

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



Faculté de Technologie
Département de Génie Des Procédés

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Master 2 en Génie Des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème :

*Élimination du jaune basique 28 par photocatalyse
avec catalyseur supporté
Modélisation et optimisation par les plans
d'expériences*

Présenté par : M^{elle} SLIMANI Bania

M^{elle} MOKRANI Siham

Soutenu le 25 juin 2012 devant le jury composé de :

M^{me} HAMAIDI N.
M^{me} ARKOUB W.
M^r BOUDRAHEM F.
M^{me} AISSANI F.
M^{me} BELHAMDI L.

Maître de conférences B
Maître assistant A
Maître assistant A
Professeur
Magister

Présidente
Examineur
Examineur
Rapporteur
Rapporteur

Remerciements

On remercie tout d'abord Mme F. AISSANI Professeur à l'Université de Bejaia pour avoir dirigé ce travail.

On associe à ces remerciements Mme L. BELHAMDI Co-directrice de ce mémoire, pour nous avoir conseillé, suivi durant toute la période de réalisation de ce travail.

On tient également à remercier toute l'équipe du Laboratoire de génie de l'environnement (LGE) du département de génie des procédés, faculté de technologie de l'université de Bejaia.

Nous n'oublierons pas les membres du jury, que nous remercions pour avoir accepté de consacrer un peu de leur précieux temps pour juger ce travail.

Que toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de cette étude et que nous avons oublié de citer, trouvent ici le témoignage de notre reconnaissance.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents, que DIEU me les protège

Mes frères et sœurs

Ma chère grand-mère

Mon beau frère et mes belles sœurs

Mes neveux et nièces

Mes tantes et oncles

Mes cousins et cousines

Tous mes amis et tous ceux que je connais

*Ceux qui ont contribué à mon éducation et ma
formation durant tout mon parcours.*

À vous tous, je vous dis « Merci ».

❀ *Bania* ❀

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents en premier lieu auxquels je ne pourrai jamais rendre tout ce qu'ils ont fait pour moi.

A ma grande mère paternelle.

Ma grande mère maternelle.

Mon cher frère Djamel qui m'a toujours soutenu et encouragé.

Mon cher frère Nadir.

Mes chères sœurs Hakima et Fatima.

Mes cousins, cousines et à toute ma famille grand et petit.

Mes amies : Ghania, Dido, Khadija.

En particulier Ghania, Katia, Nassima qui m'ont toujours aidé, soutenu et encouragé.

Et à tous mes collègues de la promotion.

🌸 Sihem 🌸

SOMMAIRE

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux	IV
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I

La photocatalyse hétérogène

I.1 Procédés d'oxydation avancée (POA)	3
I.2 Photocatalyse hétérogène.....	5
I.2.1 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	5
I.2.2 Matériaux semi-conducteurs	6
I.2.3 Photocatalyseur dioxyde de titane (TiO ₂).....	7
I.2.3.1 Présentation du dioxyde de titane	7
I.2.3.2 Choix du TiO ₂	7
I.2.3.3 Caractéristiques du TiO ₂	8
I.2.3.4 Activation du TiO ₂	9
I.2.3.5 Catalyseur en suspension – Catalyseur supporté	10
I.2.4 Mécanisme de la photocatalyse	10
I.3 Principaux paramètres influençant la photocatalyse en phase aqueuse	13
I.3.1 Effet de la concentration initiale en polluant	13
I.3.2 Le pH initial	14
I.3.3 Oxygène dissout	16
I.3.4 Effet débit de recirculation	17
I.3.5 La température.....	19
I.3.6 Effet de l'intensité lumineuse	22
I.3.7 Ajout d'oxydants chimiques	21
I.3.8 Présence d'ions	24
I.3.9 Turbidité et la demande chimique en oxygène (DCO)	25

CHAPITRE II

Les plans d'expériences

I. 1 Réalisation d'un plan d'expériences	26
II.2 Notions de base	27
II.2.1 Réponse et facteur	27
II.2.2 Notions de modélisation mathématique a priori de la réponse.....	27
II.2.2.1 Modélisation mathématique.....	27
II.2.2.2 Modélisation expérimentale.....	28
II.2.3 Variables centrés réduites.....	28
II.3 Présentation de la méthodologie adoptée.....	29
II.3.1 Plan factoriel complet à deux niveaux	29
II.3.2 Plans composites centrés	30
II.3.2.1 Propriétés des plans composites centrés	30
II.3.2.2 Critères d'optimalité	32
II.4 Calcul des coefficients	33
II.5 Analyse statistique	35
II.5.1 Vérification de la signification des coefficients	35
II.5.2 Validation du modèle	36
II.5.3 Coefficient de détermination	37
II.5.4 Analyse des résidus	38

CHAPITRE III

Montage et techniques expérimentales

III.1 Le photocatalyseur	39
III.2 Produits et réactifs.....	40
III.2.1 Polluant étudié.....	40
III.2.2 Autres réactifs et additifs	41
III.3 Description du dispositif expérimental	41
III.4 Mode opératoire	44
III.5 Techniques d'analyse	44

III.5.1 Spectrophotométrie UV-Visible.....	44
III.5.2 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	45
III.5.3 Ajustement du pH	45

CHAPITRE IV

Modélisation et optimisation

IV.1 Modélisation et optimisation	46
IV.1.1 Modélisation	46
IV.1.1.1 Plan d'expérimentation	46
IV.1.1.2 Elaboration du modèle de premier degré	48
IV.1.1.2.1 Calcul des coefficients du modèle.....	50
IV.1.1.2.2 Analyse statistique de l'équation de régression	51
IV.1.1.2.2.1 Détermination des coefficients significatifs	51
IV.1.1.2.2.2 Test de validation de l'équation de régression	52
IV.1.1.3 Elaboration du modèle de second degré.....	54
IV.1.1.3.1 Calcul des coefficients du modèle.....	55
IV.1.1.3.2 Analyse statistique de l'équation de régression	56
IV.1.1.3.2.1 Détermination des coefficients significatifs	56
IV.1.1.3.2.2 Test de validation de l'équation de régression	57
IV.1.2 Optimisation.....	61
IV.1.2.1 Résolution de l'équation du modèle.....	61
IV.1.2.2 Graphes des surfaces de réponses et des courbes iso-réponses	62
IV.2 Validation du modèle par l'expérience	72
Conclusion générale	73
Perspectives.....	75
Bibliographie.....	76

Liste des figures

CHAPITRE I

La photocatalyse hétérogène

Figure I.1 : Nombre de travaux publiés sur la photocatalyse impliquant le TiO ₂ , suivant les catégories.....	5
Figure I.2 : Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi-conducteur et d'un isolant.....	6
Figure I.3: Les formes cristallines de : A) rutile ; B) anatase et C) brookite.....	8
Figure I.4: Comparaison entre le spectre solaire et le spectre d'absorption du TiO ₂	10
Figure I.5 : Schéma du principe de la photocatalyse: A, accepteur d'électron ; B, donneur d'électron.....	11
Figure I.6: Effet de la concentration initiale sur l'efficacité de dégradation des deux colorants AO7 et RR2.....	14
Figure I.7: Cinétique de dégradation du colorant Rhodamine B pour différentes concentrations initiales.....	14
Figure I.8: Effet du pH sur l'efficacité de dégradation du colorant violet basique 10.....	15
Figure I.9: Effet du pH sur l'efficacité de dégradation du colorant indigo carmine.....	16
Figure I.10: Dégradation de l'indole à T = 25 °C et débit d'air de barbotage = 2 L/min pour différents débits.....	17
Figure I.11: Effet du débit de recirculation sur la dégradation de l'indole.....	18
Figure I.12: Effet du débit de recirculation sur la vitesse de dégradation de vert réactif 12.....	19
Figure I.13: Effet de l'intensité de rayonnement UV sur la décoloration et la dégradation de RY14. [RY14] = 5 × 10 ⁻⁴ moles/l, pH 5.5± 0.1 et un temps d'irradiation de 20 min.....	21
Figure I.14 effet de la nature de l'agent oxydant sur la vitesse de dégradation du bleu de bromothymol.....	23
Figure I.15: Variation de la vitesse initiale de dégradation du jaune direct 12 en fonction de concentration en H ₂ O ₂	23
Figure I.16: Influence des ions Cl ⁻ et CO ₃ ²⁻ sur la décoloration et la dégradation du colorant s jaune réactif 14.....	24
Figure I.17: Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.....	25

CHAPITRE II

Les plans d'expériences

Figure II.1: Variable centrée réduite.....	29
Figure II.2: Plan composite pour l'étude de deux facteurs, les points factoriels sont en noirs, les points en étoile sont en gris et les points centraux sont en blanc.....	31

CHAPITRE III

Montage et techniques expérimentales

Figure III.1: Micrographies MEB de la surface du catalyseur	40
Figure III.2: Schéma du dispositif expérimental	42
Figure III.3: Photographie de l'installation	43

CHAPITRE IV

Modélisation et optimisation

Figure IV.1: Diagramme des résidus.....	60
Figure IV.2: Comparaison entre les valeurs des réponses prédites par le modèle et celles données par les expériences.....	60
Figure IV.3: Surface de réponses et courbes iso-réponses dans le plan pH-débit pour le rendement de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs moyennes.....	63
Figure IV.4: Courbes iso-réponses dans le plan pH-débit pour le taux dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $[JB28]_0 = 27.5$ et $[H_2O_2] = 200$ mg/L.....	63
Figure IV.5: Surface de réponse dans le plan pH-concentration initiale en colorant pour le taux de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $Q_v = 224.4$ mL/min et $[H_2O_2] = 200$ mg/L.....	64
Figure IV.6: Courbes iso-réponses dans le plan pH-concentration pour le taux dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $Q_v = 224.4$ mL/min et $[H_2O_2] = 200$ mg/L.....	64
Figure IV.7: Surface de réponse dans le plan débit-concentration initiale en colorant pour le taux de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $pH = 6.5$ et $[H_2O_2]_0 = 200$ mg/L.....	66

Figure IV.8: Courbes iso-réponses dans le plan débit-concentration initiale pour le taux de dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre: pH = 6.5 et $[H_2O_2]_0 = 200$ mg/L.....	66
Figure IV.9: Variation de fraction restante du colorant JB 28 pour différentes concentrations initiales.....	67
VI. Figure IV.10: Surface de réponse dans le plan $[H_2O_2]$ -concentration initiale en colorant pour le taux de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $Q_v = 224.4$ mL/min et pH = 6.5.....	68
Figure IV.11: Courbes iso-réponses dans le plan $[H_2O_2]$ -concentration initiale pour le taux de dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre: $Q_v = 224.4$ mL/min et pH = 6.5.....	68
Figure IV.12: Surface de réponse dans le plan pH- $[H_2O_2]$ pour le taux de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $[JB28]_0 = 27.5$ mg/L et $Q_v = 224.4$ mL/min.....	69
Figure IV.13: Courbes iso-réponses dans le plan pH- $[H_2O_2]$ pour le taux de dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre: $[JB28]_0 = 27.5$ et $Q_v = 224.4$ mL/min.....	69
Figure IV.14: Surface de réponse dans le plan débit- $[H_2O_2]$ pour le taux de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre pH = 6.5 et $[JB28]_0 = 27.5$ mg/L.....	70
Figure IV.15: Courbes iso-réponses dans le plan débit- $[H_2O_2]$ pour le taux de dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre pH = 6.5 et $[JB28]_0 = 27.5$ mg/L.....	70
Figure IV.16: Minéralisation de l'acide salicylique avec ou sans ajout de $[H_2O_2]$	71
Figure IV.18: Rendements de la photodégradation prédit et expérimental.....	72

Liste des tableaux

CHAPITRE I

La photocatalyse hétérogène

Tableau I.1: Potentiel standard d'oxydation de certaines espèces oxydantes.....	4
Tableau I.2: Quelques procédés d'oxydations avancées.....	4
Tableau I.3 : Les énergies bandes gap des semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse	7
Tableau I.4: Caractéristiques des TiO ₂ couramment employés	9
Tableau I.5: Effet du débit de barbotage de l'air sur le temps de demi-vie du phénol	17
Tableau I.6 : Effet de température sur la dégradation du colorant bleu de méthylène...	21

CHAPITRE II

Plans d'expériences

Tableau II.1: Matrice d'expériences d'un plan factoriel complet à quatre facteurs (2^4) ...	30
Tableau II.2: Valeurs de α et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite centré	33

CHAPITRE III

Montage et techniques expérimentales

Tableau III.1: Propriétés physiques et chimiques du photocatalyseur Ahlström	39
Tableau III.2 : Caractéristiques et structure chimique du colorant textile.....	40

CHAPITRE IV

Modélisation et optimisation

Tableau IV.1: Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux	46
Tableau IV.2: Matrice des expériences.....	47
Tableau IV.3: Matrice de planification pour le plan factoriel 2^4	49
Tableau IV.4: Valeur des réponses des essais au centre	49
Tableau IV.5: Matrice de calcul avec interactions pour un plan factoriel 2^4	50
Tableau IV.6: Valeurs des coefficients b_j de l'équation de régression du modèle de 1 ^{er} degré	51

Tableau IV.7: Valeurs des t_j du modèle de 1 ^{er} degré	52
Tableau IV.8: Matrice des expériences du plan de second degré	54
Tableau IV.9: Matrice de calcul du modèle de 2 nd ordre avec interactions	55
Tableau IV.10: Valeurs des coefficients b_j de l'équation de régression du modèle de 2 nd ordre.....	56
Tableau IV.11: Matrice de dispersion.....	56
Tableau IV.12: Valeurs des t_j du modèle de 2 nd degré.....	57
Tableau IV.13: Valeur des résidus	59

Introduction générale

Aujourd'hui plus que jamais, nous pouvons être sûrs que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution environnementale. Les sources de pollution sont de plus en plus nombreuses et diverses (industrie, automobile, pétrole, agriculture, rejets plastiques, produits de consommation, ...). L'accumulation de tous types de rejets liquide ou gazeux a comme résultat la contamination des ressources en eau et la surcharge de l'air.

Afin d'en venir à bout de ce problème, des techniques de traitement classiques ont été mises en œuvre dans le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que l'adsorption sur différents supports (charbon actif, argiles,...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation. Cependant, ces traitements se sont avérés soit insuffisants (limitation de leur capacité d'oxydation), soit trop onéreux et laissent derrière des déchets secondaires concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques,...). Compte tenu de cette situation, de nouveaux procédés de destruction de polluants ont été développés ces dernières décennies. L'efficacité de ces systèmes, appelés communément « procédés d'oxydation avancée », réside essentiellement en la production de radicaux hydroxyles qui sont considérés comme des espèces très réactives et non sélectives vis-à-vis de la plupart des composés organiques.

La photocatalyse fait partie de ces POA. C'est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide qui est un semi-conducteur et un rayonnement ultraviolet. Elle permet entre autre, la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants organiques tels que les colorants, les pesticides et des composés organiques volatils.

Différents semi-conducteurs ont été utilisés comme photocatalyseurs, cependant les meilleures performances photocatalytiques avec un maximum de rendement en dégradation ont été obtenues avec le dioxyde de titane. Ce dernier peut être utilisé aussi bien en suspension dans la solution à traiter que fixé sur un support approprié. Il est plus préférable d'un point de vue économique, de l'utiliser supporté plutôt que mis en suspension en raison du coût induit par l'étape de séparation.

L'objectif de ce travail est de modéliser et d'optimiser par la méthodologie des plans d'expériences le rendement de dégradation photocatalytique d'un colorant (jaune viocryle) en présence du dioxyde de titane (TiO_2 P500) supporté sur du papier non tissé et qui est commercialisé par la firme Ahlström spécialiste dans les matériaux spéciaux à base de fibres.

Le manuscrit comporte quatre chapitres:

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur la photocatalyse hétérogène impliquant le dioxyde de titane comme photocatalyseur.

Le second chapitre fait l'objet des notions fondamentales sur les plans d'expériences. Nous nous sommes focalisés sur les plans factoriels complets pour l'élaboration du modèle de 1^{er} degré et sur les plans composites centrés pour l'élaboration du modèle de second degré.

Le troisième chapitre quant à lui est une présentation du dispositif et du protocole expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation et d'analyse.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons élaboré le modèle de 1^{er} et 2^{ème} degré simulant la dégradation photocatalytique du colorant jaune viocryle en fonction des paramètres opératoires (pH, la concentration initiale de la solution traitée en jaune viocryle, le débit de la solution et la concentration en H_2O_2) et les interprétations. Une représentation des surfaces réponse et des courbes iso-réponse termine ce chapitre.

Une conclusion rapportant les différents résultats importants relatifs à cette étude termine ce mémoire.

CHAPITRE I

La photocatalyse hétérogène

Introduction

La pollution de l'eau et de l'air est un problème crucial pour nos sociétés modernes et, bien qu'il existe de nombreux traitements pour l'enrayer, plusieurs problèmes subsistent [1]. Afin de venir à bout de ces problèmes, la recherche s'est intéressée à de nouveaux procédés. Ainsi, de nombreux articles scientifiques traitent actuellement des Procédés d'Oxydation Avancée (POA) qui constituent un développement récent et efficace pour l'élimination de polluants résistants comparés à d'autres méthodes de traitement plus classiques. En effet, les POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par des radicaux hydroxyles dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels [2].

Parmi ces POA, on trouve la photocatalyse qui a montré ses capacités sur un large panel de composés tels que les colorants, les pesticides, les substances chlorées et bien d'autres composés organiques volatils. Elle est, en outre, de plus en plus utilisée à des fins de désinfection touchant différents microorganismes que se soit des bactéries, des champignons ou même des virus [3].

I.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les méthodes d'oxydation avancée sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont oxyder les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimiques qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase, comme les procédés de filtration ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution finale à l'abattement de pollutions aqueuses ou gazeuses et évitent les éliminations de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques,...), à température et pression ambiantes [4]. Ces procédés reposent sur la formation des radicaux hydroxyles HO^\bullet qui possèdent la capacité d'oxyder pratiquement tous les composés organiques et de réagir entre 10^6 à 10^{12} fois plus vite que des oxydants alternatifs comme le O_3 . Le tableau I.1 montre qu'après le fluor, le HO^\bullet est l'oxydant le plus puissant.

Tableau I.1: Potentiel standard d'oxydation de certaines espèces oxydantes [5].

Oxydants	E° (V)/E NH à 25 °C
Fluor	3,03
Radical hydroxyle	2,80
Oxygène atomique	2,42
Ozone	2,07
Peroxyde d'hydrogène	1,78
Radical perhydroxyle	1,70
Permanganate	1,68
Dioxyde de chlore	1,57
Acide hypochloreux	1,49
Chlore	1,36
Brome	1,09
Iode	0,54

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions: chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans le tableau I.2 [5,6].

