub> et a<sub>23</sub> sont à éliminés de l'équation de régression. Notre modèle après l'élimination des coefficients non-significatifs et sous réserve de validité s'écrit donc selon l'équation suivante :

$$Y (\%) = 56,30 - 7,41 X_1 - 12,62 X_2 + 9,11 X_3$$



**Figure III.6.** Diagramme de Pareto des effets normalisés.

Ainsi, on peut dire que les facteurs qui affectent réellement le rendement de photo-dégradation catalytique du MO sont la concentration du colorant, le pH de la solution et le temps d'exposition à la lumière UV.

2. Analyse de la Variance (ANOVA : ANalysis Of VAriance), cette analyse nous permet de vérifier la validation de l'équation du modèle étudié à partir du tableau III.7.

Un modèle est dit valide s'il n'a pas de biais. Le modèle est sans biais si l'inadéquation de l'ajustement est non significative par rapport à l'erreur expérimentale lorsque sa valeur de p est supérieure à 0,05. D'autre part, le modèle est biaisé [37]

On peut également valider notre modèle à l'aide du test de Fisher. Plus la valeur F de l'erreur d'ajustement est élevée, plus l'erreur est statistiquement significative. Par ailleurs, la comparaison entre les valeurs F des facteurs principaux et de leurs interactions permet de déduire le degré d'importance des différents paramètres significatifs. Plus un paramètre est important, plus sa valeur F est élevée par rapport aux autres [48]. L'analyse des résultats du tableau III.7 montre que le facteur le plus influant est le pH ( $F = 63,84$ ), suivie du temps d'exposition à la lumière UV ( $F = 33,28$ ) et enfin la concentration ( $F = 21,99$ ).

Tableau III.7. Analyse des variances du modèle

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	9	4489,10	498,79	14,63	0,000
Linéaires	3	4059,76	1353,25	39,71	0,000
X <sub>1</sub>	1	749,56	749,56	21,99	0,001
X <sub>2</sub>	1	2175,84	2175,84	63,84	0,000
X <sub>3</sub>	1	1134,36	1134,36	33,28	0,000
Carré	3	177,63	59,21	1,74	0,222
X <sub>1</sub> *X <sub>1</sub>	1	15,10	15,10	0,44	0,521
X <sub>2</sub> *X <sub>2</sub>	1	126,31	126,31	3,71	0,083
X <sub>3</sub> *X <sub>3</sub>	1	62,52	62,52	1,83	0,205
Interaction à 2 facteurs	3	251,72	83,91	2,46	0,123
X <sub>1</sub> *X <sub>2</sub>	1	96,50	96,50	2,83	0,123
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	1	136,08	136,08	3,99	0,074
X <sub>2</sub> *X <sub>3</sub>	1	19,14	19,14	0,56	0,471
Erreur	10	340,82	34,08		
Inadéquation de l'ajustement	5	315,72	63,14	12,58	0,007
Erreur pure	5	25,10	5,02		
Total	19	4829,92			

À partir des résultats de l'ANOVA ci-dessus, on peut affirmer que le modèle peut expliquer les observations expérimentales, puisque la valeur p du modèle est bien inférieure à 0,05. Par conséquent, l'équation de régression choisie représente bien la relation entre le rendement de dégradation du MO en fonction de la concentration de colorant, de la valeur du pH de la solution et du temps photo catalytique.

La valeur de p correspondant à l'inadéquation de l'ajustement est inférieure à 0,05, le modèle est donc biaisé et ne semble pas refléter fidèlement la réalité.

Cependant, d'après la table de Fisher (**ANNEXE N°2**),  $F_{0,05}(p-1; N-p) = F_{0,05}(2; 17)$  est égale à 3,59, cette valeur est inférieure à celle du tableau III.7 (14,63) pour cela l'équation de régression peut être considérée comme adéquate et le modèle est valide à 95%.

Du diagrammes des résidus de la figure III.7 suivante, on peut conclure que le modèle peut très bien représenter la relation du rendement en fonction des 3 paramètres choisis étant donné que les résidus suivent une loi normale donc aléatoire (Dans cette droite de Henry, les

valeurs résiduelles semblent suivre une ligne droite, les quelques points situés loin de la ligne impliquent une distribution comportant des valeurs aberrantes) les erreurs ne changent pas suivant l'ordre des essais (valeur résiduelle en fonction de l'ordre) et que les résidus sont dispersés uniformément en fonction des valeurs estimées(valeur résiduelle en fonction des valeurs ajustées).

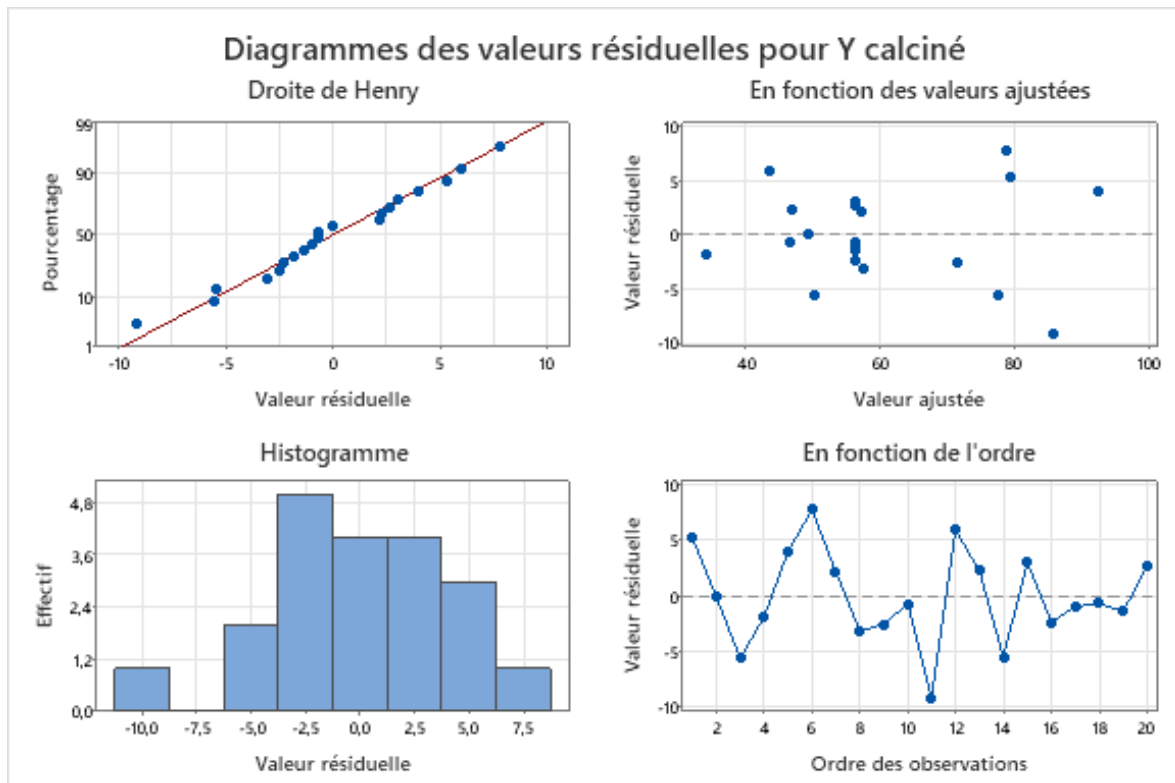


Figure III.7. Diagrammes des valeurs résiduelles pour Y (%).

3. Coefficients de détermination, cette étape détermine si la qualité de la description du modèle choisi est satisfaisante. Plus les valeurs  $R^2$  et  $R^2_{ajusté}$  sont proches de 100%, plus la qualité descriptive du modèle est satisfaisante. Un autre coefficient appelé  $R^2_{pred}$  peut être utilisé pour décrire le pouvoir prédictif du modèle. Plus sa valeur est proche de 100 %, meilleur est le pouvoir prédictif du modèle [37].

Le Tableau III.8 regroupe les différentes valeurs de  $R^2$  correspondant au modèle étudié.