Tableau I.2: Quelques procédés d'oxydations avancées [6].

H_2O_2 / Fe^{3+}	Fenton
$H_2O_2 / Fe^{2+} (Fe^{3+})/UV$	Photo-fenton (Photocatalyse homogène)
TiO_2/UV	Photocatalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
H_2O_2 /UV	Photochimie assistée
Procédés émergents	Electrochimie, sonolyse et irradiation sous vide

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène, principalement en présence de dioxyde de titane, s'est révélée être un moyen efficace d'élimination de micropolluants. La technique

repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO_2) par une source de lumière UV-Visible en phase aqueuse, gazeuse ou phase organique pure [7].

I.2 La photocatalyse hétérogène

Depuis les travaux de Fujishima et Honda (1972), qui ont mis en évidence la décomposition de l'eau sur une photo-anode de TiO_2 et une cathode de platine, les processus de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique ont commencé à susciter un grand intérêt dans le contexte de la dépollution, surtout après la crise pétrolière du 1973 [5]. Cet intérêt est traduit par le nombre considérable de publications et de manuscrits dans le domaine de l'épuration des eaux, de la purification de l'air et de la découverte des surfaces autonettoyantes, comme l'illustre la figure I.1 [8].

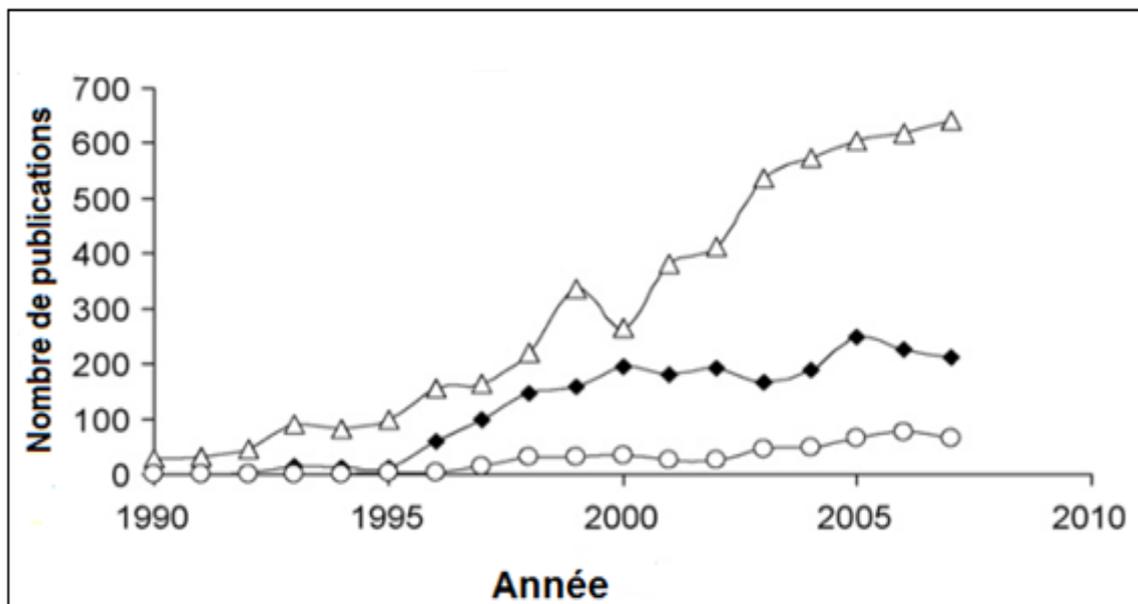


Figure I.1 : Nombre de travaux publiés sur la photocatalyse impliquant le TiO_2 , suivant les catégories: traitement des eaux (\triangle), purification de l'air (\blacklozenge) et surfaces autonettoyantes (\circ) [8].

I.2.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption par un semi-conducteur de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_g = E_c - E_v$), ce qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous ou déficit électronique (h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé. Si leur durée de

vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électrons, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électrons. Si les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées [9].

I.2.2 Les matériaux semi-conducteurs

En photocatalyse, le catalyseur utilisé est un semi-conducteur. A la différence d'un conducteur métallique qui possède un continuum d'états électroniques, un semi-conducteur se caractérise par une série de niveaux énergétiquement clos, en particulier une bande interdite (BI ou « band gap »). La bande interdite de quelques eV sépare la bande occupée de plus haute énergie (la bande de valence, B_v) de la bande de conduction (vide à l'état fondamental, B_c) [10]. La figure I.2 montre que c'est l'énergie (ou largeur) de la bande interdite qui détermine le type de matériau: conducteur, semi-conducteur ou isolant.

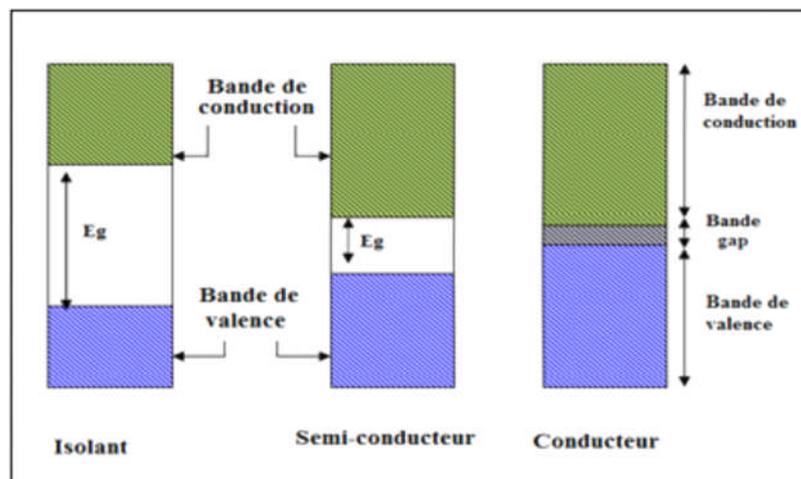


Figure I.2 : Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi-conducteur et d'un isolant [11].

Différents oxydes et sulfures sont utilisés : TiO_2 , MgO , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , WO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , etc. Le tableau I.3 regroupe les semi-conducteurs les plus utilisés comme photocatalyseurs et leurs énergie de bande gap. Jusqu'à présent, les meilleures performances photocatalytiques avec un maximum de rendement quantique ont été obtenues avec le dioxyde de titane TiO_2 de structure anatase [11-13].

Tableau I.3 : Les énergies bandes gap des semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse [11].

Semi-conducteurs	E_g (eV)
Fe_2O_3	2.3
TiO_2 (rutile)	3.0
TiO_2 (anatase)	3.2
WO_3	2.8
ZnO	3.2

I.2.3 Le photocatalyseur (TiO_2)

I.2.3.1 Présentation du dioxyde de titane TiO_2

Le TiO_2 appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20^{ème} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb très toxiques [14]. C'est d'ailleurs, le pigment blanc le plus performant grâce à son indice de réfraction élevé (2,48 à 2,89) [15]. Il est aussi utilisé comme colorant dans des produits d'utilisation courante (présent par exemple dans les dentifrices) et sa forte absorption dans l'UV lui permet de servir comme filtre pour la protection solaire [16].

I.2.3.2 Choix du TiO_2

Le procédé de photocatalyse à base de semi-conducteurs, utilisé pour la purification de l'air et de l'eau, s'est surtout développé autour du dioxyde de titane grâce aux avantages considérables que présente ce composé [17] :

- Il est stable, peu onéreux et non toxique;
- c'est le photocatalyseur le plus efficace;
- il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante;
- l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

I.2.3.3 Caractéristiques du TiO_2

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes

cristallines, quatre sont naturelles: anatase (structure tétragonale), rutile (structure tétragonale), brookite (structure orthorhombique) et $\text{TiO}_2\text{(B)}$ (structure monoclinique). Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile : $\text{TiO}_2\text{(II)}$ (structure similaire au PbO_2) et $\text{TiO}_2\text{(H)}$ (structure hollandite) [14].

Les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes sont représentées par la figure I.3:

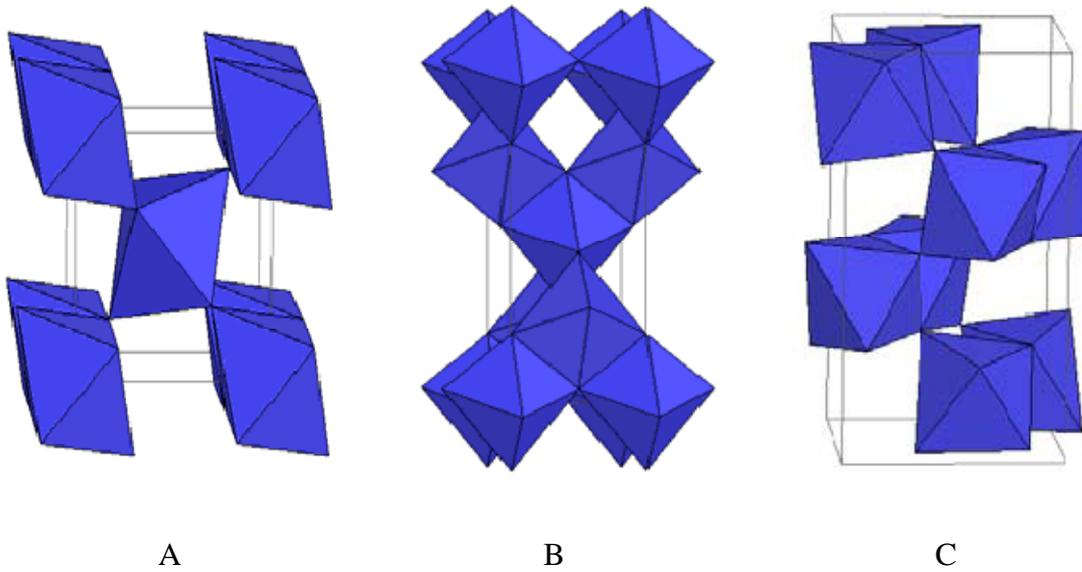


Figure I.3: Les formes cristallines de : A) rutile ; B) anatase et C) brookite [18].

Seules les formes tétragonales sont employées en photocatalyse, la forme anatase est la plus active. La supériorité de la structure anatase par rapport à la structure rutile pour l'oxydation photocatalytique est expliquée par la localisation favorable de la bande de conduction, par la stabilité des groupes peroxydes qui se forment à la surface de la forme anatase au cours de la photo-oxydation et qui ne se forment pas sur le rutile et par un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxydes adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile, selon certains auteurs. De plus, l'anatase possède une meilleure capacité d'absorption des longueurs d'ondes dans la région UV (< 390 nm) du spectre lumineux, tandis que le rutile est sensible à des longueurs d'ondes supérieures de l'ordre de 400 nm. Une autre explication a été donnée, il a été montré que les vitesses de recombinaison électron/trou sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile. La vitesse est beaucoup plus grande pour le rutile. De plus, des études ont montré que l'activité des mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase [14, 19].

Deux types de dioxyde de titane sont communément employés: le P25 de Degussa et le PC500 de Millenium, dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.3 [3].

Tableau I.4: Caractéristiques des TiO₂ couramment employés [3].

	Degussa P25	Millenium PC500
Composition	80% anatase - 20% rutile	> 99% anatase
Taille des particules élémentaire (nm)	30	10-15
Taille des agglomérats (nm)	200-215	600-700
Taille des pores (Å)	104 (porosité des agglomérats)	54
Surface spécifique (BET) (m ² .g ⁻¹)	50	375

I.2.3.4 Activation du TiO₂

Pour que la réaction photocatalytique soit amorcée, il convient d'exciter le semi-conducteur par un rayonnement d'énergie suffisante, c'est à dire supérieure à la largeur de sa bande interdite, respectivement de 3.2 et 3.0 eV pour le TiO₂ sous sa forme anatase et rutile. A partir de ces valeurs, il est alors possible de calculer la longueur d'onde maximale d'excitation du semi-conducteur via la relation de Planck (relation I.1).

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{I.1}$$

Où :

- h : constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s);
- c : vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s);
- λ : longueur d'onde de la radiation (m);
- ν : fréquence de la radiation (s^{-1}).

Les longueurs d'ondes correspondantes sont: $\lambda = 388$ nm pour l'anatase et 413 nm pour le rutile. Le dioxyde de titane sous ses deux formes est donc excité par un rayonnement ultraviolet [3, 11, 20]. Ce domaine représente une faible partie (moins de 5%) du spectre solaire comme présenté dans la figure I.4. Ceci limite significativement l'utilisation de la lumière solaire comme source d'irradiation (ou d'activation) en photocatalyse [21].

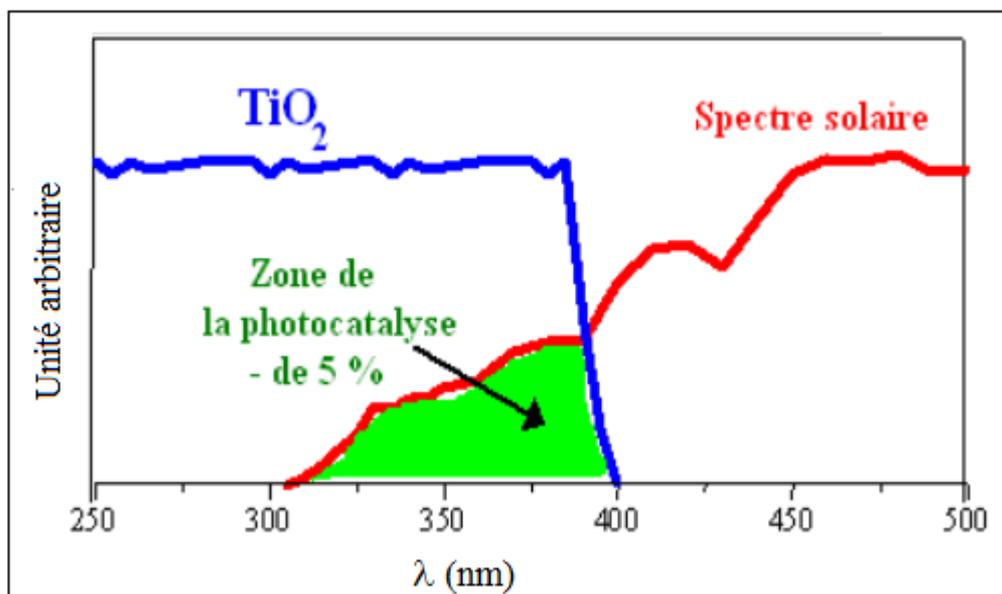


Figure 1.4: Comparaison entre le spectre solaire et le spectre d'absorption du TiO_2 [20].

I.2.3.5 Catalyseur en suspension – Catalyseur supporté

Pour la purification de l'eau ou de l'air, le TiO_2 peut être utilisé soit en suspension soit supporté. L'utilisation du TiO_2 en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs: la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO_2 . La taille des particules de TiO_2 utilisé en suspension étant de l'ordre de 50 nm, le coût induit par la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. La décantation pourrait être une solution mais cela suppose l'utilisation d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension [22].

L'une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié [3]. Le dioxyde de titane peut être déposé sur différents supports tels que le verre, le quartz et l'acier inoxydable [23, 24], le charbon actif [25], les polymères [26 - 29], la fibre de verre [30]. Le seul problème majeur est de bien fixer le film du photocatalyseur sur le support choisi afin d'éviter l'arrachement et la mise en suspension de ses particules [22].

I.2.4 Mécanisme de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes [31]:

- 1) Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur;
- 2) adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur;
- 3) réaction dans la phase adsorbée:
 - 3.1) Absorption de photons par le solide;
 - 3.2) création de paires électron/trou photo-induites;
 - 3.3) réaction de transfert électronique (neutralisation de charge, formation de radical...).
- 4) Désorption des produits;
- 5) éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Le schéma du principe de la photocatalyse est présenté sur la figure I.5:

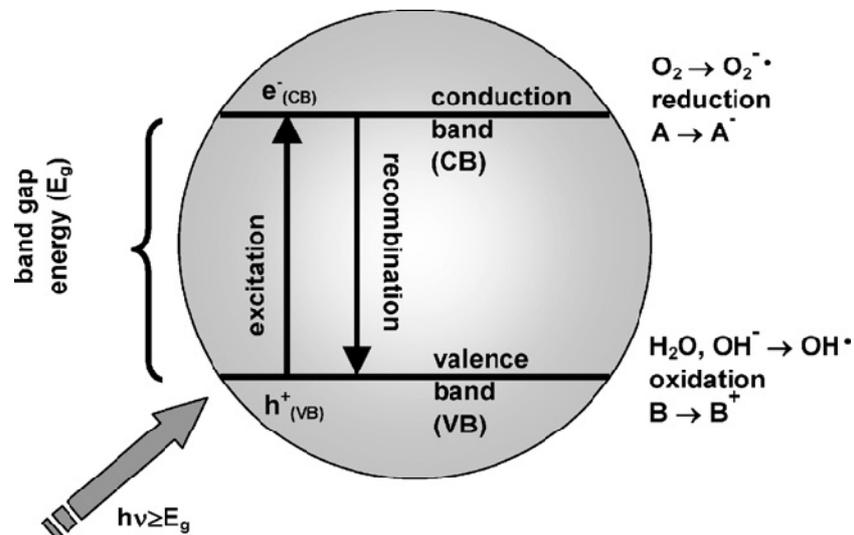
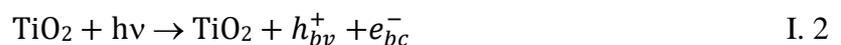


Figure I.5 : Schéma du principe de la photocatalyse: A, accepteur d'électron ; B, donneur d'électron [13].

Lors de l'excitation du semi-conducteur par un photon d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite ou band gap ($h\nu \geq E_g$), un électron est promu de la bande de valence à la bande conduction créant ainsi un site d'oxydation: un trou positif (h^+), et un site de réduction : un électron (e^-).

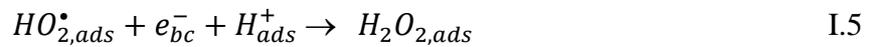
Ce qui peut s'écrire dans ce cas [13] :



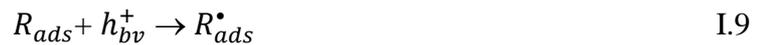
Les électrons sont captés par les atomes de titane de surface ou par des molécules électrophiles adsorbées. En général, il s'agit du dioxygène, qui forme le radical superoxyde, selon l'équation suivante [9]:



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation de peroxyde d'hydrogène. Celui-ci peut réagir en tant qu'oxydant ou être décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle par scission homolytique [9,13] :



Les lacunes positives (trous) quant à elles oxydent certaines espèces susceptibles de donner des électrons comme les molécules d'eau, les ions hydroxydes ou les composés organiques [9,13] :



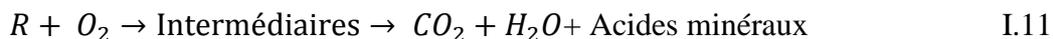
A leur tour, les espèces générées (HO^{\bullet} , $O_2^{\bullet-}$, R^{\bullet}) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés à la surface (ou proche de la surface du semi-conducteur), jusqu'à les minéraliser [9].

En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison des paires (e^-/h^+). Cette réaction est exothermique et très rapide:



Cette réaction explique également l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison électron/trou est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. En effet, il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%.

En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique R peut s'écrire [22]:



I.3 Principaux paramètres influençant la photocatalyse en phase aqueuse

I.3.1 Effet de la concentration initiale en polluant

Des recherches antérieures ont rapporté la dépendance de vitesse de la réaction photocatalytique sur la concentration initiale en polluant [32 - 39]. Dans les mêmes conditions expérimentales, la variation de la concentration initiale en polluant entrainera différents temps d'irradiation pour achever la minéralisation ou la désinfection. En raison de la nature photonique de la photocatalyse, une forte concentration en polluant a pour effet de saturer la surface du catalyseur réduisant ainsi son activité [40]. Pour la dégradation des colorants, la diminution de l'activité photocatalytique suite à l'augmentation de la concentration en colorant a été expliquée par le fait qu'avec de grandes concentrations en colorant, la solution serait moins transparente à la lumière UV et de plus, les molécules du colorant vont absorber une partie des UV faisant atteindre moins de lumière au catalyseur [28].

Juang et al. [38] ont suivi la dégradation de deux colorants azoïques à savoir le Orange réactif 7 (AO7) et le rouge réactif 2 (RR2), dans un réacteur en pyrex de 1 litre en présence de $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ TiO_2 P25 en suspension et un pH initial de 6. Le réacteur est illuminé par une lampe à vapeur de mercure à haute pression avec une intensité de 442 W/m^2 .

Pour de différentes concentrations initiales en polluants, ils ont remarqué la diminution de l'efficacité de dégradation avec l'augmentation de la concentration (figure I.6).

Barka et al. [39] ont étudié la cinétique de dégradation du colorant Rhodamine B pour différentes concentrations initiales, en présence de TiO_2 supporté sur du papier non tissé de la firme Ahlström (réf 1048). L'expérience a été menée dans un réacteur cylindrique batch irradié par une lampe à vapeur de mercure à haute pression de 24 W. Ils ont constaté que la cinétique est de pseudo-premier ordre dans tous les cas et que la vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution à traiter. Les résultats sont présentés sur la figure I.7.

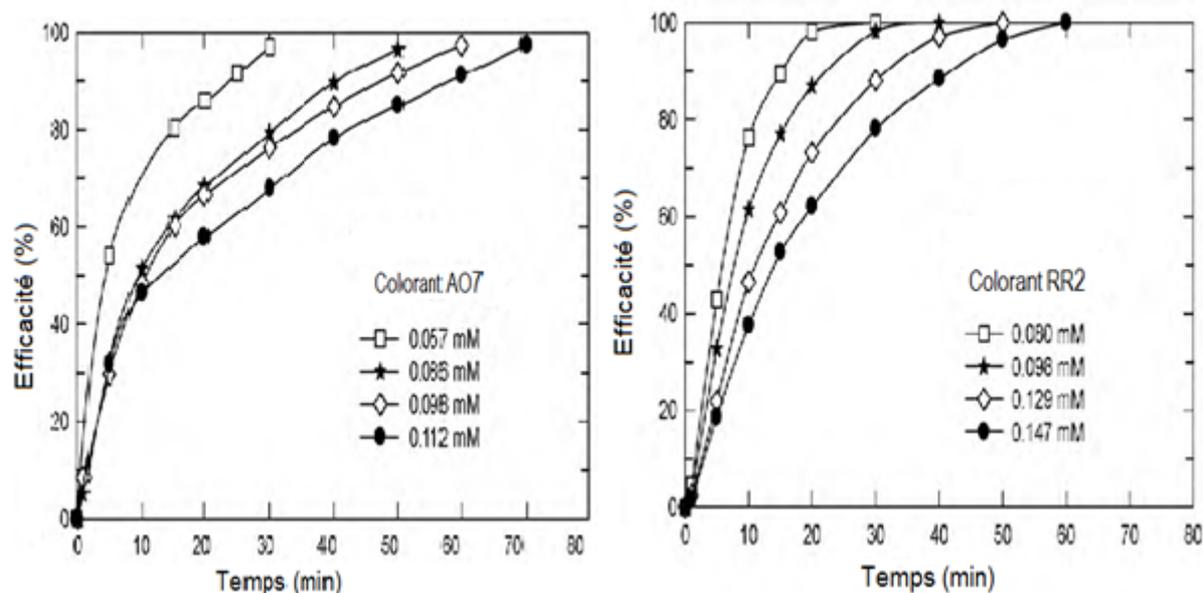


Figure I.6: Effet de la concentration initiale sur l'efficacité de dégradation des deux colorants AO7 et RR2 [38].

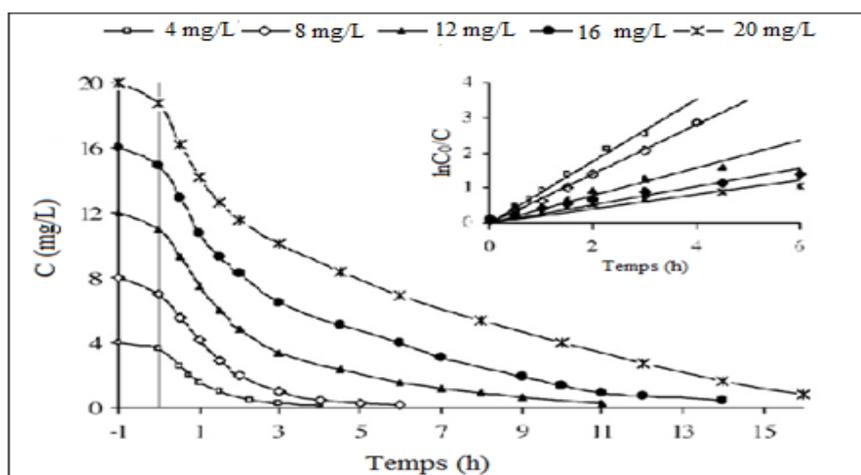


Figure I.7: Cinétique de dégradation du colorant Rhodamine B pour différentes concentrations initiales [39].

I.3.2 Effet du pH initial

En photocatalyse hétérogène en phase aqueuse, le pH est le paramètre opératoire le plus important. Il agit sur la distribution des charges à la surface du catalyseur et sur la taille des agrégats formés lorsqu'il s'agit de TiO_2 en suspension diminuant ainsi la surface spécifique. Le TiO_2 est un amphotère, le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle ou neutre s'appelle Point de Charge Zéro ou point isoélectrique (pH_{PZC}). Ce dernier est situé dans l'intervalle 4,5-7,0 selon le TiO_2 utilisé (il est de 6,8 pour le P25). A pH_{PZC} , l'interaction entre

les particules de photocatalyseur et le polluant est minimale en raison de l'absence des forces électrostatiques. En opérant à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}} (\text{TiO}_2)$, la charge à la surface du photocatalyseur devient positive (Eq. I.12), exerçant ainsi une force d'attraction électrostatique envers les composés chargés négativement. Tandis qu'à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}} (\text{TiO}_2)$, la charge à la surface du photocatalyseur devient négative (Eq. I.13), favorisant ainsi l'adsorption des molécules chargées positivement [9, 13, 40, 41].



Wang et al. [42] ont étudié l'influence du pH initial sur la photodégradation du colorant cationique violet basique 10 à une concentration initiale de 50 ppm sur du TiO_2 P25 supporté sur de la zéolithe.

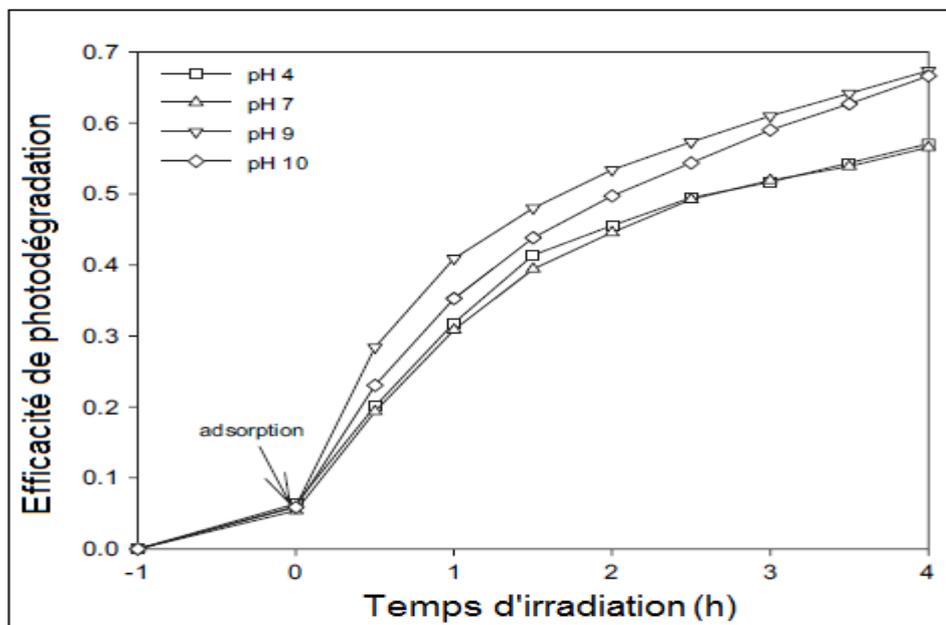


Figure I. 8: Effet du pH sur l'efficacité de dégradation du colorant violet basique 10 [42].

Ils ont retrouvé une meilleure dégradation en milieu basique. D'après ces auteurs, ces résultats peuvent être liés à la forte adsorption en milieu alcalin en raison de l'effet attractif existant entre le photocatalyseur chargé négativement et le colorant cationique chargé positivement.

Sriwong et al. [28] ont eux aussi étudié l'influence du pH sur le taux de dégradation du colorant anionique indigo carmine en utilisant du TiO_2 imprégné dans une matrice en

caoutchouc. Une solution de 60 mL en volume et 2.5×10^{-5} mol/L en colorant a été irradiée par une lampe UV à fluorescence de 20 W.

Ils ont obtenu une meilleure dégradation en un milieu acide. Ils attribuent ce résultat à l'attraction entre le photocatalyseur chargé positivement en milieu acide et le colorant anionique.

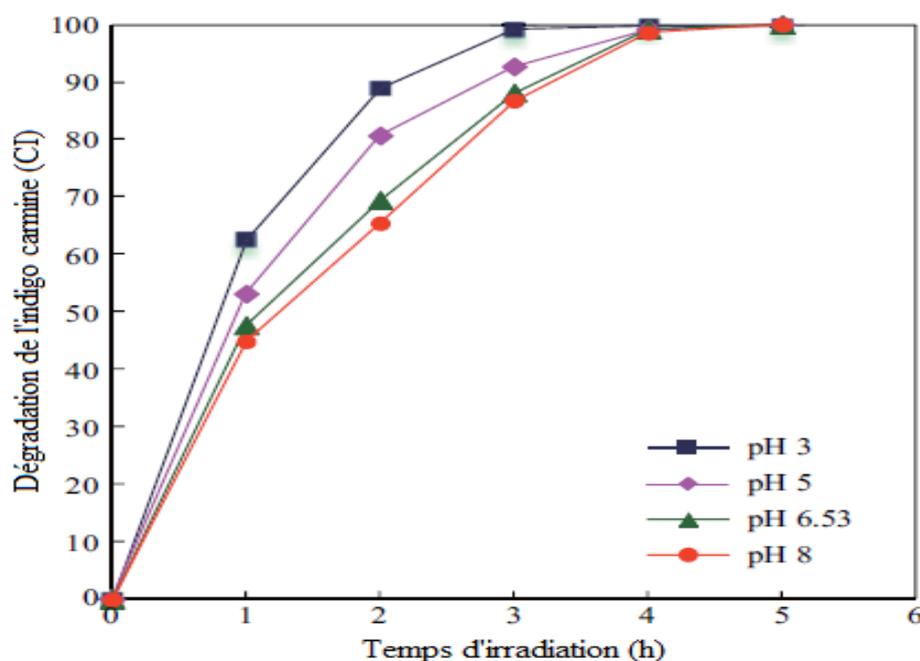


Figure I. 9: Effet du pH sur l'efficacité de dégradation du colorant indigo carmine [28].

I.3.3 Effet de l'oxygène dissout

L'oxygène joue un rôle fondamental dans le processus photocatalytique. La recombinaison des charges (e^-/h^+) étant un facteur limitant l'efficacité photocatalytique, la présence d'oxygène (accepteur d'électrons) favorise la séparation des charges. L'oxygène peut être impliqué dans la formation d'autres espèces oxydantes (superoxyde, peroxyde d'hydrogène, radicaux hydroxyles), dans la prévention des réactions de réduction, dans la stabilisation des radicaux intermédiaires, la minéralisation, et dans les réactions photocatalytiques directes [9, 13, 40, 41].

Dans le but de prouver l'importance de l'oxygène dans le processus photocatalytique, Ling et al. [43] ont étudié l'effet du débit de barbotage de l'air sur la photodégradation du phénol. L'expérience a été réalisée dans un réacteur agité batch contenant un tube en verre revêtu de TiO_2 par la méthode sol-gel où une lampe UV ayant une émission de 365 nm a été mise dans

ce même tube. Pour une concentration initiale de 1000 μM en phénol, ils ont obtenu les résultats présentés dans le tableau I.5:

Tableau I.5: Effet du débit de barbotage de l'air sur le temps de demi-vie du phénol [43].

Débit d'air ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	2.5	1	0
Temps de demi-vie (min)	56	79	95

Ces auteurs ont observé la diminution du temps de demi-vie du phénol dans le réacteur batch avec l'augmentation du débit d'air. Ils ont expliqué que le barbotage de l'air a été proposé dans le but d'augmenter la photodégradation en empêchant la recombinaison des charges (e^-/h^+). Le barbotage de l'air est le moyen le plus simple pour fournir une quantité suffisante d'oxygène vue la faible concentration d'oxygène dissoute dans l'eau.

I.3.4 Effet du débit de recirculation

L'influence du débit sur la photodégradation de composés organiques a été étudiée par certains nombre d'auteurs [44 - 46]. Merabet et al. [44] rapportent l'influence du débit de recirculation sur la dégradation de l'indole réalisée dans un réacteur à recirculation où ils ont mis un tube en quartz contenant une lampe UV d'une puissance de 24 W (spectre d'émission 340 à 400). Le réacteur est alimenté à partir d'un réservoir à l'aide d'une pompe et le catalyseur utilisé est du TiO_2 supporté fabriqué par Ahlström (réf. 1048).

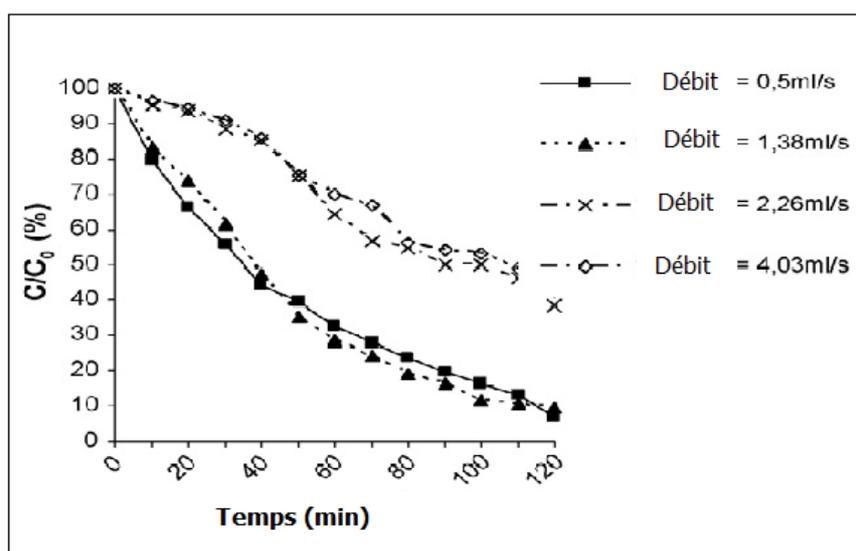


Figure I. 10: Dégradation de l'indole à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ et débit d'air de barbotage = 2 L/min pour différents débits [44].

Ils ont montré qu'en faisant varier le débit de 0.5 ml/s jusqu'à 4.03 ml/s pendant deux heures (figure I.9), le rendement de dégradation de l'indole diminue de 93 % à 58 % (figure I.11).

Le débit de recirculation a un double effet sur la réaction photocatalytique puisqu'une augmentation du débit a pour effet de d'améliorer le transfert de l'indole de la solution vers la surface du TiO_2 d'une part, et d'autre part, réduire l'agglomération des particules du photocatalyseur dans le cas du TiO_2 utilisé en suspension. L'effet inverse a été observé puisque la réduction du temps de séjour des molécules de l'indole dans le réacteur suite à l'augmentation du débit a conduit à un faible taux de dégradation. Dans cette expérience, la réduction du temps de séjour semble être prédominante sur l'amélioration de la diffusion et les auteurs concluent que la photodégradation de l'indole est en régime cinétique.

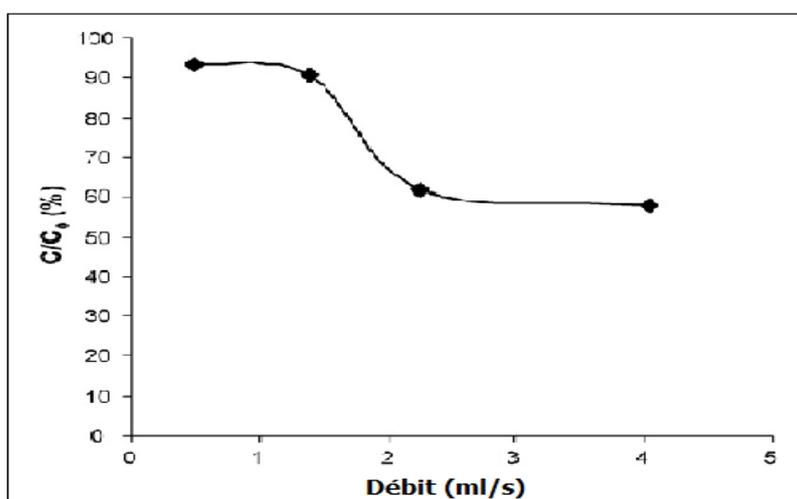


Figure I. 11: Effet du débit de recirculation sur la dégradation de l'indole [44].