Tableau III.8. Récapitulatif du modèle

S	$R^2$	$R^2$ (ajust)	$R^2$ (prév)
5,83799	92,94%	86,59%	48,28%

Les valeurs des coefficients de détermination  $R^2$  et  $R^2_{aj}$  sont respectivement de 92,94% et 86,59%. Par conséquent, on peut affirmer que 86,59% des réponses mesurées sont expliquées par le modèle. En revanche, un coefficient de prédiction de détermination  $R^2_{prévu}$  de 48,28% signifie que le modèle ne peut théoriquement prédire que 48,28% des réponses futures.

On peut conclure sur la base de l'analyse de tous les résultats statistiques que le modèle est adéquat et approprié pour décrire la variation du rendement photo catalytique en fonction des paramètres choisis.

### III.3.1.2. Effets principaux et d'interactions :

**III.3.1.2.1. Etude des effets principaux,** l'évaluation de l'effet d'un facteur sur une réponse est définie par la variation de réponse lorsqu'un facteur passe du niveau bas au niveau haut. Les effets de la concentration du colorant MO, du pH de la solution et du temps d'exposition à la lumière UV sur la variation de la réponse Y (%) sont présentés sur la figure III.8.

Certaines variables ont un effet positif sur la réponse ce qui indique que l'augmentation du facteur correspondant fait croître la réponse, d'autres ont un effet négatif qui indique que la réponse décroît avec l'accroissement du paramètre [49].

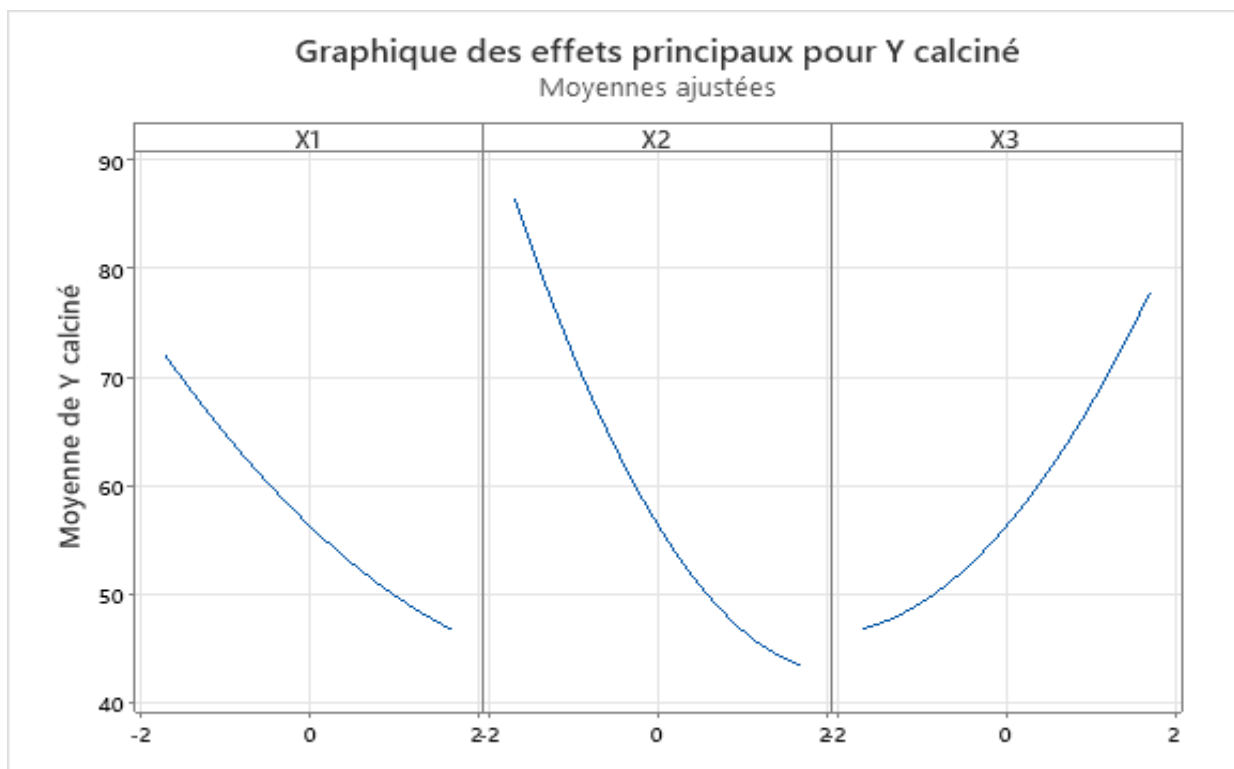
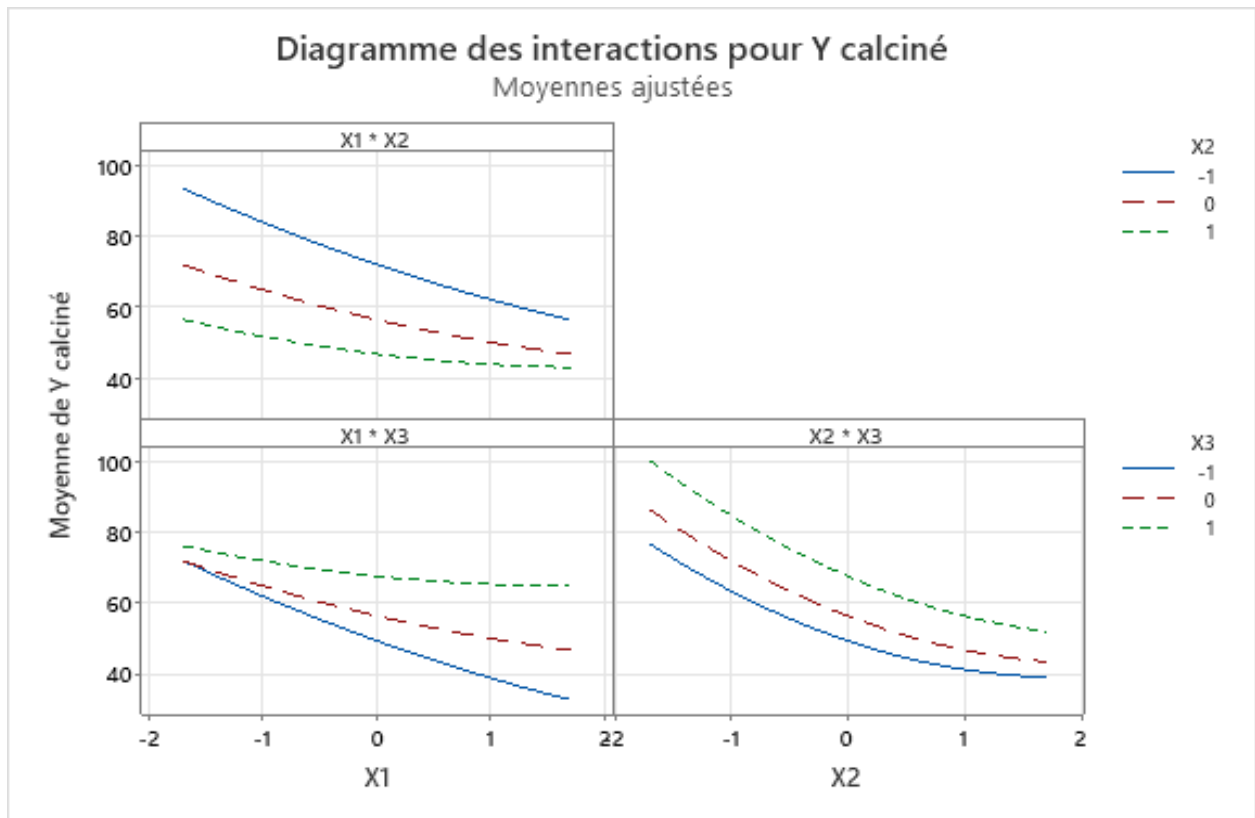


Figure III.8. Graphique des effets principaux pour Y.

D'après le graphique des effets principaux, nous pouvons voir que la concentration en MO ( $X_1$ ) et le pH de la solution ( $X_2$ ) ont un impact négatif sur le rendement  $Y$ , tandis que le temps d'exposition à la lumière UV ( $X_3$ ) a un impact positif. Ceci est en accord avec l'équation de régression.

**III.3.1.2.2. Etude des effets d'interactions**, l'effet de l'interaction de deux paramètres sur la réponse montre que le sens d'évolution de cette dernière en fonction du premier paramètre dépend du niveau pris par le second paramètre [49].

L'analyse statistique montre que le rendement ne dépend pas nécessairement des interactions entre facteurs. Cependant, le diagramme d'interaction représenté sur la figure III.9 montre qu'il existe une interaction entre les deux facteurs  $X_1$  et  $X_3$ . Cette interaction peut s'expliquer par la faible différence entre la p-value (0,074) et 0,05.



**Figure III.9.** Diagramme des interactions pour Y.

L'équation de régression devient donc :

$$Y (\%) = 56,30 - 7,41 X_1 - 12,62 X_2 + 9,11 X_3 + 4,12 X_1 * X_3$$

III.3.1.3. Optimisation

Les valeurs optimales des paramètres qui garantissent un rendement maximal sont trouvées en résolvant trois équations à trois inconnues par dérivation de l'équation de régression du rendement. Considérant la figure III.10, un rendement maximal de 100% peut être atteint dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration en MO : C = 3,62 mg/L
- pH de la solution : pH = 3,75
- Temps d'exposition à la lumière UV : t = 101,89 min

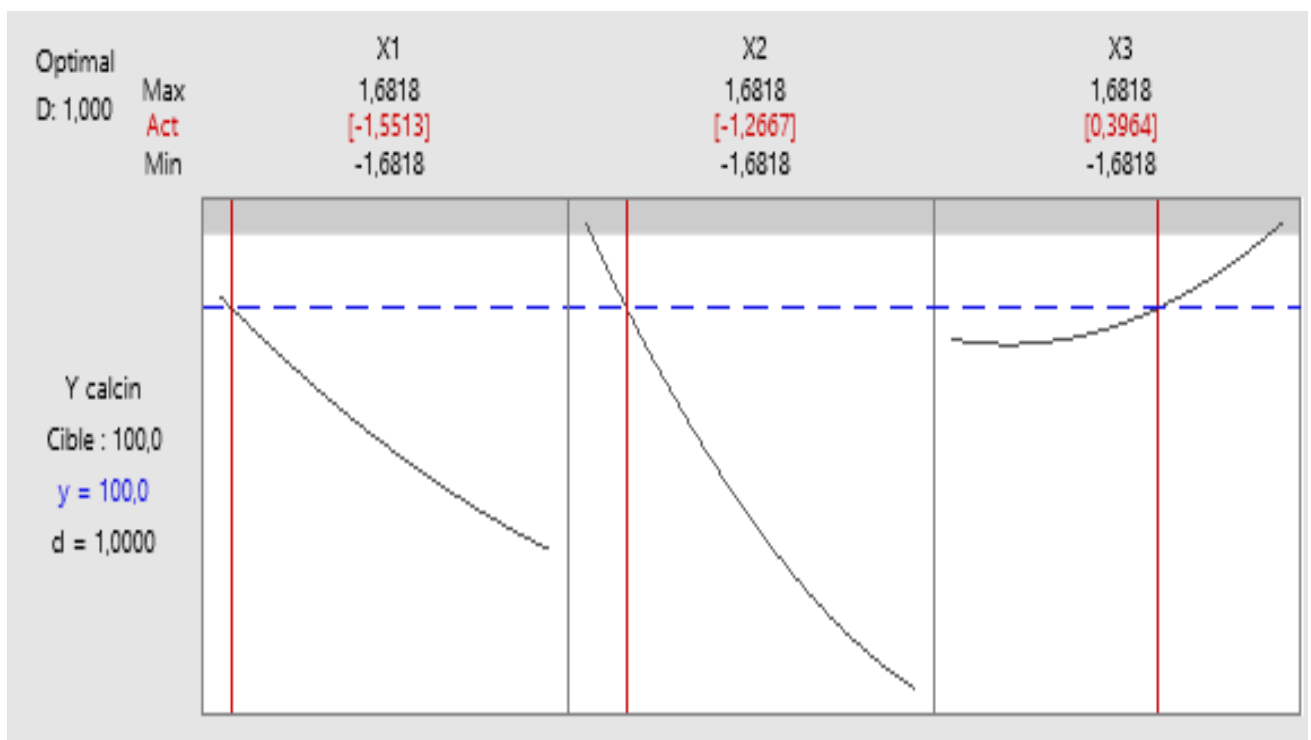


Figure III.10. Valeurs codées des conditions opératoires optimales assurant le meilleur rendement de Y.

III.3.2. Optimisation des paramètres expérimentaux de photo dégradation pour le catalyseur calciné dopé

La relation entre Y (%) et les trois variables instrumentales est modélisée à l'aide de l'équation quadratique :

$$Y (\%) = 13,12 - 4,61 X_1 - 11,30 X_2 + 3,12 X_3 + 4,55 X_1 * X_1 + 7,60 X_2 * X_2 + 3,05 X_3 * X_3 - 0,83 X_1 * X_2 + 0,03 X_1 * X_3 + 0,32 X_2 * X_3$$

L'étude de ce modèle est similaire au modèle précédent et repose sur les mêmes principes et procédures. Seul le rendement Y obtenu, qui est différent en raison de l'élimination de MO avec un catalyseur dopé au Sr.

### III.3.2.1. Analyse statistique de l'équation de régression

L'analyse statistique consiste à déterminer les coefficients significatifs, à vérifier la validité du modèle étudié et enfin à donner un récapitulatif du modèle (les Coefficient de détermination).

1. Estimation des coefficients, On peut déterminer la signification des coefficients en utilisant le test de student, le diagramme de Pareto de la figure III.11 ou en comparant les valeurs de p-value des coefficients à 0,05.

En utilisant le test de student, la valeur de  $t_{\text{tabulée}}$  est représentée sur le diagramme de Pareto ( $t_{\text{tabulée}} = 2,228$ )

Si  $t_i > 2,228 \rightarrow$  le coefficient est significatif ;

Si  $t_i < 2,228 \rightarrow$  le coefficient est non significatif.

Les valeurs des coefficients de l'équation de régression, des erreurs standards (ou écart-type), du test de Student T et de la P-value correspondante sont regroupées dans le tableau III.9.

**Tableau III.9.** Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y

Terme	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p
Constante	13,12	1,98	6,62	0,000
X <sub>1</sub>	-4,61	1,32	-3,50	0,006
X <sub>2</sub>	-11,30	1,32	-8,59	0,000
X <sub>3</sub>	3,12	1,32	2,37	0,039
X <sub>1</sub> *X <sub>1</sub>	4,55	1,28	3,55	0,005
X <sub>2</sub> *X <sub>2</sub>	7,60	1,28	5,93	0,000
X <sub>3</sub> *X <sub>3</sub>	3,05	1,28	2,38	0,039
X <sub>1</sub> *X <sub>2</sub>	-0,83	1,72	-0,48	0,641
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	0,03	1,72	0,02	0,985
X <sub>2</sub> *X <sub>3</sub>	0,32	1,72	0,19	0,856



Les p-value des effets linéaire et quadratique de la concentration du MO ainsi que celui du pH et du temps d'exposition à la lumière UV sont très faible devant 0,05 indiquant que l'influence de ces paramètres est très importante. Cependant Les Coefficients ayant une p-value supérieur à 0,05 n'affectent pas le rendement comme c'est le cas des effets interactions ( $X_1 * X_2$ ,  $X_1 * X_3$  et  $X_2 * X_3$ )