Hadj Salah et al. [45] ont suivi l'influence du débit de recirculation de la solution sur la vitesse de dégradation du colorant vert réactif 12 (Cibacron Green RG12). Une solution de 10 mg/L à un pH initial de 6.3 est traitée dans un réacteur à lit fixe où le TiO_2 est supporté sur du verre. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure I.12:

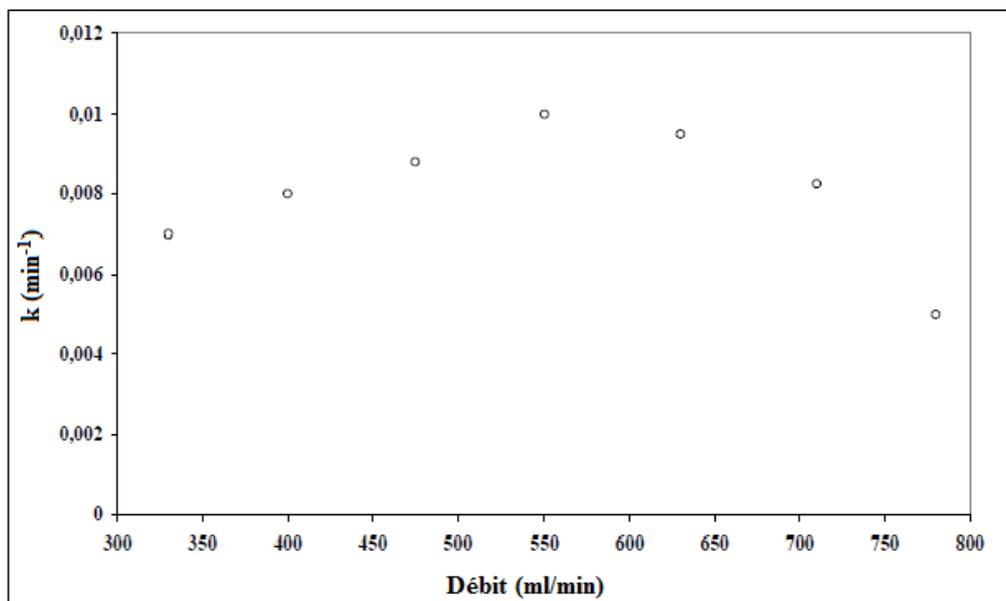


Figure I.12: Effet du débit de recirculation sur la vitesse de dégradation du vert réactif 12 [45].

Ils ont obtenu une constante de vitesse optimale avec un débit de 550 mL/min.

I.3.5 Effet de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. Cependant, de forts changements de température entraineront des modifications dans les propriétés adsorbantes du catalyseur. En général, il est recommandé de conduire la photodécomposition à températures comprises entre 20 et 80 °C. A très basses températures (inférieures à 0 °C) l'activité diminue et la désorption des produits finaux devient l'étape limitante. D'autre part, quand la température dépasse les 80 °C et tend vers le point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée et devient l'étape limitante. Il est également nécessaire de tenir compte du fait que la solubilité de l'oxygène diminue avec l'augmentation de la température [9, 13, 40, 41].

Ling et al. [43] ont suivi l'influence de la température sur la dégradation du bleu de méthylène et du phénol avec du TiO₂ immobilisé sur du verre, en faisant varier la température de 30 à 50 °C (Tableau I.6). Ils ont conclu que le processus photocatalytique n'est initié que par l'activation photonique.

Tableau I.6: Effet de température sur la dégradation du bleu de méthylène [43].

Conditions expérimentales		Temps de demi-vie, $t_{1/2}$
Variable	T (°C)	Temps (min)
Température	30	11
	40	11
	50	11

Rauf et al. [48] se sont également intéressés à l'effet de la température et ont rapporté que son augmentation favorise la recombinaison des porteurs de charges, ainsi que le processus de désorption des espèces adsorbées, ce qui entraîne une diminution de l'activité photocatalytique.

I.3.6 Effet de l'intensité lumineuse

L'effet de l'intensité lumineuse sur la cinétique de dégradation photocatalytique peut être caractérisé comme suit [13]:

- Pour de faibles intensités ($0 - 20 \text{ mW/cm}^2$), la vitesse de la réaction croît linéairement avec l'augmentation de l'intensité lumineuse (1^{er} ordre) car les réactions impliquant la formation des paires (e^-/h^+) sont prédominantes et la recombinaison de ces dernières est négligeable;
- Pour des intensités de lumière intermédiaires (environ 25 mW/cm^2), la vitesse est fonction de la racine carrée de l'intensité lumineuse (demi-ordre) car la séparation des charges est en compétition avec leurs recombinaisons provoquant ainsi, un faible effet sur la vitesse de la réaction;
- Pour de très hautes intensités, la vitesse est indépendante de l'intensité lumineuse. Le transfert électronique du catalyseur vers l'oxygène qui génère $O_2^{\bullet -}$ est l'étape limitante notamment, dans le cas de grosses particules de TiO_2 et de la formation d'agrégats.

L'effet de l'intensité lumineuse sur la photodégradation du Jaune Réactif 14 (JR14) a été étudié par Muruganandham et al. [48]. Ils ont constaté une augmentation du taux de dégradation et de décoloration avec l'augmentation de l'intensité lumineuse (figure I.13).

D'après ces auteurs, l'intensité du rayonnement UV détermine la quantité de photons absorbée par le catalyseur avec l'augmentation de l'intensité UV. Le catalyseur absorbe plus de photons, produisant plus de paires électron-trou sur la surface du catalyseur augmentant ainsi le nombre des radicaux hydroxyles et par conséquent le taux de dégradation.

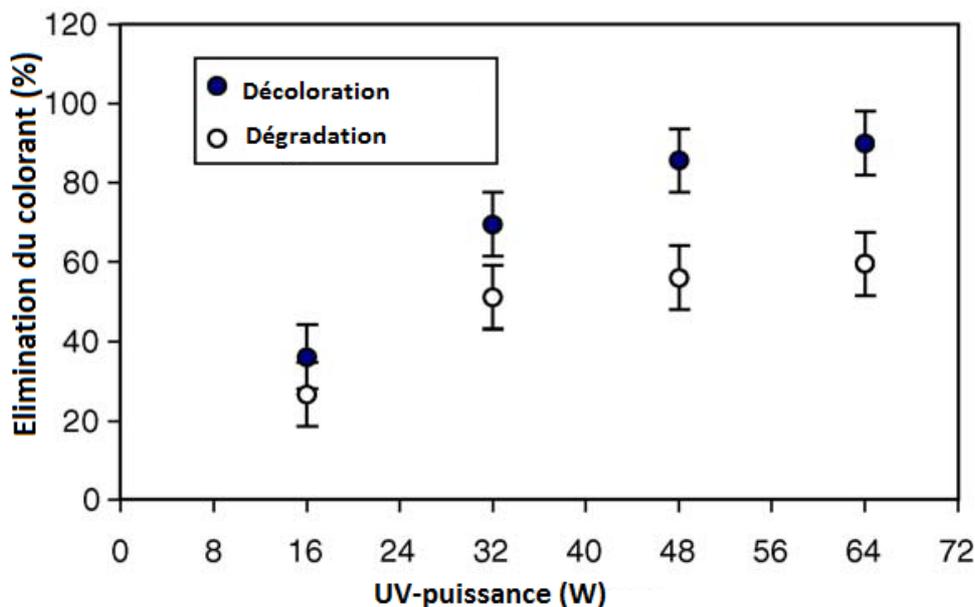


Figure I.13: Effet de l'intensité de rayonnement UV sur la décoloration et la dégradation de RY14
 [RY14] = 5×10^{-4} moles/l, pH 5.5 et un temps d'irradiation de 20 min [48].

I.3.7 L'ajout d'oxydants chimiques

L'une des stratégies pour inhiber la recombinaison des paires (e^-/h^+) est d'ajouter d'autres accepteurs d'électrons dans le milieu réactionnel. L'ajout de ces espèces oxydantes pourrait avoir plusieurs effets [41]:

- Augmenter le nombre d'électrons piégés et par conséquent éviter la recombinaison (e^-/h^+);
- générer plus de HO^\bullet et d'autres espèces oxydantes;
- augmenter le taux d'oxydation des produits intermédiaires;
- éviter le problème causé par de faibles concentrations en oxygène.

Pour de meilleurs résultats, ces additifs doivent répondre à certaines exigences à savoir se dissocier en sous-produits inoffensifs et conduire à la formation de HO^\bullet ou d'autres agents oxydants. Un autre avantage, est l'utilisation de ces agents oxydants quand le soleil est la source de photons.

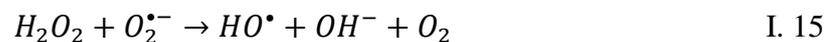
Plusieurs agents oxydants ont été testés en photocatalyse et parmi eux on trouve le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$), le chlorate (ClO_3^-) et l'iodate (IO_4^-).

- Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est l'un des premiers oxydants à être testé pour ce type d'applications. Il peut accroître l'efficacité du processus et il a été testé avec un grand nombre de composés depuis le début de l'année 90. En outre, c'est un produit chimique très couramment utilisé et par conséquent peu onéreux. Etant un accepteur d'électron, il réagit avec les électrons de la bande de valence pour générer des radicaux hydroxyles qui sont nécessaires à la photominéralisation des polluants (Eq. I.14):



Les réactions (I.15) et (I.16) peuvent produire HO^\bullet (mais la réaction (I.16) n'a lieu qu'à $\lambda < 300$ nm) :



Il est nécessaire de discuter de certains aspects liés à l'utilisation de cet accepteur d'électrons. Pour une gamme de concentrations limitée, l'addition de H_2O_2 s'est avérée bénéfique en raison de la production de radicaux hydroxyles (Eqs: I.14 - I.16). Une très grande concentration en H_2O_2 peut conduire à une dimérisation des radicaux HO^\bullet présents en grand nombre dans la solution. Dans tous les cas, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène doit être soigneusement étudiée, il est fortement recommandé de traiter l'excédent en H_2O_2 avant l'élimination finale des eaux traitées.

L'effet de la nature de l'oxydant chimique sur la vitesse de dégradation du bleu de bromothymol a été étudié par Haque et al [49]. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur en pyrex où 1 g.L^{-1} de TiO_2 P25 est mis en suspension dans une solution à 0.1 mM de bleu de bromothymol. Pour des concentrations de l'ordre de 10 mM en H_2O_2 , 3 mM de $KBrO_3$ et 3 mM de $(NH_4)_2S_2O_8$, ont conduit aux résultats présentés sur la figure I.14.

Les résultats obtenus ont mis en évidence l'effet bénéfique de tous les oxydants, cependant le peroxyde d'hydrogène est celui qui conduit à la meilleure vitesse de dégradation.

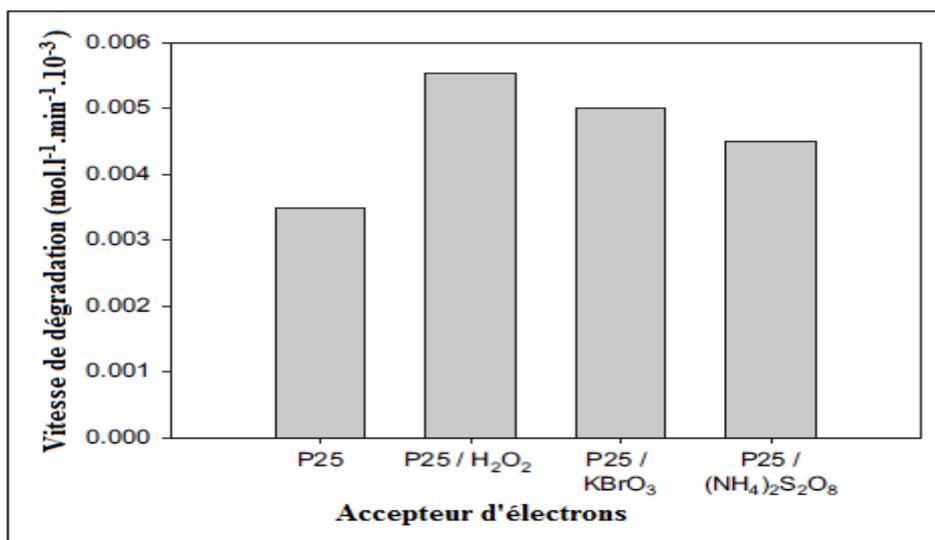


Figure I.14: Effet de la nature de l'agent oxydant sur la vitesse de dégradation du bleu de bromothymol [49].

Toor et al. [50], ont suivi la photodégradation du jaune direct 12. Deux grammes de TiO₂ P25 sont maintenus en suspension dans un litre de solution à 100 ppm de concentration initiale en colorant, pH 4.5 et 8 lampes UV à fluorescence de 40 W chacune. En faisant varier la concentration initiale en H₂O₂ entre 0 et 4 g/L, ils ont obtenu les résultats présentés dans la figure I.15.

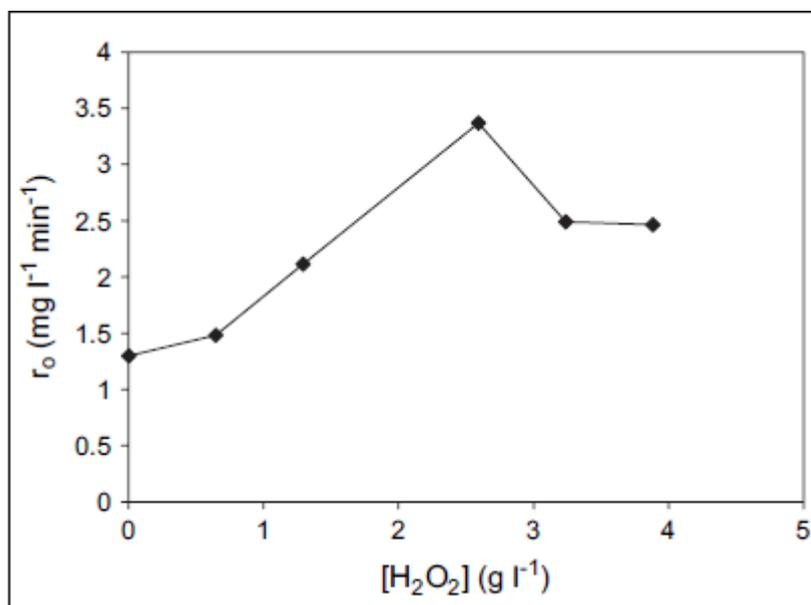


Figure I.15: Variation de la vitesse initiale de dégradation du jaune direct 12 en fonction de concentration en H₂O₂ [50].

L'augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 de 0 jusqu'à 2.5 g/L, la vitesse de dégradation du colorant augmente jusqu'à une valeur optimale. Au-delà de 2.5 g/L de H_2O_2 , une diminution de la vitesse de dégradation est observée.

I.3.8 Effet de la présence d'ions

Les anions inorganiques présents naturellement dans l'eau comme le Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et HCO_3^- agissent comme des trous (h^+) et comme piègeurs de radicaux hydroxyles. Ils en résulte la formation de radicaux anions inorganiques ($NO_3^{\bullet-}$, $CO_3^{\bullet-}$, etc.). Bien que la réactivité de ces radicaux peut être prise en considération, ils ne sont pas aussi réactifs que les trous (h^+) et les HO^{\bullet} . L'effet des ions sur la dégradation photocatalytique dépend de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter par photocatalyse et du milieu de traitement. Une diminution de l'efficacité de la photodégradation en présence de ces ions a été observée suite à l'adsorption de ces ions sur la surface du TiO_2 [7, 13, 40].

Parmi les ions les plus abondants présents dans les rejets textiles, nous retenons le Cl^- et le CO_3^{2-} . Muruganandham et al. [48] ont suivis l'influence de ces ions sur la dégradation du colorant jaune réactif 12. L'expérience a été réalisée dans un réacteur en aluminium équipé de 4 lampes UV de 32 W. Le photocatalyseur utilisé est du TiO_2 P25 mis en suspension à raison de 4 g/L de solution contenant $4 \cdot 10^{-3}$ M.L⁻¹ de colorant à pH 5.5 et pour une durée d'expérience de 20 minutes.

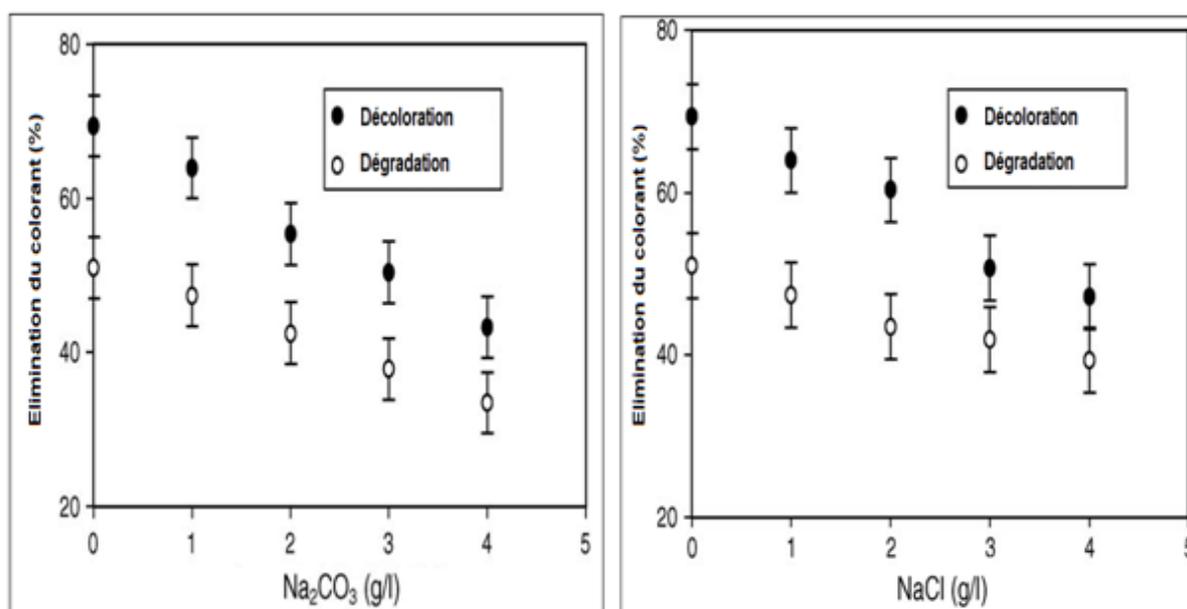


Figure I.16: Influence des ions Cl^- et CO_3^{2-} sur la décoloration et la dégradation du colorant s jaune réactif 14 [48].

D'après les résultats de la figure I.16, l'augmentation de la concentration en ions Cl^- et CO_3^{2-} influe négativement sur le taux de dégradation du colorant en solution. Cet effet a été attribué par les auteurs à l'adsorption de ces ions sur les sites actifs du photocatalyseur réduisant ainsi la quantité de colorant adsorbée.