Tout ce que nous avons dit est résumé dans le diagramme de Pareto ci-dessous. L'analyse de ce diagramme, montre que les valeurs des coefficients de STUDENT associés aux coefficients d'interaction (AB, AC et BC) sont inférieures à 2,228, ce qui signifie que les coefficients  $a_{12}$ ,  $a_{13}$  et  $a_{23}$  sont à éliminés de l'équation de régression. Notre modèle après l'élimination des coefficients non-significatifs et sous réserve de validité s'écrit donc selon l'équation suivante :

$$Y (\%) = 13,12 - 4,61 X_1 - 11,30 X_2 + 3,12 X_3 + 4,55 X_1 * X_1 + 7,60 X_2 * X_2 + 3,05 X_3 * X_3$$

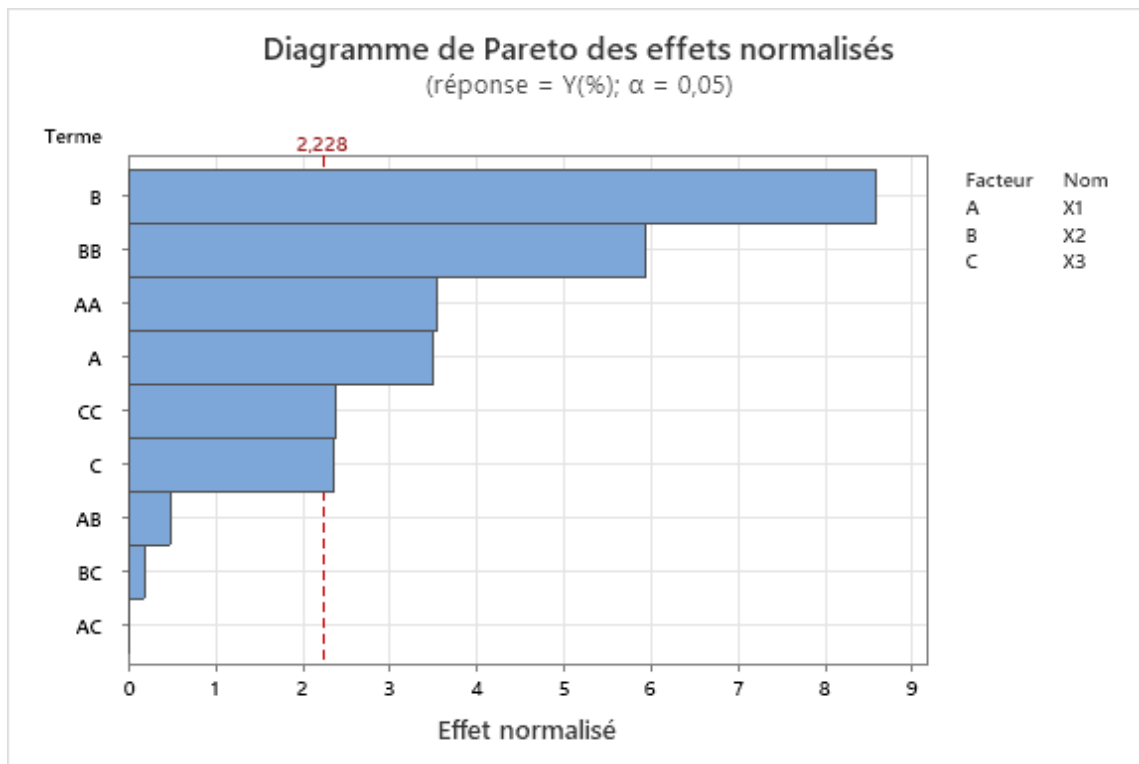


Figure III.11. Diagramme de Pareto des effets normalisés.

Ainsi, on peut dire que la concentration de colorant, le pH de la solution et le temps d'exposition à la lumière UV sont les trois facteurs qui affectent réellement le rendement photo catalytique du MO. En incluant également les effets quadratiques de ces éléments.

2. Analyse de la Variance (ANOVA : ANalysis Of VAriance), grâce aux informations présentées dans le tableau III.10 cette analyse permet de vérifier la validation du modèle.

Le modèle est validé s'il n'est pas biaisé. Cela nécessite une valeur p de l'inadéquation de l'ajustement supérieure à 0,05. Sinon le modèle sera biaisé.

Cependant, la validation du modèle se fait également avec le test de Fisher, en comparant la valeur F du modèle à la valeur tabulée F pour un niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et un nombre de degré de liberté ( $f_1 = p-1$  ;  $f_2 = N-p$ ). L'analyse des résultats du tableau III.10 montre que le facteur le plus influant est le pH ( $F = 73,78$ ), suivie la concentration ( $F = 30,55$ ) et enfin du temps d'exposition à la lumière UV ( $F = 5,63$ ).

**Tableau III.10.** Analyse des variances du modèle

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	9	3272,49	363,61	15,37	0,000
Linéaires	3	2167,87	722,62	30,55	0,000
X1	1	289,77	289,77	12,25	0,006
X2	1	1745,00	1745,00	73,78	0,000
X3	1	133,10	133,10	5,63	0,039
Carré	3	1098,32	366,11	15,48	0,000
X1*X1	1	298,62	298,62	12,63	0,005
X2*X2	1	832,51	832,51	35,20	0,000
X3*X3	1	134,05	134,05	5,67	0,039
Interaction à 2 facteurs	3	6,31	2,10	0,09	0,965
X1*X2	1	5,48	5,48	0,23	0,641
X1*X3	1	0,01	0,01	0,00	0,985
X2*X3	1	0,82	0,82	0,03	0,856
Erreur	10	236,50	23,65		
Inadéquation de l'ajustement	5	232,17	46,43	53,68	0,000
Erreur pure	5	4,33	0,87		
Total	19	3508,99			

À partir des résultats de l'ANOVA ci-dessus, la valeur p qui correspond à l'inadéquation de l'ajustement est inférieure à 0,05, ce qui signifie que le modèle est biaisé et ne semble pas refléter la réalité.

Mais d'après la table de Fisher,  $F_{0.05}(p - 1 ; N - p) = F_{0.05}(5 ; 14)$  est égale à 2,96, ce qui est inférieur à la valeur du tableau III.10 (15,37) ce qui signifie que l'équation de régression est adéquate et que le modèle est valide à 95 %.

D'après le diagramme des valeurs résiduelles de la figure III.12 ci-dessous, nous pouvons conclure que ce modèle représente bien la relation de rendement selon les trois paramètres choisis.