I.3.9 Turbidité et la demande chimique en oxygène (DCO)

La turbidité est causée par la présence de particules et matières en suspension (limons, argiles, etc.) et de colloïdes ce qui a pour effet de gêner le passage de la lumière. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. Il est donc conseillé de filtrer l'eau à traiter avant de l'envoyer dans le réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive.

La demande chimique en oxygène (DCO) est la consommation en oxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales contenues dans l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées. Seuls des rejets avec des valeurs de DCO inférieures à 5,0 g/L peuvent être aisément traités par photocatalyse comme le montre la figure I.17. Les grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs [4, 6, 9].

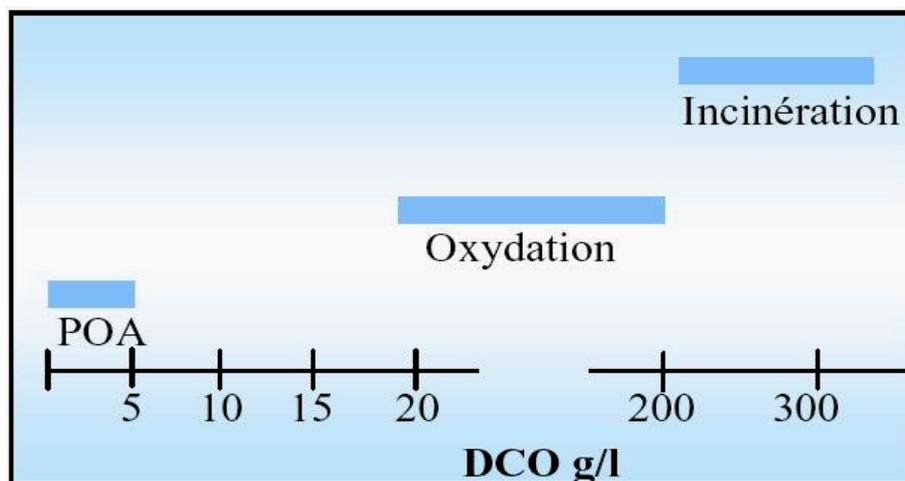


Figure I. 17: Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [6].

Chapitre II

Les plans d'expériences

Introduction

Les méthodes d'expérimentations conventionnelles ont montré leurs limites, car les essais sont effectués de manière séquentielle en faisant varier les facteurs d'entrée du système étudié l'un après l'autre sans planification préalable des essais à réaliser. L'interprétation des résultats par ces méthodes traditionnelles se fait pas à pas en comparant le résultat de l'essai effectué avec le résultat précédent, afin d'en déduire l'effet sur la réponse d'un paramètre dont le niveau vient d'être modifié. Ces méthodes ne permettent pas toujours d'optimiser le processus car d'autres solutions non explorées auraient pu donner de meilleures performances avec une solution plus économique et elles ne permettent pas de mettre en évidence les interactions entre les différents paramètres.

La méthodologie par les plans d'expériences à la différence des méthodes classiques, permet une planification d'expériences afin d'obtenir des résultats efficaces et économiques. Elle fut initialement développée et mise en pratique par le mathématicien britannique Sir Ronald Fisher. Des statisticiens comme Yates, Cochran, Plackett et Burmann enrichissent la méthode. Box et Hunter développent les méthodes de construction de plans d'expériences fractionnaires à deux niveaux (plans de criblage) et ont permis d'introduire les modèles de surfaces de réponses associés à des plans composites centrés.

Actuellement, les applications des plans d'expériences occupent une place importante dans le domaine de la recherche et ont une tendance à se diversifier avec l'émergence de nouveaux plans. Des logiciels de plus en plus conviviaux destinés à la construction et à l'analyse des plans d'expériences se développent [51].

I. 1 Réalisation d'un plan d'expériences

Un plan d'expériences se réalise en quatre étapes successives [52]:

- 1) Analyse du phénomène ou du procédé à étudier;
- 2) Détermination des facteurs influents. Cette étape permet de répondre aux questions suivantes :
 - Parmi tous les facteurs susceptibles d'avoir une incidence sur le phénomène étudié, lesquels ont réellement une influence ?

- Si l'influence existe, peut-on la quantifier et est-elle, en fonction des conditions expérimentales, significative ?
 - Y a-t-il des interactions entre facteurs influents, si oui comment jouent-elles ?
- 3) Modélisation : On recherche la fonction mathématique qui permet de décrire les variations du phénomène étudié avec les facteurs influents.
- 4) Conception et optimisation : on détermine les valeurs des facteurs influents qui donnent le meilleur résultat. La recherche de l'optimum suppose préalablement une bonne connaissance du phénomène (recherche des facteurs influents et de leurs interactions).

II.2 Notions de base

II.2.1 Réponse et facteur

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée y , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. Les termes facteurs et réponses sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences [53].

II. 2.2 Notions de modélisation mathématique *a priori* de la réponse

II.2.2.1 Modélisation mathématique

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne, *a priori*, une loi d'évolution dont la formulation la plus générale est la suivante :

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

Cette fonction est trop générale et il est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor. Si les dérivées du développement de Taylor peuvent être considérées comme des constantes le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

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

Où :

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt ;
- x_j représente un niveau du facteur j ;
- x_u représente un niveau du facteur u ;
- b_0 , b_j , b_{uj} et b_{jj} sont les coefficients du polynôme appelés :
 - b_0 : terme constant de l'équation de régression ;

- b_j : effets linéaires ;
- b_{uj} : effets d'interactions ;
- b_{jj} : effets quadratiques.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir utiliser tous les résultats de l'algèbre matricielle. Il est possible d'utiliser d'autres fonctions mathématiques ; toutefois, l'usage montre que les polynômes permettent de résoudre la plupart des problèmes et ce sont eux qui ont la faveur des expérimentateurs. Ce modèle est appelé modèle a priori ou modèle postulé [4].

II.2.2.2 Modélisation expérimentale

Deux compléments doivent être apportés au modèle mathématique précédemment décrit.

Le premier complément est le "*manque d'ajustement*". Cette expression traduit le fait que le modèle a priori est fort probablement différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Il y a un écart entre ces deux modèles. Cet écart est le manque d'ajustement (*lack of fit* en anglais).

Le second complément est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse. En effet, si l'on mesure plusieurs fois une réponse en un même point expérimental, on n'obtient pas exactement le même résultat. Les résultats sont dispersés. Les dispersions ainsi constatées sont appelées erreurs expérimentales.

Ces deux écarts, manque d'ajustement et erreur expérimentale, sont souvent réunis dans un seul écart, notée e . Le modèle utilisé par l'expérimentateur s'écrit alors [53] :

$$y = f(x_i) + e \quad \text{II.3}$$

II.2.3 Variables centrés réduites

Le passage des variables d'origine Z aux variables codées x , et inversement, est donnée par la formule suivante :

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j=1,2,\dots,k \quad \text{II.4}$$

$$\text{Où} \quad Z_j^0 = \frac{Z_{j \max} + Z_{j \min}}{2} \quad \text{II.5}$$

$$\text{Et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{j \max} - Z_{j \min}}{2} \quad \text{II.6}$$

L'intérêt des unités codées est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'études retenus et quels que soient les facteurs.

Les variables codées résultent du rapport de deux grandeurs de même unité physique, elles sont donc sans dimension. La disparition des unités naturelles associée au fait que tous les facteurs ont le même domaine de variation permet la comparaison directe des effets des facteurs entre eux [53, 55]

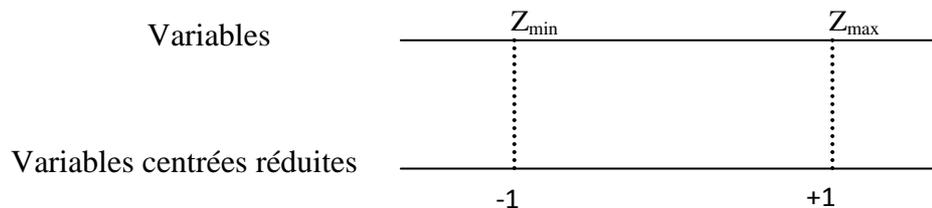


Figure II.1 : Variables centrées réduites.

II.3 Présentation de la méthodologie adoptée

L'objectif de notre étude est de modéliser et d'optimiser le procédé de dégradation par voie photocatalytique du colorant le jaune basique 28. Nous allons modéliser expérimentalement la réponse avec un modèle de 1er degré par les plans factoriels complets, puis avec un modèle de second degré par la méthodologie des surfaces de réponses (les plans composites centrés).

II.3.1 Plan factoriel complet à deux niveaux

Ce sont les plus utilisés car ce sont les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Pour ces plans, le nombre des niveaux de chaque facteur est restreint à deux. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation, il faudra donc falloir mener 2^k expériences [54].

Pour deux facteurs c'est-à-dire quatre expériences, le domaine d'étude est un carré dont les points sont au sommet. Dans le cas de trois facteurs, les points expérimentaux seront au sommet d'un cube. Cette représentation géométrique ne peut plus être employée dès que le nombre de facteurs est supérieur à trois. Pour les espaces multidimensionnels, on adopte une représentation en forme de tableau appelé aussi matrice d'expériences. Le tableau II.1 est celui d'un plan factoriel complet à quatre facteurs, la présentation du plan suit l'ordre classique des essais ou ordre de Yates. Mais l'ordre des essais n'est pas forcément l'ordre de présentation [53].

Tableau II.1: Matrice d'expériences d'un plan factoriel complet à quatre facteurs (2^4) [54].

Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle					Valeur fictive	Valeurs centrées réduites des facteurs				Réponse
Essai N°	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	y
1	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3min}	Z_{4min}	1	-1	-1	-1	-1	y_1
2	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3min}	Z_{4min}	1	1	-1	-1	-1	y_2
3	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3min}	Z_{4min}	1	-1	1	-1	-1	y_3
4	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3min}	Z_{4min}	1	1	1	-1	-1	y_4
5	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3max}	Z_{4min}	1	-1	-1	1	-1	y_5
6	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3max}	Z_{4min}	1	1	-1	1	-1	y_6
7	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3max}	Z_{4min}	1	-1	1	1	-1	y_7
8	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3max}	Z_{4min}	1	1	1	1	-1	y_8
9	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3min}	Z_{4max}	1	-1	-1	-1	1	y_9
10	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3min}	Z_{4max}	1	1	-1	-1	1	y_{10}
11	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3min}	Z_{4max}	1	-1	1	-1	1	y_{11}
12	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3min}	Z_{4max}	1	1	1	-1	1	y_{12}
13	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3max}	Z_{4max}	1	-1	-1	1	1	y_{13}
14	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3max}	Z_{4max}	1	1	-1	1	1	y_{14}
15	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3max}	Z_{4max}	1	-1	1	1	1	y_{15}
16	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3max}	Z_{4max}	1	1	1	1	1	y_{16}

II.3.2 Plans composites centrés

II.3.2.1 Propriétés des plans composites centrés

Les plans composites centrés sont très utilisés en pratique, ils ont été introduits historiquement par Box et Wilson puis par Box et Hunter [56]. La méthodologie consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel à auquel on rajoute des essais supplémentaires pour établir un modèle de second degré. Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par des points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les *points en étoile*. Les plans composites présentent donc trois parties (Figure II.2):

- Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
- Le plan en étoile : 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.

– Les points au centre du domaine d'étude. On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile.

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_α) et des essais au centre (n_0). Le nombre N des essais d'un plan composite est donné par la relation:

$$N = n_f + n_\alpha + n_0 \quad \text{II.7}$$

La représentation graphique des équations obtenues s'appelle surface de réponse. Elle pourrait être employée pour décrire l'effet individuel et cumulatif des variables d'essai sur la réponse [51, 53].

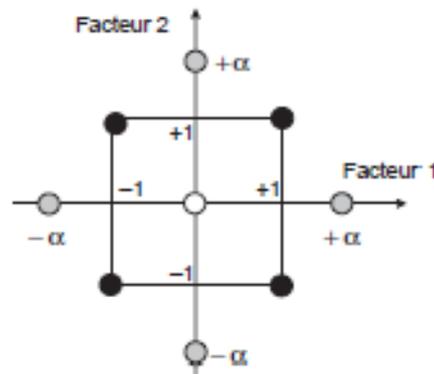


Figure II.2: Plan composite pour l'étude de deux facteurs, les points factoriels sont en noirs, les points en étoile sont en gris et les points centraux sont en blanc [53].

Pour un plan composite à deux facteurs, 12 expériences sont nécessaires pour déterminer les valeurs des 6 coefficients du modèle. Ainsi, la matrice des essais X est la suivante:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & - & - & + & + & + \\ 1 & + & - & - & + & + \\ 1 & - & + & - & + & + \\ 1 & + & + & + & + & + \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 & 0 \\ 1 & +\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 & 0 \\ 1 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 \\ 1 & 0 & +\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme la matrice X n'est pas orthogonale, la matrice $(X^tX)^{-1}$ n'est plus diagonale. Les variances des coefficients du modèle sont obtenues en multipliant les éléments C_{jj} de la diagonale de cette matrice de dispersion par la variation de reproductibilité :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2 \tag{II.8}$$

Les valeurs du paramètre α et du nombre n_0 de points au centre est fonction du nombre k de facteurs, du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan [55].

II.3.2.2 Critères d'optimalité

Suivant les objectifs de l'étude, les meilleurs emplacements des points expérimentaux dans le domaine d'étude ne sont pas les mêmes. En effet, la disposition optimale des points expérimentaux dépend de plusieurs choix effectués par l'expérimentateur, choix qui dépendent eux-mêmes des caractéristiques de l'étude et des objectifs à atteindre. Ces choix dépendent d'abord du domaine d'étude et du modèle a priori retenus par l'expérimentateur. Ils dépendent ensuite d'un critère d'optimalité [54, 55]:

➤ **Critère d'isovariance par rotation**

Si l'on veut que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel. Dans la littérature anglo-saxonne, on parle de critère de rotabilité : α est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\alpha = n_f^{1/4} \tag{II.9}$$

➤ **Critère de presque orthogonalité**

Rappelons que le critère d'orthogonalité est respecté si la matrice $(X^t X)^{-1}$ est diagonale.

Dans le cas des plans composites centrés, la sous matrice obtenue en éliminant la première ligne et la première colonne correspondants aux termes constants et aux termes carrés de la matrice $(X^t X)^{-1}$ est diagonale si α choisi satisfait la condition suivante :

$$\alpha = \left(\frac{n_f (\sqrt{N} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad \text{II. 10}$$

La matrice de dispersion correspondante $(X^t X)^{-1}$ est presque orthogonale et donc le critère de presque orthogonalité est assuré.

➤ **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.

Le tableau II.2 regroupe les valeurs de α et de n_0 en fonction des différents critères d'optimalité.

Table II.2 : Valeurs de α et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite centré.

k		2	3	4	5 (2^5)	5 (2^{5-1})	6 (2^6)	6 (2^{6-1})
n_0	Orthogonalité	8	12	12	17	10	24	15
	Précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
	Isovariance par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
α		1,410	1,680	2,000	2,380	2,000	2,830	2,280
n_f	Orthogonalité	16	26	36	59	36	100	59
	Précision uniforme	13	20	31	52	32	91	53

II.4 Calcul des coefficients

Chaque point expérimental apporte une valeur de la réponse. Or cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnus qu'il faut déterminer. A la fin du plan d'expériences, on a un système de N équations (nombre d'essais) et p coefficients (s'il y a p

coefficients dans le modèle choisi). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle [53]:

$$y = X \beta + e \quad \text{II.11}$$

Avec :

- y est le vecteur de réponse ;
- X est la matrice de calcul des coefficients ou matrice du modèle qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé ;
- β est le vecteur des coefficients ;
- e est le vecteur des écarts.

Ce système ne peut pas, en général, être résolu simplement car le nombre d'équations est inférieur au nombre d'inconnues. Cette résolution ne peut être menée à bien que si l'on utilise une méthode de régression. La plus part du temps cette méthode est basée sur le critère de d'optimisation des moindres carrés. Cette dernière consiste à minimiser la somme des carrés des écarts résiduels soit [51]:

$$L = \sum_{i=1}^n e_i^2 = e^t e = (y - X\beta)^t (y - X\beta) \quad \text{II.12}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \beta} \Big|_b = 0 \quad \text{II.13}$$

Les coefficients du modèle sont donnés par l'équation suivante [53]:

$$b = (X^t X)^{-1} X^t y \quad \text{II.14}$$

$(X^t X)^{-1}$: Matrice de dispersion.

$X^t y$: Matrice d'information.

II.5 Analyse statistique [53, 55]

II.5.1 Vérification de la signification des coefficients

a) Cas où chaque essai est répété m fois

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1, \dots, N \quad \text{II. 15}$$

Puis les variances de sondage:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m - 1} \quad i = 1, \dots, N \quad \text{II. 16}$$

Avec :

- m : nombre de répétitions pour chaque essai ;
- N : nombre d'expériences.

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

$$S_{rep} = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad \text{II. 17}$$

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

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

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_{i0} - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad i = 1, \dots, n_0 \quad \text{II. 18}$$

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

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad \text{II. 19}$$

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

On testera donc l'hypothèse:

$$H_0 = (b_j = 0)$$

Contre l'hypothèse:

$$H_1 = (b_j \neq 0)$$

Pour ce faire, on calcule le rapport:

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad \text{II. 20}$$

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

$$S_{b_j} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad \text{II. 21}$$

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

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

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque α et donc la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

II.5.2 Validation du modèle

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

a) Recherche de biais du modèle

Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle $S_{rés}^2$ à $(N - l)$ degrés de liberté (l étant le nombre de coefficients significatifs) à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 .

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l} \quad \text{II. 22}$$

Si : $F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F(095, (N - l), n_0-1)$, alors la variance résiduelle peut être considérée

comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y non expliquée par le modèle est aléatoire.

b) Test de signification de la régression

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

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

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - l)} \quad \text{II. 23}$$

Avec:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad \text{II. 24}$$

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

II.5.3 Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par :

$$R^2 = \frac{\text{Somme des carrés des réponses calculées corrigées de la moyenne}}{\text{Sommes des carrés des réponses mesurées corrigées de la moyenne}} \quad \text{II. 25}$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{II. 26}$$

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

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l-1}{N-l} \quad \text{II. 27}$$

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

II.5.4 Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à comparer ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées.

CHAPITRE III

Montage et techniques expérimentales

III.1 Le photocatalyseur

Le semi-conducteur choisi pour notre étude est le dioxyde de titane TiO_2 supporté sur papier. C'est un produit commercialisé par la firme Ahlström (France) (réf : 1048). Il s'agit du dioxyde de titane PC500 de marque Millennium inorganic chemicals S.A. (anatase > 99 %) de surface spécifique 350 à 400 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, avec des tailles de particules de l'ordre de 5 à 10 nm supportées sur des fibres non tissées en utilisant un liant inorganique. Ce dernier est une dispersion colloïdale de SiO_2 . De la zéolithe a été utilisée pour augmenter la surface spécifique et améliorer ainsi les propriétés d'adsorption du photocatalyseur. Les propriétés physiques et chimiques du photocatalyseur sont regroupées sur le tableau (III.1)

Tableau III.1: Propriétés physiques et chimiques du photocatalyseur Ahlström (Réf: 1048).

Composition	
PC500	16.7 g/m^2
SiO_2	13.3 g/m^2
Zéolithe (UOP2000)	3.4 g/m^2
Propriétés physiques	
Masse par unité de surface	75 g/m^2
Epaisseur	254 μm

Les micrographies prises au Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Figure III.1) montrent une dispersion superficielle des agrégats de TiO_2 sur une matrice de fibres cellulosiques, enrobées d'un liant SiO_2 qui assure une meilleure tenue du TiO_2 sur le média 1048.

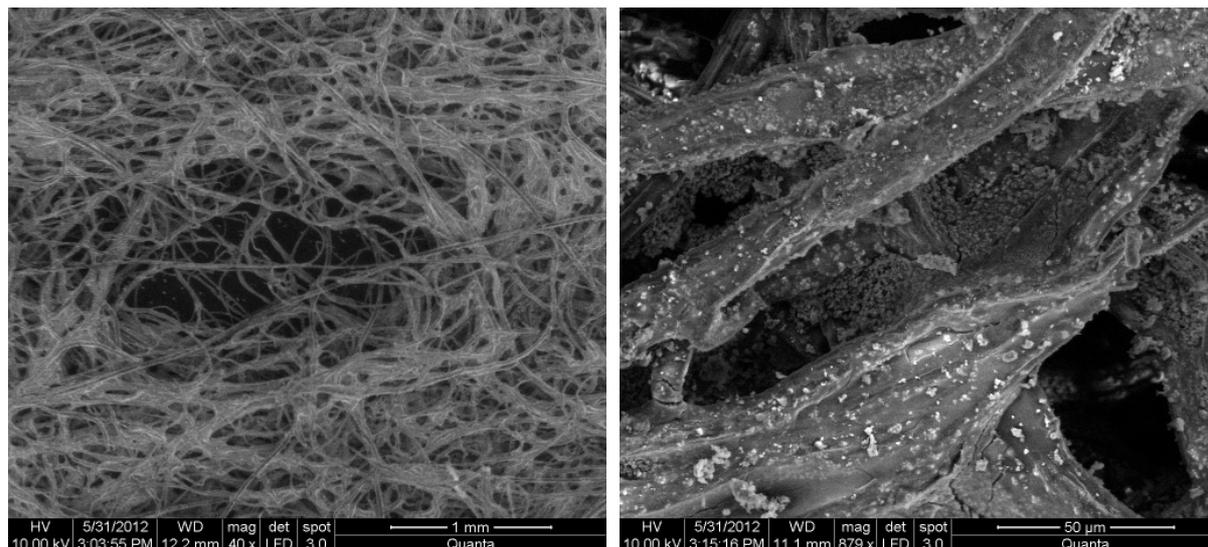


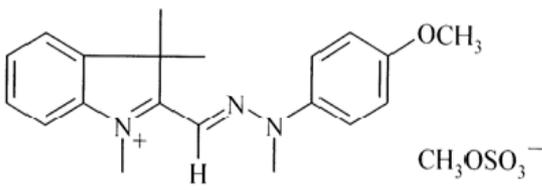
Figure III.1: Micrographies MEB du photocatalyseur supporté.

III.2 Produits et réactifs

III.2.1 Polluant étudié

Le polluant étudié est un colorant textile appelé Jaune Basique 28. Il est connu sous le nom commercial de jaune viocryle basique 200 % et nous provient de CHT France. La solution est préparée en dissolvant la quantité requise de ce colorant dans l'eau distillée. Les caractéristiques et la structure chimique de ce colorant sont données dans le tableau (III.2).

Tableau III.2 : Caractéristiques et structure chimique du colorant textile.

Caractéristiques du colorant	
Nom commun	Jaune Basique 28 (JB 28)
Nom commercial	Jaune viocryle 8 GLS 200 % basique
Formule chimique	$C_{21}H_{27}N_3O_5$
λ_{max} (nm)	413
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	433
Structure moléculaire	

III.2.2 Autres réactifs et additifs

- Péroxyde d'hydrogène H_2O_2 à 30 % massique, d'origine BIOCHEM.
- Acide sulfurique à 98 % massique, d'origine BIOCHEM.
- Hydroxyde de sodium NaOH à 98 % massique, d'origine BIOCHEM.
- Acétone C_3H_6O à 99,78 % massique, d'origine BIOCHEM, utilisé pour le lavage de la cellule du spectrophotomètre.

III.3 Description du dispositif expérimental

L'installation (figure III.2 et III.3) est conçue au laboratoire pour suivre la photodégradation du colorant Jaune Basique 28 (JB28). Elle comprend un réservoir muni d'une double enveloppe (1) dans laquelle circule un fluide provenant d'un bain thermostaté (2) permettant de maintenir la température de la solution constante à 25 °C. Le mélangeage de la solution dans laquelle barbote de l'air (3) en continu est assuré par un agitateur à hélices (4). La plaque supportant le catalyseur (5) est placée dans le réacteur (6) de forme parallélépipédique. La solution à traiter est aspirée à partir du réservoir à l'aide d'une pompe (7) de type KnF liquiport puis envoyée dans le réacteur où se trouve la plaque supportant le catalyseur. La solution qui se déplace par ruissèlement sur la plaque (5) est irradiée par une lampe UV (8) (30 W, UV-A, $\lambda=360$ nm, fabriquée par Philips, Pays-Bas) placée parallèlement à la plaque et située à 15 cm au dessus de cette dernière.

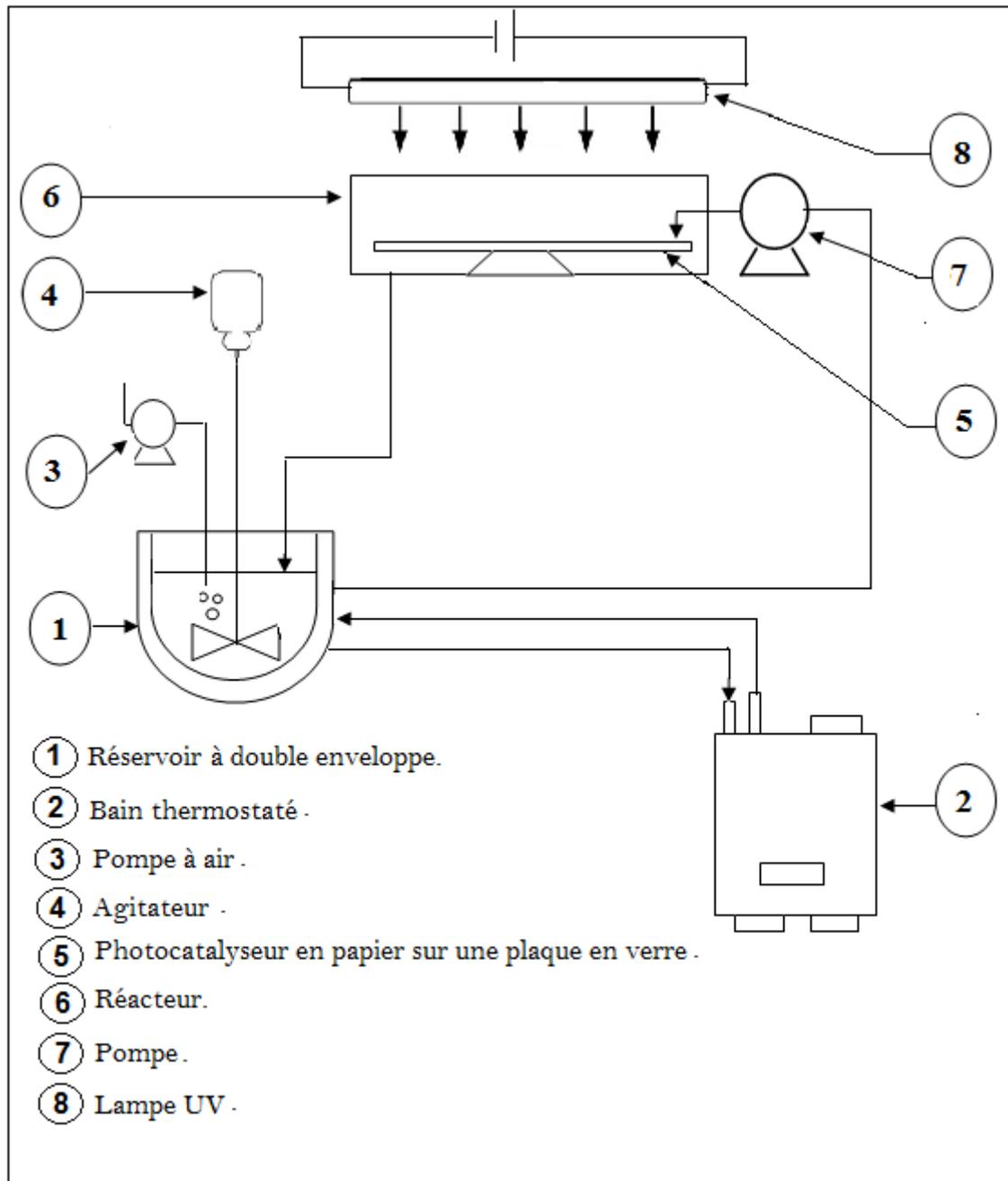


Figure III.2: Schéma du dispositif expérimental.

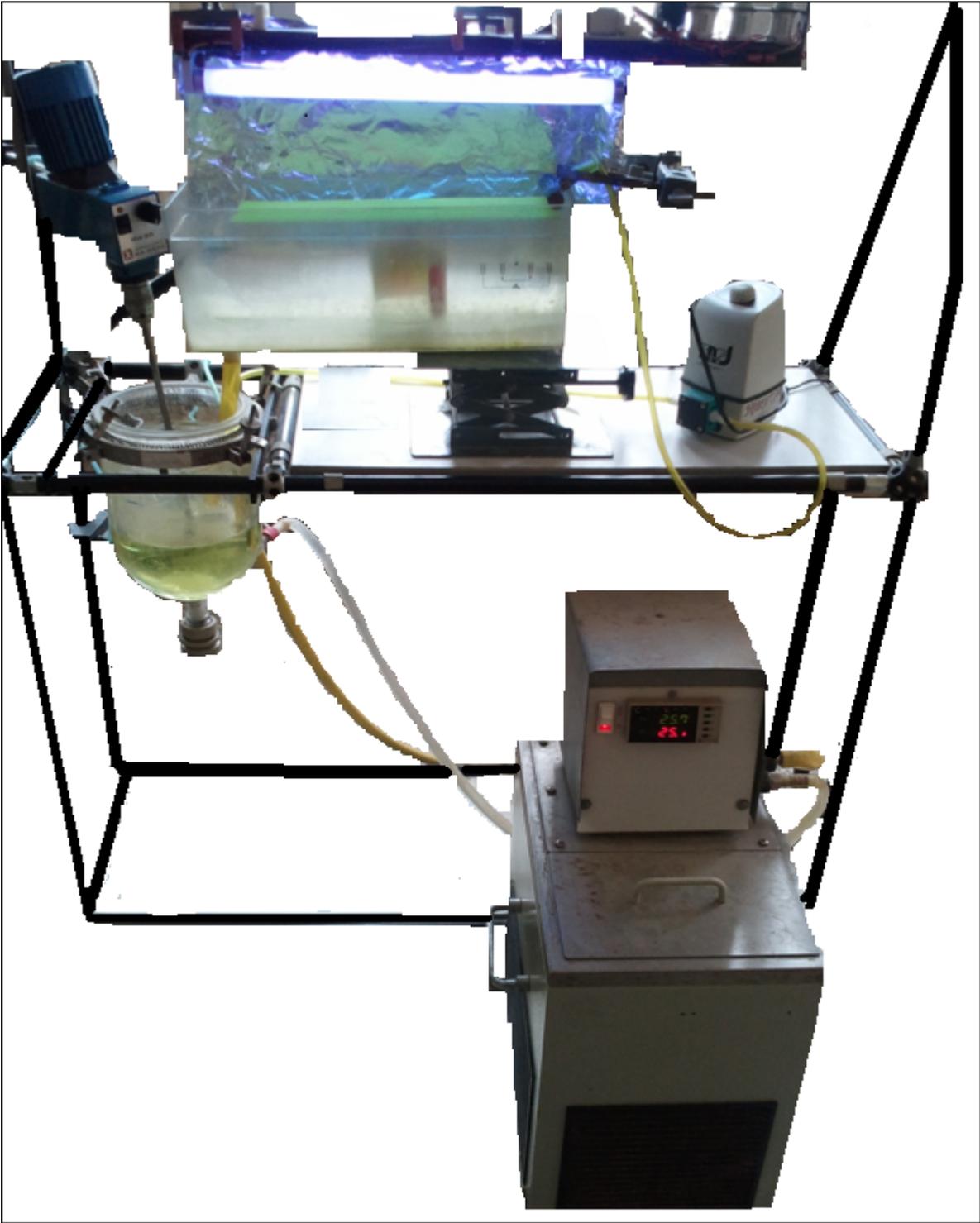


Figure III.3: Photographie de l'installation.

III.4 Mode opératoire

A partir d'une solution mère à 1 g/L de concentration en polluant, nous avons préparé un litre de solution de concentrations initiales en colorant et H₂O₂ et de pH désirés. La solution préparée est ensuite versée dans le réservoir de l'installation. On met en marche l'agitation et la pompe afin de faire circuler la solution en circuit fermé entre le réacteur et le réservoir, on allume la lampe et le processus photodégradation catalytique est suivi pendant une durée de 8 heures. Les échantillons de la solution traitée sont analysés en spectrophotométrie UV-visible type Nanocolor.

III.5 Techniques d'analyses

III.5.1 Spectrophotométrie UV-Visible

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type Nanocolor à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 413$ nm en utilisant des cuves en quartz de 1cm de trajet optique contenant la solution à analyser.

L'absorbance A d'une solution est défini par :

$$A = \log I_0/I \quad \text{III.1}$$

Connaissant l'absorbance, la loi de Beer-Lambert ci-dessous permet d'accéder à la concentration de la molécule dosée.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{III.2}$$

Où :

ϵ : Coefficient d'extinction du chromophore;

C : concentration de la solution;

l : trajet optique.

Afin de connaître la concentration en colorant (JB 28) d'une solution, une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration est nécessaire. Cette courbe est donc obtenue en portant l'absorbance de solutions mesurées à une longueur d'onde de 413 nm en fonction des concentrations en colorant prises entre 0 à 25 mg/L.

III.5.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques tout en distinguant des détails de l'ordre du centième du nanomètre grâce à la profondeur de champ. Les images qui en résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle.

Lorsqu'un faisceau d'électrons bombarde un échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétrodiffusés. C'est, ces derniers qui serviront à reconstruire l'image de la surface observée grâce aux détecteurs.

La caractérisation morphologique et microstructurale du dépôt de TiO_2 a été réalisée grâce à un microscope électronique à balayage de type QUANTA 200 SEI.

III.5.3 Ajustement du pH

Des solutions de NaOH et H_2SO_4 sont utilisées pour ajuster le pH de nos solutions à la valeur désirée. Un pH-mètre de laboratoire de type HANNA, EC 214 a été utilisé.

CHAPITRE IV

Modélisation et optimisation

IV.1 Modélisation et optimisation

Pour construire le modèle mathématique permettant de modéliser par la méthodologie des plans d'expériences le procédé de dégradation photocatalytique du colorant jaune basique 28 par le TiO_2 supporté sur du papier non tissé, nous avons pris comme facteurs les quatre paramètres ayant une influence sur le phénomène de dégradation. Ces quatre paramètres sont:

- Le débit de la solution à traiter;
- la concentration initiale en polluant;
- le pH;
- la concentration en oxydant H_2O_2 .

IV.1.1 Modélisation

IV.1.1.1 Plan d'expérimentation

Les niveaux des facteurs et leurs correspondances en variables centrées réduites ainsi que l'ensemble des expériences réalisées sont données respectivement, dans les tableaux IV.1 et IV.2. Les paramètres: durée de l'expérience (8 heures), volume de la solution traitée (1 litre) et température ($25\text{ }^\circ\text{C}$) sont maintenus constants.

Tableau IV.1: Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		-2	-1		1	2
Q_v ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	x_1	72	148.20	224.40	300.60	377.40
$[\text{JB28}]_0$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	x_2	5	16.25	27.5	38.75	50
pH	x_3	3	4.75	6.50	8.25	10
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	x_4	0	100	200	300	400

Les variables centrées réduites x_1 , x_2 , x_3 et x_4 correspondent respectivement aux variables réelles Q_v , $[JB28]_0$, pH et $[H_2O_2]$, déterminées par l'application des formules de passage (Eqs.II.4, II.5 et II.6).

Tableau IV.2: Matrice des expériences.

Expérience N°	x_1	x_2	x_3	x_4
01	-1	-1	-1	-1
02	-1	-1	-1	1
03	-1	-1	1	-1
04	-1	-1	1	1
05	-1	1	-1	-1
06	-1	1	-1	1
07	-1	1	1	-1
08	-1	1	1	1
09	1	-1	-1	-1
10	1	-1	-1	1
11	1	-1	1	-1
12	1	-1	1	1
13	1	1	-1	-1
14	1	1	-1	1
15	1	1	1	-1
16	1	1	1	1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0
20	0	0	0	0
21	0	0	0	0
22	-2	0	0	0
23	2	0	0	0
24	0	-2	0	0
25	0	2	0	0
26	0	0	-2	0
27	0	0	2	0
28	0	0	0	-2
29	0	0	0	2

Les valeurs des variables codées représentent:

- **0**: le centre du domaine;
- **-1 et 1**: sont significativement, le niveau bas et le niveau haut du plan factoriel;
- **-2 et 2**: sont significativement, le niveau bas et le niveau haut des points axiaux.

La réponse à modéliser est le rendement de dégradation du colorant jaune viocryle calculé comme suit:

$$y (\%) = \frac{([JB28]_0 - [JB28]_f)}{[JB28]_0} \times 100$$

Avec:

- $[JB28]_0$: Concentration initiale en colorant;
- $[JB28]_f$: Concentration finale en colorant.