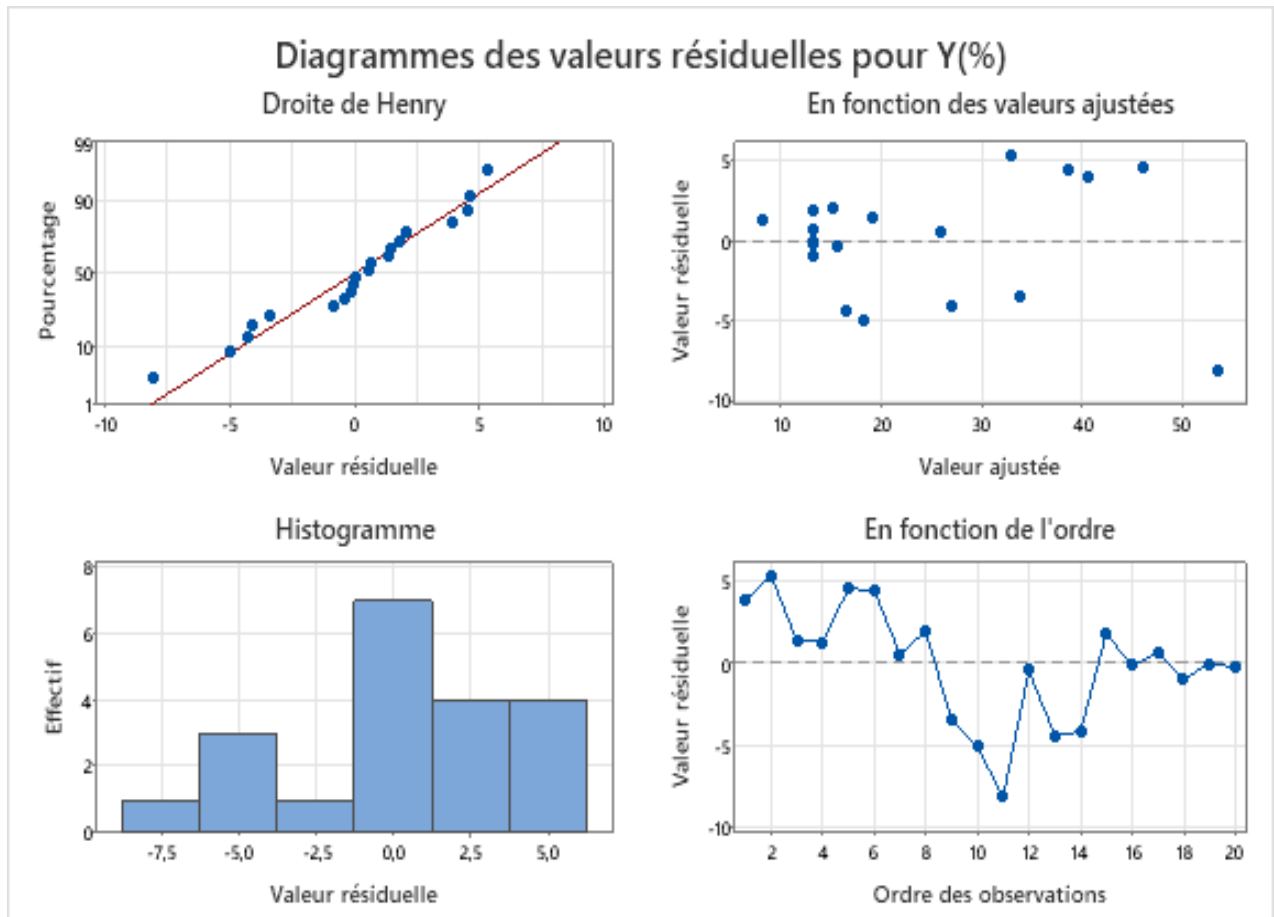


Figure III.12. Diagrammes des valeurs résiduelles pour Y (%).

3. Coefficients de détermination, Les valeurs des coefficients de détermination sont regroupées dans le tableau III.11.

Tableau III.11. Récapitulatif du modèle

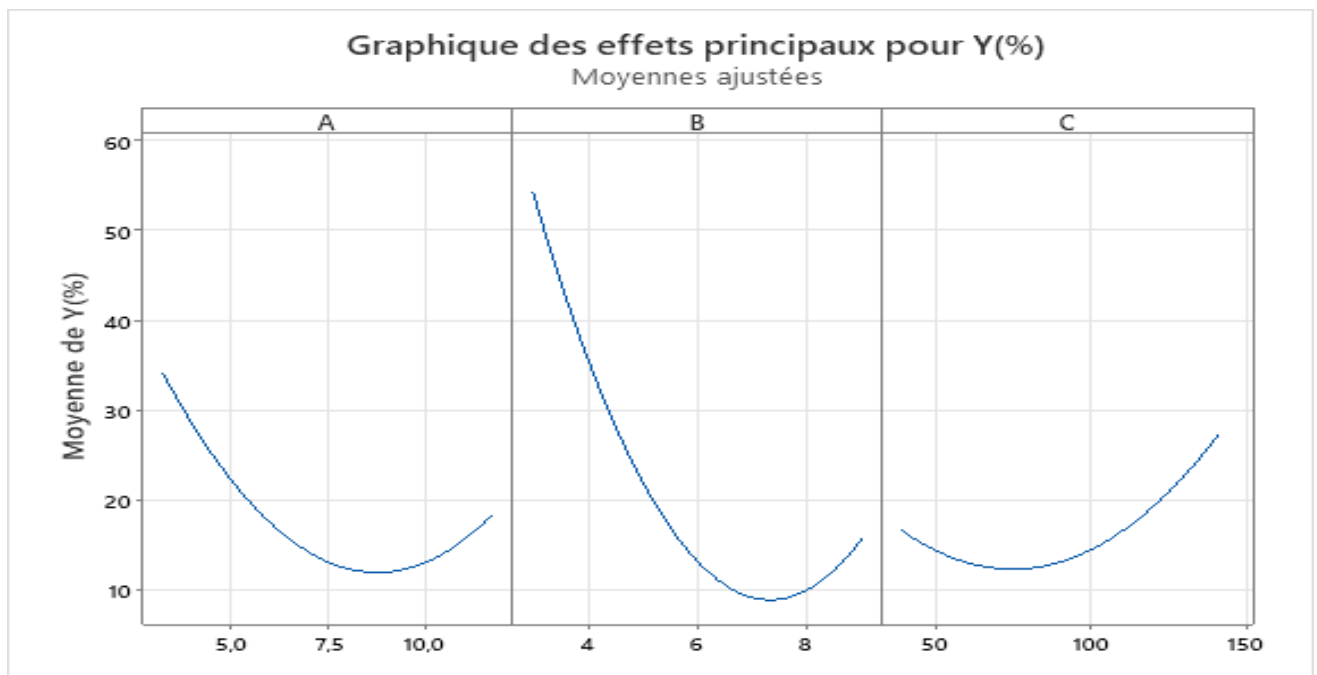
S	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> (ajust)	R <sup>2</sup> (prév)
4,86312	93,26%	87,19%	49,76%

Les valeurs des coefficients de détermination  $R^2$  et  $R^2_{aj}$  sont respectivement de 93,26% et 87,19%. Par conséquent, on peut affirmer que 87,19% des réponses mesurées sont expliquées par le modèle. En revanche, un coefficient de prédiction de détermination  $R^2_{prévu}$  de 49,76% signifie que le modèle ne peut théoriquement prédire que 49,76% des réponses future.

Sur la base de l'analyse de tous les résultats statistiques, on peut conclure que, en fonction des paramètres choisis, le modèle quadratique est adéquat et approprié pour décrire la variation du rendement photo catalytique.

### III.3.2.2. Effets principaux et d'interactions :

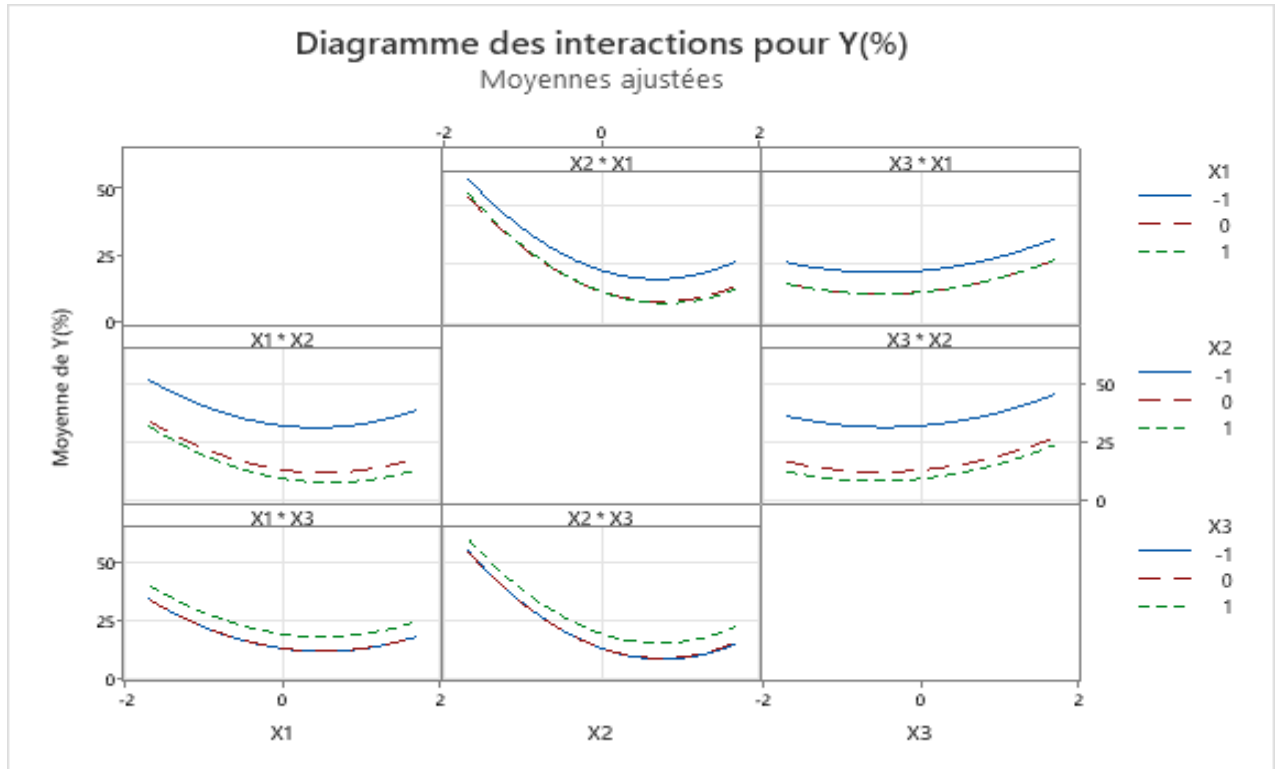
**III.3.2.2.1. Etude des effets principaux**, les effets de la concentration du colorant MO, du pH de la solution et du temps d'exposition à la lumière UV sur la variation de la réponse Y (%) sont présentés sur la figure III.13.



**Figure III.13.** Graphique des effets principaux pour Y.

Sur la figure III.13, la réponse moyenne de Y est tracée en fonction des 3 paramètres. L'allure de variation du rendement en fonction de ces paramètres est similaire à une parabole avec des sommets en bas. La variation du rendement atteint un minimum à une concentration d'environ 8,75 mg/L et un pH de 7,5 pendant 75 minutes.

**III.3.2.2.2. Etude des effets d'interactions,** Selon les analyses statistiques, le rendement n'est pas influencé par les interactions entre les facteurs étudiés. Cela concorde avec le diagramme d'interaction illustré à la figure III.14.

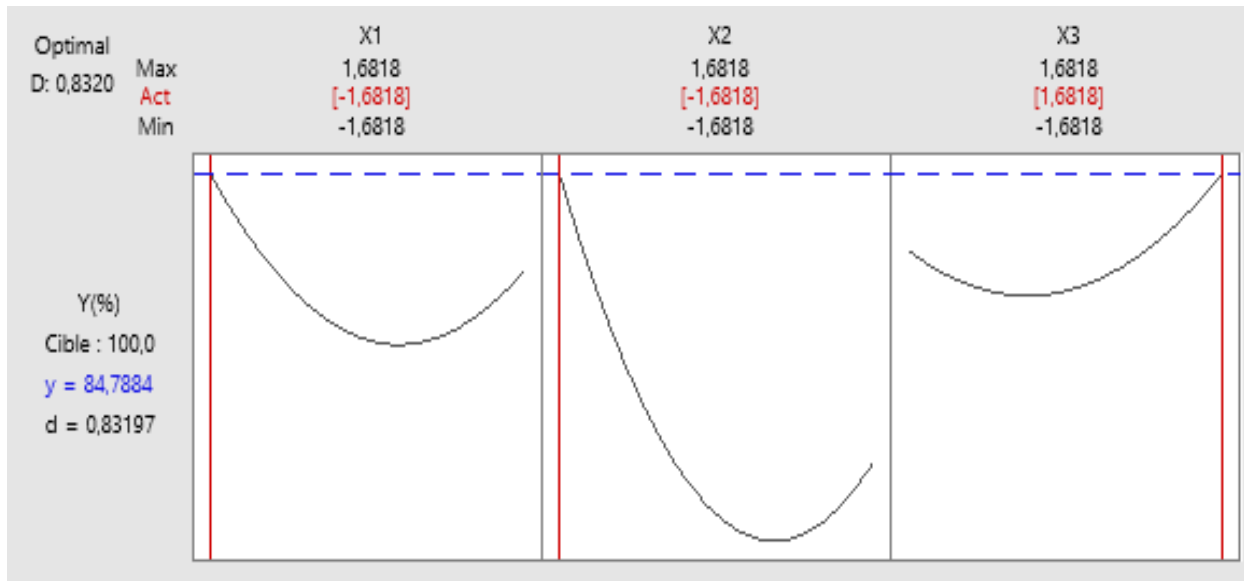


**Figure III.14.** Diagramme des interactions pour Y.

**III.3.2.3. Optimisation**

Selon la figure III.15, les conditions opératoires suivantes peuvent produire un rendement maximal de 84,79 % :

- Concentration en MO : C = 3,29 mg/L
- pH de la solution : pH = 3
- Temps de la photo-dégradation : t = 140,45 min



**Figure III.15.** Valeurs codées des conditions opératoires optimales assurant le meilleur rendement de Y.

### III.4. Dégradation photo-catalytique de la tartrazine

Deux essais de dégradation photo catalytique de la tartrazine ont été effectués avec une solution mère de 100 mg/L.

Ces deux essais ont pour but de comparer la dégradation photo catalytique d'un colorant textile (MO) et d'un colorant alimentaire (tartrazine).

Les conditions opératoires pour ces deux essais ont été sélectionnées en fonction des rendements les plus élevés de dégradation photo catalytique du MO.

Les rendements les plus élevés sont obtenus en utilisant deux catalyseurs différents : TiO<sub>2</sub> avec un rendement de 96,45% et TiO<sub>2</sub>-Sr avec un rendement de 50,78%, dans les mêmes conditions opératoires (concentration de colorant = 5 mg/L ; pH = 4,22 ; et un temps de 120 minutes).

Le TiO<sub>2</sub> donne un rendement de 99,3% et le TiO<sub>2</sub>-Sr donne un rendement de 61,27% pour la dégradation de la tartrazine durant 120min.

Pour l'évaluation de la dégradation de la tartrazine avec ces deux catalyseurs les analyses de l'absorbance de la solution ont été réalisées toute les 15min. les résultats sont

illustrés dans la figure III.17 en utilisant la courbe d'étalonnage de la tartrazine de la figure III.16 à la longueur d'onde  $\lambda = 428\text{nm}$ .

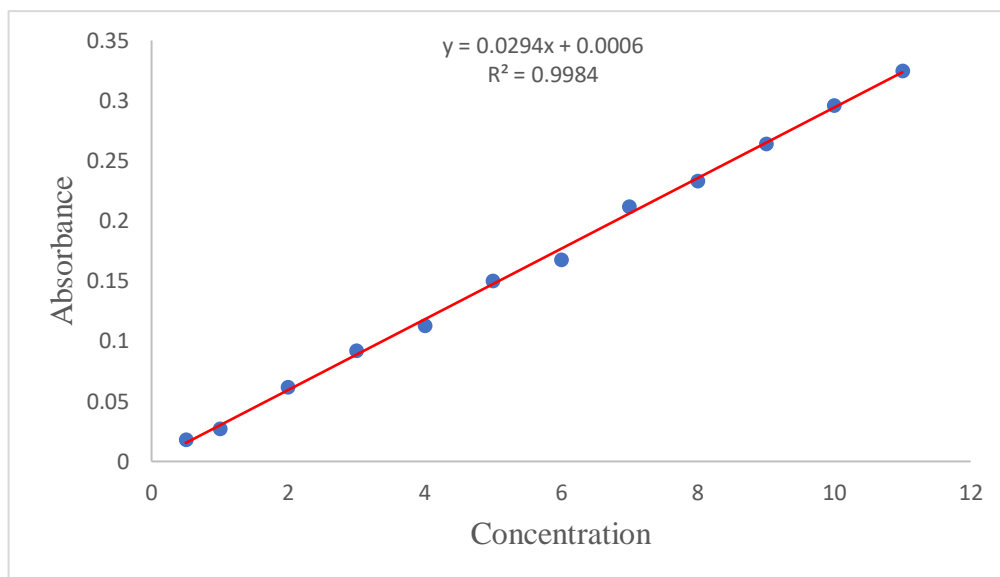


Figure III.16. Courbe d'étalonnage de la tartrazine.