IV.1.1.2 Elaboration du modèle de premier degré

L'équation mathématique postulée pour un modèle de 1^{er} degré avec interactions s'écrit comme suit:

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

Avec :

- \hat{y} : réponse calculée à partir du modèle;
- x_1, \dots, x_4 : variables centrées réduites;
- b_0 : valeur moyenne de la réponse;
- b_0, \dots, b_4 : effets linéaires;
- $b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}$ et b_{34} : effets d'interaction double;
- $b_{123}, b_{124}, b_{134}$ et b_{234} : effets d'interaction triple.

Les valeurs des variables naturelles et codées des différents paramètres opératoires ainsi que les rendements obtenus pour chaque essai, sont regroupés dans le tableau IV.3, appelé matrice de planification pour le plan factoriel 2⁴.

Tableau IV.3: Matrice de planification pour le plan factoriel 2^4 .

Essai N°	Variables réelles				Variables codées					y (%)
	Q_v (mL.min ⁻¹)	$[JB28]_0$ (mg.L ⁻¹)	pH	$[H_2O_2]$ (mg.L ⁻¹)	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	
01	148.2	16.25	4.75	100	1	-1	-1	-1	-1	98,83
02	148.2	16.25	4.75	300	1	-1	-1	-1	1	90,46
03	148.2	16.25	8.25	100	1	-1	-1	1	-1	93,23
04	148.2	16.25	8.25	300	1	-1	-1	1	1	88,49
05	148.2	38.75	4.75	100	1	-1	1	-1	-1	76,95
06	148.2	38.75	4.75	300	1	-1	1	-1	1	50,86
07	148.2	38.75	8.25	100	1	-1	1	1	-1	62,19
08	148.2	38.75	8.25	300	1	-1	1	1	1	65,37
09	300.6	16.25	4.75	100	1	1	-1	-1	-1	98,89
10	300.6	16.25	4.75	300	1	1	-1	-1	1	89,48
11	300.6	16.25	8.25	100	1	1	-1	1	-1	95,45
12	300.6	16.25	8.25	300	1	1	-1	1	1	93,05
13	300.6	38.75	4.75	100	1	1	1	-1	-1	66,09
14	300.6	38.75	4.75	300	1	1	1	-1	1	51,74
15	300.6	38.75	8.25	100	1	1	1	1	-1	57,19
16	300.6	38.75	8.25	300	1	1	1	1	1	57,63

Où y (%) est le rendement de la dégradation mesuré par l'expérience

Pour obtenir un plan ayant les propriétés d'iso-variance par rotation, le nombre n_0 d'expériences à réaliser au centre du domaine doit être supérieur ou égal à 1. Nous avons choisi de réaliser 5 expériences au centre. Les valeurs des réponses pour les cinq essais sont rassemblées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: Valeur des réponses des essais au centre.

Essai N°	Variables réelles				Variables codées				y (%)
	Q_v (mL.min ⁻¹)	$[JB28]_0$ (mg.L ⁻¹)	pH	$[H_2O_2]$ (mg.L ⁻¹)	x_1	x_2	x_3	x_4	
01	224.4	27.5	6.5	200	0	0	0	0	96,80
02	224.4	27.5	6.5	200	0	0	0	0	93,71
03	224.4	27.5	6.5	200	0	0	0	0	97,05
04	224.4	27.5	6.5	200	0	0	0	0	98,91
05	224.4	27.5	6.5	200	0	0	0	0	93,35

Le rendement moyen des essais au centre obtenu en appliquant la formule: $\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_{i0}}{n_0}$ est $\bar{y}_0 = 95.96 \%$.

IV.1.1.2.1 Calcul des coefficients du modèle

Les valeurs des coefficients b_j de l'équation de régression sont obtenues à partir du produit matriciel suivant :

$$b = (X^t X)^{-1} X^t y$$

La matrice de calcul X du modèle de 1^{er} ordre avec interactions est la suivante:

Tableau IV.5: Matrice de calcul avec interactions pour un plan factoriel 2⁴.

x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_1x_2	x_1x_3	x_1x_4	x_2x_3	x_2x_4	x_3x_4	$x_1x_2x_3$	$x_1x_2x_4$	$x_1x_3x_4$	$x_2x_3x_4$	$x_1x_2x_3x_4$
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1
1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1
1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1
1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1
1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Les résultats du calcul des coefficients sont regroupés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6: Valeurs des coefficients b_j de l'équation de régression du modèle de 1^{er} degré.

Terme constant	Effets linéaires			
b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
77.24	-1.05	-16.24	-0.67	-3.86

Effets d'interactions										
b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}	b_{123}	b_{124}	b_{134}	b_{234}	b_{1234}
-1.79	0.31	0.64	0.26	-0.74	3.42	-0.65	0.48	-0.69	2.09	-1.12

IV.1.1.2.2 Analyse statistique de l'équation de régression

IV.1.1.2.2.1 Détermination des coefficients significatifs

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. Les valeurs de t_j sont calculées à partir de la relation:

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

Avec S_{b_j} : écart quadratique moyen définit par:

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

La variance quadratique étant estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental:

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_{i0} - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad i = 1, \dots, n_0$$

Après calcul on obtient :

$$\text{variance: } S_{rep}^2 = \underline{5.62}$$

$$\text{écart quadratique } S_{b_j} = \underline{0.59}.$$

Les valeurs de t_j sont rassemblées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7: Valeurs des t_j du modèle de 1^{er} degré.

Terme constant	Effets linéaires			
t_0	t_1	t_2	t_3	t_4
130.36	1.78	27.41	1.13	6.51

Effets d'interactions										
t_{12}	t_{13}	t_{14}	t_{23}	t_{24}	t_{34}	t_{123}	t_{124}	t_{134}	t_{234}	t_{1234}
3.01	0.52	1.09	0.44	1.26	5.77	1.1	0.81	1.17	3.53	1.88

De la table de Student relative à un test bilatéral (Annexe), on lit la valeur de $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification $\alpha = 0.05$ et le nombre de degrés de liberté $f = n_0 - 1 = 4$, soit $t_{0.05}(4) = \underline{2.78}$. Comme les valeurs de $t_1, t_3, t_{13}, t_{14}, t_{23}, t_{24}, t_{123}, t_{124}, t_{134}$ et t_{1234} sont inférieures à la valeur tabulée du test de Student, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs.

IV.1.1.2.2.2 Test de validation de l'équation de régression

- *Recherche de biais*

La recherche de biais peut se faire à l'aide du test de Fisher Snedecor en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$$

Où la variance de reproductibilité déjà calculée est de: $S_{rep}^2 = \underline{5.62}$

Et la variance résiduelle pour (N-l) degrés de liberté est:

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-l} = \underline{8.12}$$

\hat{y} : Valeur du rendement de dégradation du colorant calculée à partir du modèle pour un nombre d'expériences $N = 16$ et un nombre de coefficients significatifs $l = 6$.

La valeur calculée du test de Fisher est de 1.45 alors que la valeur tabulée: $F_{0.95}(N-l, n_0-1) = F_{0.95}(10, 4)$ est égale à 5.96 (Annexe). Comme la valeur calculée est inférieure à celle tabulée, alors le modèle n'est pas biaisé.

- **Test de signification de régression**

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

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} = \underline{110.79}$$

Avec:
$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} = \underline{77.24}$$

D'après la table de Fisher, $F_{0.95}(l-1, N-l) = F_{0.95}(5, 10) = \underline{3.33}$. Cette dernière valeur étant inférieure à celle calculée, l'équation de régression peut être considérée comme adéquate et le modèle valide à 95 %. L'équation du modèle s'écrit alors:

$$\hat{y} = 77.24 - 16.24x_2 - 3.86x_4 - 1.79x_1x_2 + 3.42x_3x_4 + 2.09x_2x_3x_4$$

- **Validation du modèle par le point au centre**

On compare la valeur du rendement calculé à partir du modèle au centre du domaine d'étude $\hat{y}(0, 0, 0, 0)$ à la moyenne des cinq expériences au centre \bar{y}_0 :

$$\hat{y}(0, 0, 0, 0) = \underline{77.24 \%}$$

$$\bar{y}_0 = \underline{95.96 \%}$$

L'écart absolu entre ces deux valeurs étant de l'ordre de 18.72 %, il est donc largement supérieur à 5 %, par conséquent ce modèle n'est pas valide. Nous allons donc tester un modèle de second degré.

IV.1.1.3 Elaboration du modèle de second degré

L'équation du modèle de second degré avec interactions pour les quatre facteurs choisis,

s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2.$$

Pour élaborer le modèle de second degré, on conserve les résultats des seize expériences du plan factoriel 2^4 ainsi que les cinq essais réalisés au centre du domaine d'étude et on réalise les huit expériences complémentaires du plan en étoile ce qui nous fait un total de 29 expériences. La matrice des expériences du plan de second est donnée dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8: Matrice des expériences du plan de second degré.

N° d'essai	Q_v (mL.min ⁻¹)	$[JB28]_0$ (mg.L ⁻¹)	pH	$[H_2O_2]$ (mg.L ⁻¹)	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	y (%)
01	148.2	16.25	4.75	100	1	-1	-1	-1	-1	98,83
02	148.2	16.25	4.75	300	1	-1	-1	-1	1	90,46
03	148.2	16.25	8.25	100	1	-1	-1	1	-1	93,23
04	148.2	16.25	8.25	300	1	-1	-1	1	1	88,49
05	148.2	38.75	4.75	100	1	-1	1	-1	-1	76,95
06	148.2	38.75	4.75	300	1	-1	1	-1	1	50,86
07	148.2	38.75	8.25	100	1	-1	1	1	-1	62,19
08	148.2	38.75	8.25	300	1	-1	1	1	1	65,37
09	300.6	16.25	4.75	100	1	1	-1	-1	-1	98,89
10	300.6	16.25	4.75	300	1	1	-1	-1	1	89,48
11	300.6	16.25	8.25	100	1	1	-1	1	-1	95,45
12	300.6	16.25	8.25	300	1	1	-1	1	1	93,05
13	300.6	38.75	4.75	100	1	1	1	-1	-1	66,09
14	300.6	38.75	4.75	300	1	1	1	-1	1	51,74
15	300.6	38.75	8.25	100	1	1	1	1	-1	57,19
16	300.6	38.75	8.25	300	1	1	1	1	1	57,63
17	224.4	27.5	6.5	200	1	0	0	0	0	96,80
18	224.4	27.5	6.5	200	1	0	0	0	0	93,71
19	224.4	27.5	6.5	200	1	0	0	0	0	97,05
20	224.4	27.5	6.5	200	1	0	0	0	0	98,91
21	224.4	27.5	6.5	200	1	0	0	0	0	93,35
22	72.0	27.5	6.5	200	1	-2	0	0	0	83,35
23	377.4	27.5	6.5	200	1	2	0	0	0	98,40
24	224.4	5	6.5	200	1	0	-2	0	0	96,20
25	224.4	50	6.5	200	1	0	2	0	0	48,96
26	224.4	27.5	3	200	1	0	0	-2	0	76,47
27	224.4	27.5	10	200	1	0	0	2	0	89,85
28	224.4	27.5	6.5	0	1	0	0	0	-2	68,98
29	224.4	27.5	6.5	400	1	0	0	0	2	63,75

IV.1.1.3.1 Calcul des coefficients du modèle

L'estimation des coefficients de l'équation de régression se fait par le calcul du produit matriciel :

$$b = (X^tX)^{-1}X^ty$$

La matrice de calcul de notre modèle est la suivante :

Tableau IV.9: Matrice de calcul du modèle de 2nd degré avec interactions.

x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_1x_2	x_1x_3	x_1x_4	x_2x_3	x_2x_4	x_3x_4	x_1^2	x_2^2	x_3^2	x_4^2
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1
1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1
1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1
1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1
1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1
1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1
1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1
1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0
1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0
1	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0
1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0
1	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0
1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0
1	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4

Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10: Valeurs des b_j de l'équation de régression du modèle de 2nd degré.

Terme constant	Effets linéaires			
b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
95.96	0.55	-14.76	0.67	-3.01

Effets d'interactions et quadratiques									
b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{44}
-1.79	0.31	0.64	0.26	-0.74	3.42	-1.44	-6.01	-3.37	-7.57

IV.1.1.3.2 Analyse statistique de l'équation de régression

IV.1.1.2.3.1 Détermination des coefficients significatifs

La valeur de la variance de reproductibilité S_{rep}^2 est la même que celle calculée pour le plan factoriel à deux niveaux soit $S_{rep}^2 = \underline{5.62}$. Pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments C_{jj} de la diagonale de la matrice de dispersion $[(X^t X)^{-1}]$ par cette variance:

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2$$

Tableau IV.11: Matrice de dispersion.

0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05
0	0,0417	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,0417	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0,0417	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,0417	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0
-0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0385	0,0073	0,0073	0,0073
-0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0073	0,0385	0,0156	0,0073
-0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0073	0,0073	0,0385	0,0073
-0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0073	0,0073	0,0073	0,0385

Les valeurs des t_j du test de Student sont rassemblées dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12: Valeurs des t_j du modèle de 2nd degré.

Terme constant	Effets linéaires			
t_0	t_1	t_2	t_3	t_4
90.53	1.14	30.50	1.38	6.22

Effets d'interactions et quadratiques									
t_{12}	t_{13}	t_{14}	t_{23}	t_{24}	t_{34}	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{44}
3.01	0.52	1.09	0.44	1.26	5.77	3.11	13.01	7.29	16,38

Pour le niveau de signification $\alpha = 0.05$ et le nombre de degrés de liberté $f = n_0 - 1 = 4$, la valeur tabulée du test de Student correspondant à $t_{0,05}(4) = \underline{2.78}$. Comme les valeurs de $t_1, t_3, t_{13}, t_{14}, t_{23}$ et t_{24} sont inférieures à la valeur tabulée du test de Student, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs et seront éliminés de l'équation de régression.

IV.1.1.2.2.2 Test de validation de l'équation de régression

- **Recherche de biais**

La valeur de la variance résiduelle calculée pour $N = 29$ et $l = 9$ est donnée par la relation:

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-l} = \underline{24.89}$$

Ce qui conduit à :

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} = \underline{4.43}$$

La valeur tabulée du test de Fisher Snedecor pour le niveau de signification $\alpha = 0.05$ et les nombres de degrés de liberté $(N-l) = 20$ et $(n_0-1) = 4$ est de 5.8. Cette valeur étant supérieure à la valeur calculée, le modèle est alors sans biais.

- *Test de signification de la régression*

Pour le niveau de signification $\alpha = 0.05$ et les nombres de degré de liberté $(N-l) = 20$ et $(l-1) = 8$, la valeur tabulée du test de Fisher est de 2.45. La valeur de F calculée étant de 37.23, cette dernière est donc supérieure à valeur tabulée, par conséquent, l'équation de régression est adéquate et le modèle est valide à 95 %. L'équation retenue pour le modèle s'écrit donc comme suit:

$$\hat{y} = 95.96 - 14.76x_2 - 3.01x_4 - 1.79x_1x_2 + 3.42x_3x_4 - 1.44x_1^2 - 6.01x_2^2 - 3.37x_3^2 - 7.57x_4^2.$$

- *Validation du modèle par le point au centre*

La valeur du rendement de dégradation en colorant donnée par le modèle au centre du domaine d'étude c'est à dire $\hat{y}(0, 0, 0, 0) = 95.96$ % et la moyenne des 5 essais au centre (\bar{y}_0) étant de 95.96 %, on peut donc affirmer que le modèle obtenu est adéquat et simule parfaitement l'expérience.

- *Calcul des coefficients de détermination*

Coefficient de détermination du modèle:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = \underline{0.95}$$

Coefficient de détermination corrigé:

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l-1}{N-l} = \underline{0.93}$$

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

- *Analyse des résidus*

L'évaluation de la qualité du modèle de 2nd degré peut être faite par une analyse des résidus (tableau IV.13 et figure IV.1)

Tableau IV.13: Valeur des résidus.

N° d'essai	y (%)	\hat{y} (%)	Résidus (e_i)
01	98.83	97.17	1.66
02	90.46	84.31	6.15
03	93.23	90.33	2.90
04	88.49	91.15	-2.66
05	76.95	70.83	6.12
06	50.86	57.97	-7.11
07	62.19	63.99	-1.80
08	65.37	64.81	0.56
09	98.89	100.75	-1.86
10	89.48	87.89	1.59
11	95.45	93.91	1.54
12	93.05	94.73	-1.68
13	66.09	67.25	-1.16
14	51.74	54.39	-2.65
15	57.19	60.41	-3.22
16	57.63	61.23	-3.60
17	96.80	95.96	0.84
18	93.71	95.96	-2.25
19	97.05	95.96	1.09
20	98.91	95.96	2.95
21	93.35	95.96	-2.61
22	83.35	90.20	-6.85
23	98.40	90.20	8.20
24	96.20	101.84	-5.64
25	48.96	42.00	6.96
26	76.47	82.48	-6.01
27	89.85	82.48	7.37
28	68.98	71.70	-2.72
29	63.75	59.66	4.09

- *Calcul de la moyenne des résidus*

$$e_{moy} = \frac{\sum_{i=1}^N e_i}{N}$$

Avec e_i : résidu et N : nombre d'essai.

$$e_{moy} = \underline{0.01\%}.$$

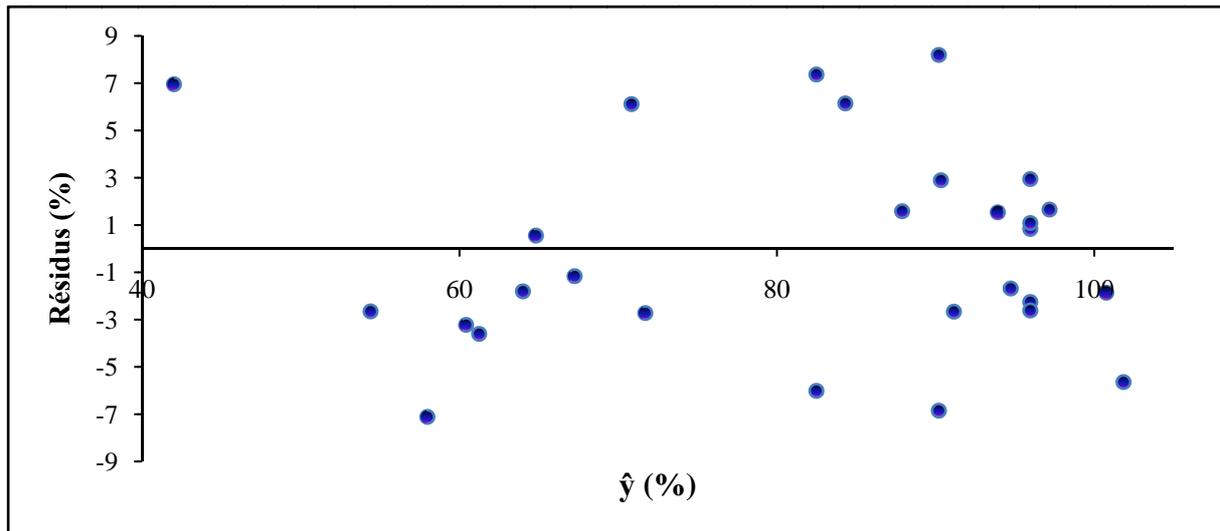


Figure IV.1: Diagramme des résidus.