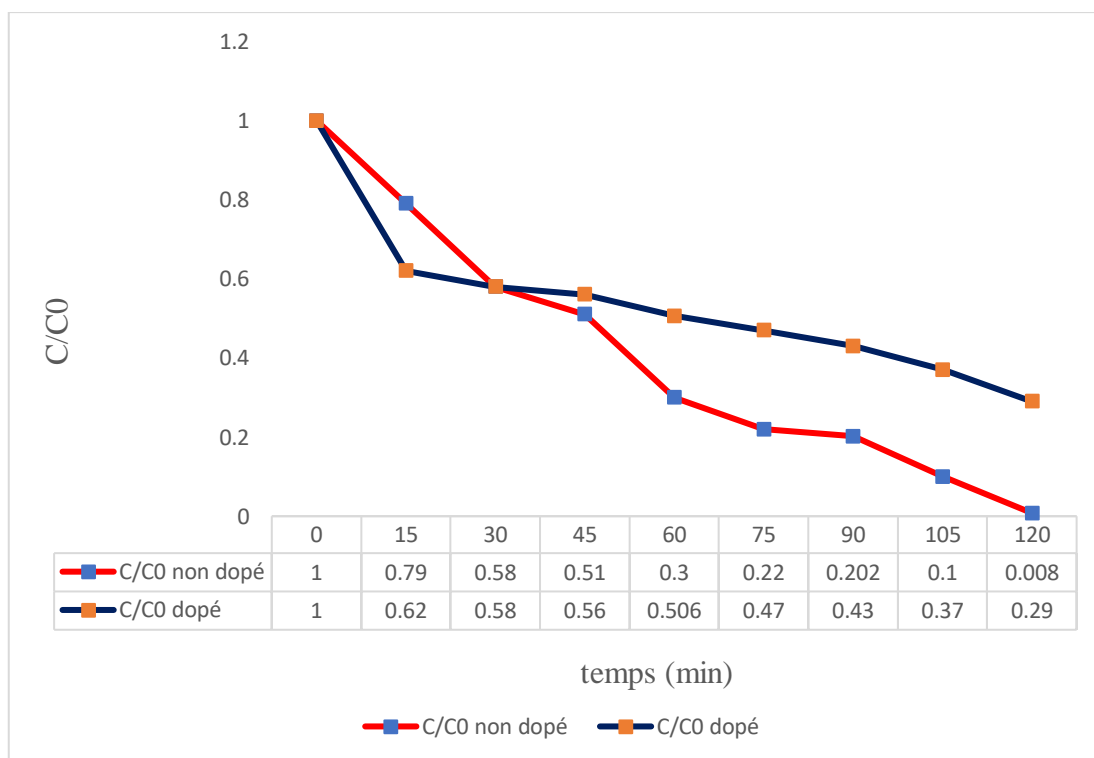


Figure III.17. Effet des deux catalyseurs sur la photo dégradation de la tartrazine

Les courbes de la figure III.17 représentent l'évolution du rapport  $C/C_0$  en fonction du temps pour les deux catalyseurs. Ces dernières montrent que le taux de dégradation du colorant est plus rapide et efficace avec le catalyseur calciné non dopé.

# Conclusion Générale



## *Conclusion Générale*

---

Notre travail contribue à l'élimination par photocatalyse hétérogène d'un colorant qui est chargé dans les rejets de l'industrie textile. Un colorant modèle, à savoir le méthyl orange, a été choisi pour illustrer cette étude.

Deux catalyseurs calcinés à 850 °C,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2\text{-Sr}$ , ont été utilisés pour la dégradation du méthyl orange. La caractérisation des deux catalyseurs a montré que le dioxyde de titane se trouvait sous la forme cristalline d'anatase pure, la forme la plus photo-active du dioxyde de titane. Son énergie de gap est également inférieure à celle du  $\text{TiO}_2\text{-Sr}$ .

Les résultats ont révélé que la photo catalyse fonctionne mieux en présence de  $\text{TiO}_2$  que de  $\text{TiO}_2\text{-Sr}$ .

L'efficacité du traitement photo-catalytique est affecté par plusieurs paramètres, notamment la concentration initiale du colorant, le pH de la solution et le temps d'exposition à la lumière UV.

Grâce à la modélisation par le plan composite centré, nous avons pu identifier avec précision les facteurs et les interactions significatifs affectant la dégradation du méthyl orange.

Les résultats ont révélé que la concentration et le pH exercent une influence négative sur la dégradation du colorant, tandis que le temps d'exposition à la lumière UV présente une influence positive.

Après optimisation, on a pu démontrer que pour augmenter les taux de dégradation du méthyl orange, il est préférable de travailler dans des milieux acides et avec des concentrations faibles.

Après avoir comparé la dégradation du MO, un colorant textile, avec la dégradation de la tartrazine, un colorant alimentaire, nous avons conclu que le colorant alimentaire est plus facile à éliminer que le colorant textile.

En conclusion, la photo-dégradation catalytique à l'aide d'un catalyseur à base de  $\text{TiO}_2$  est une méthode efficace et peu coûteuse pour éliminer les polluants organiques de l'eau, tels que le Méthyl orange, la tartrazine, et aider à protéger l'environnement et la santé humaine.

# Références Bibliographiques

## *Références Bibliographiques*

---

- [1] Robert Ndjouenkeu, Ngassoum Martin (Pollution de l'eau de consommation humaine et risques sanitaires à court terme : Cas du bassin versant de la Menoua (Ouest Cameroun)). Revue scientifique européenne Édition janvier 2018 Vol.14, N ° 3.
- [2] S. Feddane, M. A. Didi, K. Oukebdane, A.Didi, A. Rekkab-Amara, O. Larabi, (Etude comparative entre deux nouveaux biosorbants dans l'extraction de polluants organiques), 1<sup>er</sup> Séminaire National Eau Climat & Gestion des Ressources en Eau. Algérie 2022.
- [3] Souad Feddane, Mohamed Amine Didi, Khalil Oukebdane, Amel Didi, Afaf Rekkab-Amara, Oussama Larabi, (Utilisation des biosorbants pour la dépollution des effluents textiles), Le 1<sup>er</sup> webinaire national "santé et environnement" 2022.
- [4] Kifline Milebudi Kifuani, Anatole Kifuani Kia Mayeko, Philippe Noki Vesituluta et al, (Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin) International Journal of Biological and Chemical Sciences. 12(1), 2018, 558-575.
- [5] Samiha Hammami, Thèse Doctorat (Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels), Sciences de l'environnement, Université de Marne la Vallée, 2008, Français.
- [6] Parrino F, Augugliaro V, Camera-Roda G, Loddo V, López-Muñoz M J, Márquez-Álvarez C, Palmisano G, Palmisano L and Puma M A, (Visible-light induced oxidation of trans-feruli acid by TiO<sub>2</sub> photocatalysis) Journal de Catalyse. 2012, 295 254–60
- [7] Cheret. S. (Les grandes catégories d'usages de l'eau dans l'industrie, techniques de l'ingénieur), 2017, France.
- [8] Ravikumar. K, Deebika. B, Balu. K, (Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis). Journal of hazardous materials, 2005, p 75-83.
- [9] Carl-Fredrik Lindberg, Thèse de Doctorat (Control and estimation strategies applied to the activated sludge process). 1997, Stockholm, Sweden.
- [10] Ziani. D, Thèse de Doctorat (quantification de la pollution anthropique des eaux souterraines de l'aquifère d'Ain djasser. Est Algérien), 2017, Université de Batna.
- [11] Mahapatra. N. N. (Textile dye), CRC press,2016, New Delhi.
- [12] Hammami. S, Thèse de Doctorat (Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels), 2008, Université de la Tunisie et Université de Paris.
- [13] Trabelsi. H, Thèse de Doctorat, (Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photo catalyse), 2014, Université de Tunisie
- [14] Abouzaid. A, Thèse de Doctorat (Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile), 2001, Université de Maroc.

## *Références Bibliographiques*

---

- [15] Bahnes.Z, Thèse de Doctorat, (Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif), 2018 Université de Mostaganem,
- [16] American Chemical Society, (Journal de l'American Chemical Society), Volume 37, Page 794, 1915.
- [17] Aït Hamlet.S, Thèse de Doctorat, (Additifs alimentaires. Effets aigus de l'exposition à la tartrazine (E102) sur le comportement et l'histologie d'un modèle biologique l'escargot terrestre *Helix aspersa*), 2020
- [18] Sahnoun.S, Thèse de Doctorat (Etude des propriétés physico-chimiques des surfaces de structure lamellaire. Elimination des micropolluants),2018, Université de SETIF.
- [19] Benabbas.K, Thèse de Doctorat (Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant), 2020, Université de Annaba.
- [20] Minir .M, Thèse de Doctorat (Etude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Mésoatrione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée), 2012, université de paris
- [21] Diane. G, Thèse de Doctorat (développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse), 2014, Université pierre et marie curie
- [22] François. Z, Thèse de Doctorat (Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique), 2011, Université du Québec.
- [23] Benalioua. B, Thèse de Doctorat (Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photo catalyse), 2015, Université Mostaganem.
- [24] Helali S, Thèse de Doctorat (Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de Lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B)), 2012, Université de Lyon.
- [25] Djennas.H, Thèse de Doctorat (Synthèse et Modification post-synthétique de TiO<sub>2</sub> mésoporeux : Application à la dégradation de polluants organiques), 2016, Université de Tlemcen.
- [26] Peter Reiss, Frédéric Chandezon, (Nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents. Des nanoparticules aux applications multiples), 2015, France.
- [27] Bezzina. B, (Effet d'hybridation sur le comportement de semi-conducteur type Fe (III)-oxo/TiO<sub>2</sub> : étude computationnelle), 2<sup>èmes</sup> Journées scientifiques Franco-Maghrébines : Caractérisation des Matériaux Complexes, 2015.
- [28] Linder. R, (Les plans d'expériences : un outil indispensable à l'expérimentateur), Presses des Ponts (2005).

## *Références Bibliographiques*

---

- [29] Jacque Goupy, (Les plans d'expériences), Revue Modulad, 2006, p 75-76-77.
- [30] Hassine. F, Ayedi. A, Kamoun. M, Moncef. C. (Plans d'expériences et traitements de surface - méthodologie des surfaces de réponses (MSR)), 2011
- [31] François Rabier, Thèse de Doctorat, (Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire), 2007, Toulouse.
- [32] Barnat.S, Thèse de Doctorat, (Etude prédictive de fiabilité de nouveaux concepts d'assemblage pour des system-in-package hétérogènes), 2011, Université Sciences et Technologies-Bordeaux.
- [33] Jacques Goupy et Lee Creighton, (Introduction aux plans d'expériences), 3<sup>ème</sup> édition, 2006, p 179.
- [34] Jérôme FAUCHER, Thèse de doctorat, (Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue), 2006, Toulouse.
- [35] Kimouche. K, Thèse de doctorat, (Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse), 2008, Université de Constantine.
- [36] Zolgharnein. J, Shahmoradi. A, Ghasemi. J. B, (Comparative study of Box–Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves), Journal of Chemometrics, volume 27(1-2), 2013, p 12-20.
- [37] KHODER, Khaled, Thèse de doctorat, (Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses), 2011, Limoges.
- [38] Y. Dodge et V. Rousson, (Analyse de régression appliquée), Dunod, 2004.
- [39] Stanley N. Deming, Stephen L. Morgan, (Experimental design : a chernometric approach), Volume 3, 1987, p 221.
- [40] Skoog, DA, Holler, FJ, Crouch, SR, (Principles of instrumental analysis). Editeur : Thomson Brooks, Cole, 2007.
- [41] Kittel. C, Paul. M, (Introduction to solid state physics), John Wiley & Sons, 2018.
- [42] Valérie V. Thirion-Merle, (Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes), Editions des archives contemporaines, 2014, Collection Sciences Archéologiques, 9782813001634.
- [43] Skoog, DA, Holler, FJ, Crouch, SR, (Principles of instrumental analysis). Editeur : Cengage learning, 2017.
- [44] Kerrami, A., Khezami, L., Bououdina, M. et al, (Efficient photodegradation of azucryl red by copper-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles -experimental and modeling studies), Sciences de l'environnement et recherche sur la pollution 28, 57543–57556 (2021).

## *Références Bibliographiques*

---

- [45] Patrycja Makula, Michał Pacia et Wojciech Macyk, (Comment déterminer correctement l'énergie de la bande interdite des photocatalyseurs semi-conducteurs modifiés sur la base des spectres UV-Vis), *Le Journal des lettres de chimie physique* 2018 9 (23), 6814-6817.
- [46] F. Oughlis-Hammache, N. Hamaidi-Maouche, F. Aissani-Benissad, and S. Bourouina-Bacha, (Central Composite Design for the Modeling of the Phenol Adsorption Process in a Fixed-Bed Reactor), *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 2489–249
- [47] Margarita Enid R. Carmona, Monica Antunes Pereira Da Silva, Selma G. Ferreira Leite (Biosorption of chromium using factorial experimental design), *Process Biochemistry*, 40 (2) (2005) 779-788
- [48] Abbasi. S, (Photocatalytic activity study of coated anatase-rutile titania nanoparticles with nanocrystalline tin dioxide based on the statistical analysis), *Environmental monitoring and assessment* 191(4) (2019)1-13.
- [49] Bharath. K N, Manjunatha. G B, Santhosh. K, (Failure analysis and the optimal toughness design of sheep-wool reinforced epoxy composites. In *Failure Analysis in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*), Woodhead Publishing. (2019) 97-107.

# Annexe

**ANNEXE N°1**      Table de Student

**ANNEXE N°2**      Table de Fischer

## Table de Student

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



# Table de Fischer

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0,05)

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

$V_1$  degrés de liberté au numérateur

$V_2$  degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

## Résumé

Ce travail a pour objectif de tester l'efficacité de  $\text{TiO}_2$  calciné et  $\text{TiO}_2$  dopé au strontium dans l'élimination d'un colorant textile anionique, en l'occurrence, le méthyl orange, par photo-dégradation catalytique.

Deux catalyseurs ont été calcinés à  $850^\circ\text{C}$  ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2\text{-Sr}$ ) et caractérisés par plusieurs méthodes tels que la DRX, la FX, l'UV et l'IRTF.

Le plan composite centré a été appliqué pour optimiser des paramètres expérimentaux (concentration du colorant, pH de la solution colorée et le temps d'exposition à la lumière UV) de photo-dégradation pour les deux catalyseurs, dopé et non dopé.

Les résultats de cette étude montrent que la destruction d'un colorant anionique est plus importante et efficace quand on travaille dans un milieu acide.

Une étude comparative des taux d'élimination par photo-dégradation catalytique du colorant étudié et un colorant alimentaire (tartrazine). Le résultat a mis en évidence que la tartrazine est plus facile à éliminer par rapport au méthyl orange.

**Mots clés :** procédés d'oxydation avancée, photocatalyse hétérogène, dioxyde de titane, méthyl orange, strontium, optimisation.

## Abstract

The aim of this work was to test the effectiveness of calcined  $\text{TiO}_2$  and strontium-doped  $\text{TiO}_2$  in removing an anionic textile dye, in this case methyl orange, by catalytic photodegradation.

Two catalysts were calcined at  $850^\circ\text{C}$  ( $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-Sr}$ ) and characterised by several methods including DRX, FX, UV and FTIR.

The centred composite design was applied to optimise experimental parameters (dye concentration, pH of the dye solution and exposure time to UV light) of photo degradation for both doped and undoped catalysts.

The results of this study show that the destruction of an anionic dye is more important and effective when working in an acid medium.

A comparative study of the rates of elimination by catalytic photodegradation of the dye studied and a food dye (tartrazine). The results showed that tartrazine is easier to eliminate than methyl orange.

**Key words :** advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, methyl orange, strontium, optimisation.