La figure IV.1 traduit l'absence d'informations dans les résidus par conséquent toute l'information est traduite par le modèle obtenu.

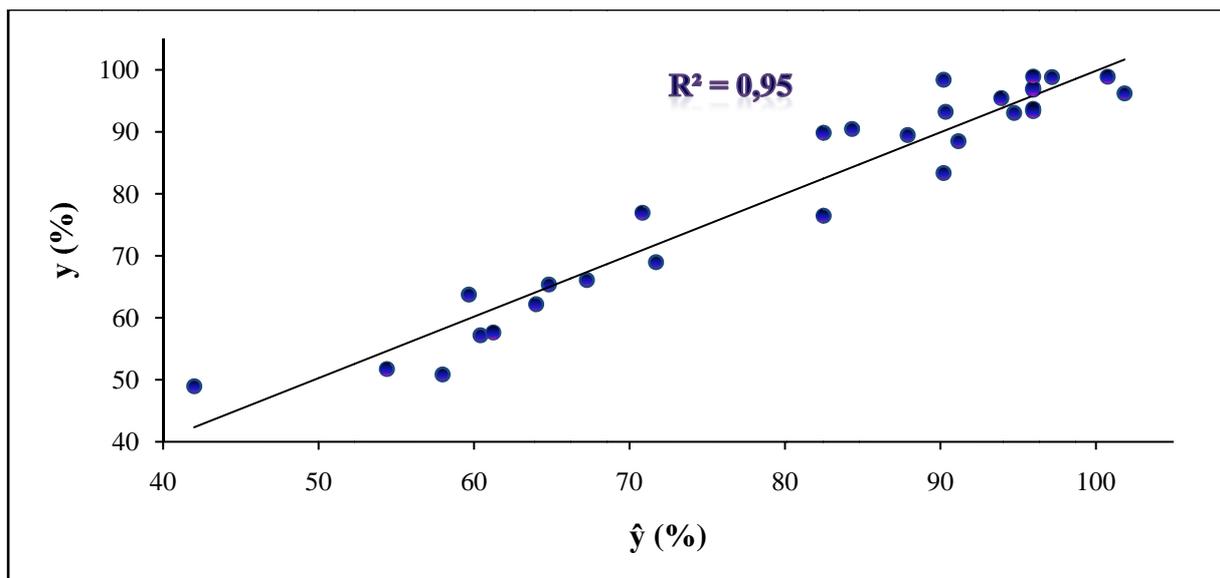


Figure IV.2: Comparaison entre les valeurs des réponses prédites par le modèle et celles données par l'expérience.

IV.1.2 Optimisation

A partir du modèle précédemment établi (modèle de 2nd degré), la recherche des paramètres optimaux peut se faire:

- par la résolution du système aux dérivées partielles ;
- par le tracé des courbes iso-réponses et surfaces de réponses.

IV.1.2.1 Résolution du système aux dérivées partielles

A partir de l'équation du modèle de 2nd degré ci-dessous:

$$\hat{y} = 95.96 - 14.76x_2 - 3.01x_4 - 1.79x_1x_2 + 3.42x_3x_4 - 1.44x_1^2 - 6.01x_2^2 - 3.37x_3^2 - 7.57x_4^2.$$

Nous pouvons calculer les valeurs optimales des paramètres opératoires conduisant au rendement maximal de la dégradation du colorant. Il suffit pour cela de résoudre le système d'équations obtenues en dérivant la réponse prédite par rapport à chacune des *variables* x_1 , x_2 , x_3 et x_4 .

$$\begin{cases} \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = 0 \Leftrightarrow -1.79x_2 - 2.88x_1 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = 0 \Leftrightarrow -14.76 - 12.02x_2 - 1.79x_1 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_3} = 0 \Leftrightarrow 3.42x_4 - 6.74x_3 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_4} = 0 \Leftrightarrow -3.01 + 3.42x_3 - 15.14x_4 = 0 \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équations conduit à:

$$\begin{cases} x_1 = 0.84 \\ x_2 = -1.35 \\ x_3 = -0.11 \\ x_4 = -0.22 \end{cases}$$

Toutes ces valeurs appartiennent au domaine d'étude, leurs correspondantes en variables réelles sont:

$$\begin{cases} Q_v = 288.41 \text{ mL. min}^{-1} \\ [JB28]_0 = 12.31 \text{ mg. L}^{-1} \\ \text{pH} = 6.3 \\ [\text{H}_2\text{O}_2] = 178 \text{ mg. L}^{-1} \end{cases}$$

IV.1.2.2 Surfaces de réponse et courbes iso-réponses

Les graphes des surfaces de réponses fournissent une méthode pour prévoir l'efficacité du traitement photocatalytique pour différentes valeurs des variables étudiées et les courbes iso-réponse aident à l'identification du type d'interaction entre ces variables. On rappelle que chaque courbe iso-réponse représente un nombre infini de combinaisons des deux variables dont on veut examiner l'effet en maintenant les deux autres à leurs valeurs optimales ou à des valeurs désirées.

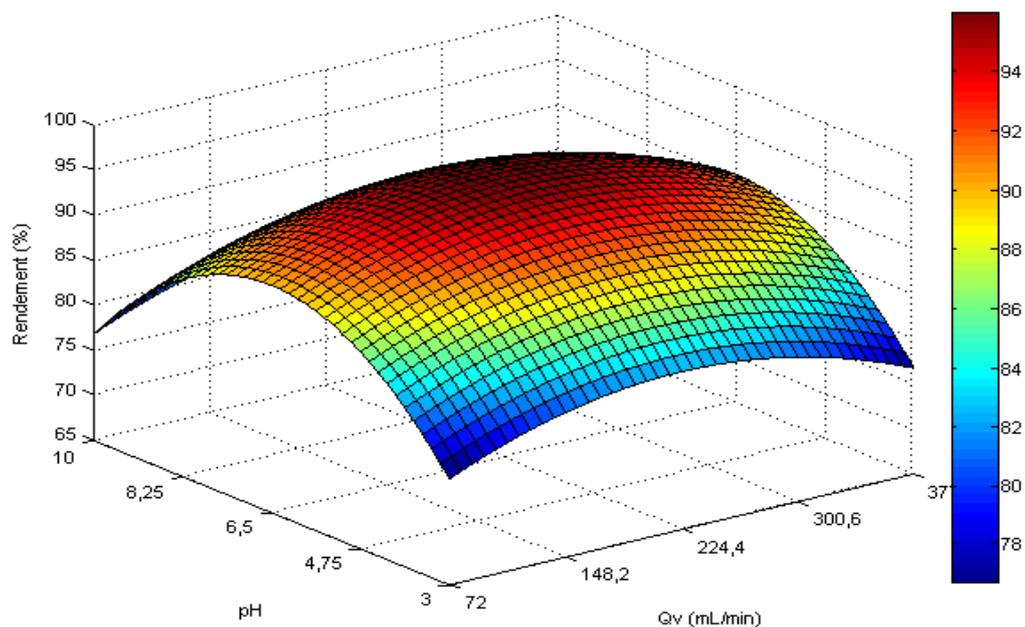


Figure IV.3: Surface de réponse dans le plan pH-débit pour le rendement de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $[\text{JB28}]_0 = 27.5$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200$ mg/L.

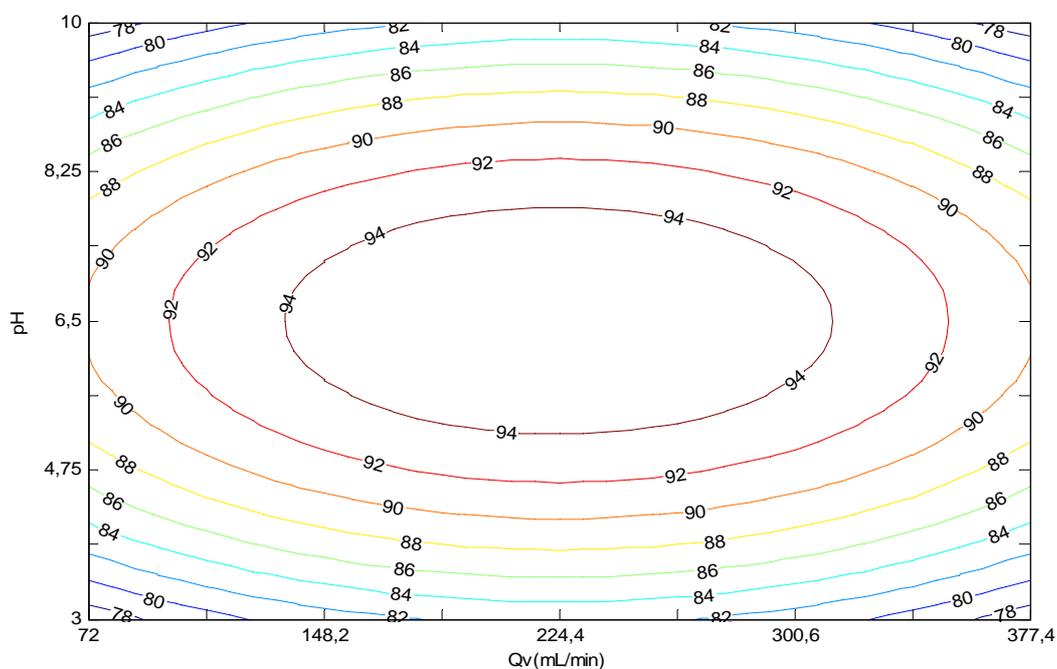


Figure IV.4: Courbes iso-réponses dans le plan pH-débit pour le taux de dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $[\text{JB28}]_0 = 27.5$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200$ mg/L.

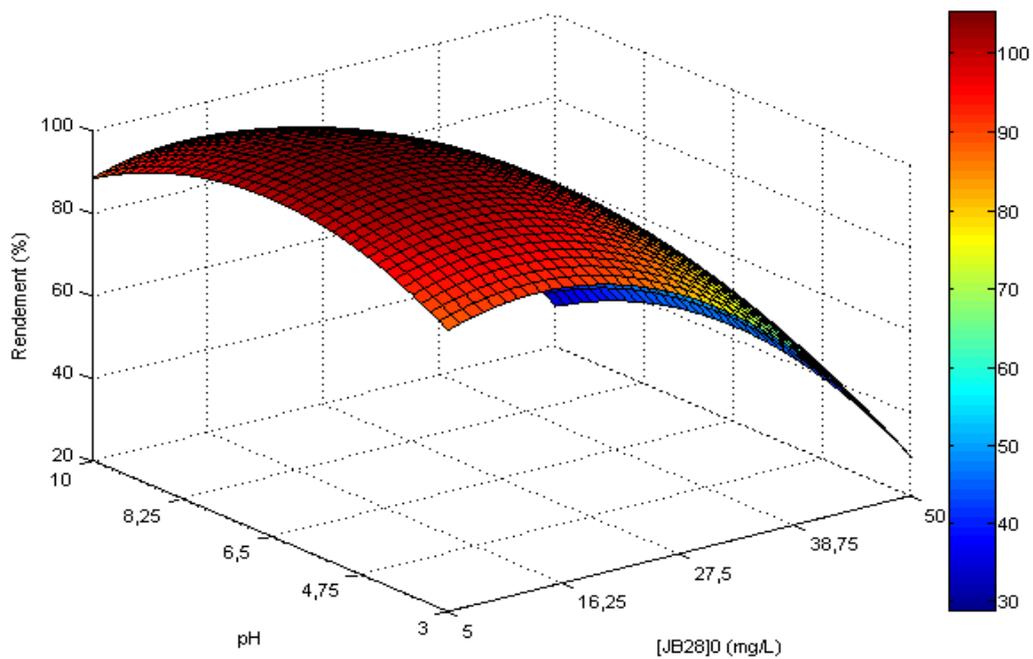


Figure IV.5: Surface de réponse dans le plan pH-concentration initiale en colorant pour le taux de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $Q_v = 224.4$ mL/min et $[H_2O_2] = 200$ mg/L .

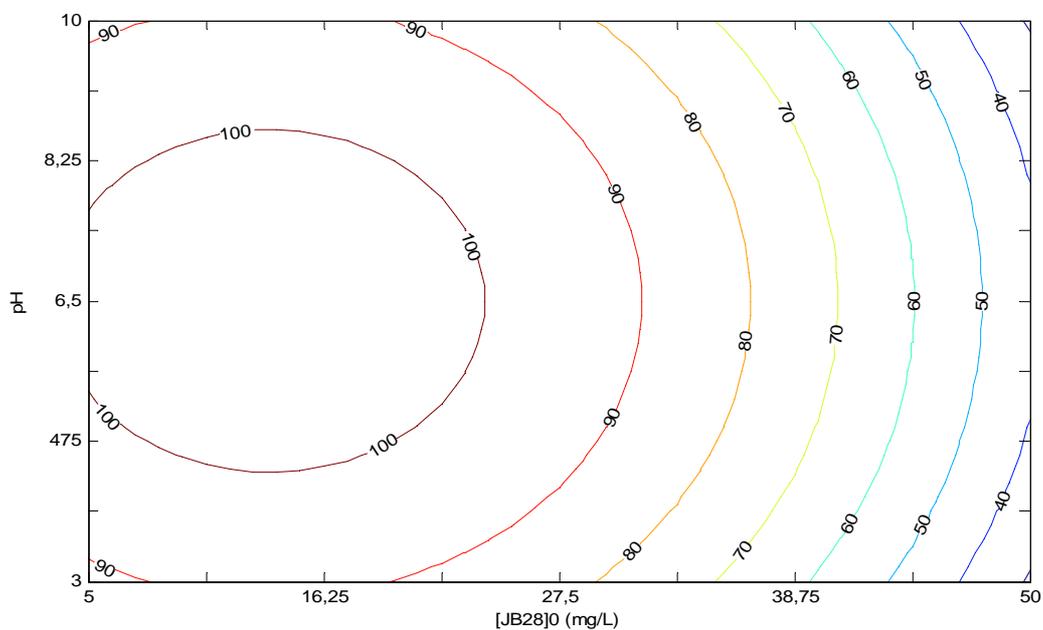
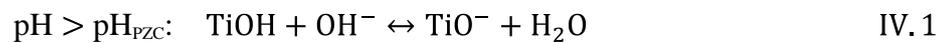


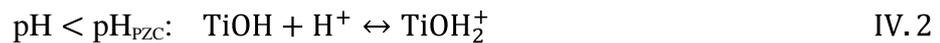
Figure IV.6: Courbes iso-réponses dans le plan pH-concentration pour le taux de dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $Q_v = 224.4$ mL/min et $[H_2O_2] = 200$ mg/L.

Les figures IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6 montrent bien la présence d'un maximum pour une valeur $\text{pH} = 6.3$. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'il y a une meilleure adsorption du colorant cationique sur le photocatalyseur. Dans une étude réalisée par Chun et al. [57, 58] qui ont utilisé du TiO_2 supporté sur des fibres cellulosiques SiO_2 , il a été rapporté que le pH_{PZC} de la surface du catalyseur est de l'ordre de 3. Les mêmes observations ont été communiquées par Aguedach et al. [59]. Les auteurs attribuent la faible valeur du pH_{PZC} à la présence du SiO_2 qui possède un pH_{PZC} de l'ordre de 2.5.

Ainsi, pour des pH supérieurs à 3, la surface du catalyseur est chargée négativement (Eq. IV.1) :



et pour des pH inférieurs à 3, la surface est chargée positivement (Eq. IV.2):



En augmentant donc le pH , la surface du catalyseur devient négative, ce qui augmente l'effet attractif entre le catalyseur et le groupement ammonium positif (NH_4^+) du colorant cationique.

Les mêmes résultats ont été observés par Chun et al. [57], lors de la photodégradation du colorant cationique bleu X-GRL. Ils ont obtenu la meilleure dégradation du colorant avec un pH de 7.

L'augmentation du pH au-delà de 6.3 défavorise la dégradation du colorant JB28.

Aguedach al. [60], ont observé les mêmes résultats pour la photodégradation de deux colorants azoïques (RB5 et RY145). Ils ont expliqué que cette diminution est due à la dissolution de la matière cellulosique en milieu fortement basique ce qui engendre une détérioration du support de TiO_2 provoquant des pertes en catalyseur.

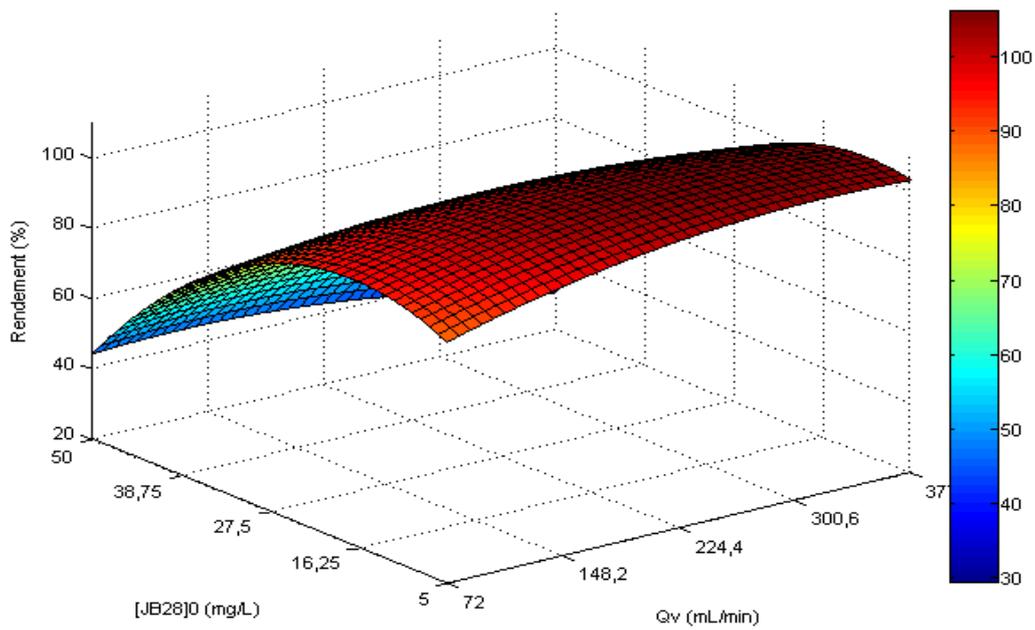


Figure IV.7: Surface de réponse dans le plan débit-concentration initiale en colorant pour le taux de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $\text{pH} = 6.5$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 200\text{mg/L}$.

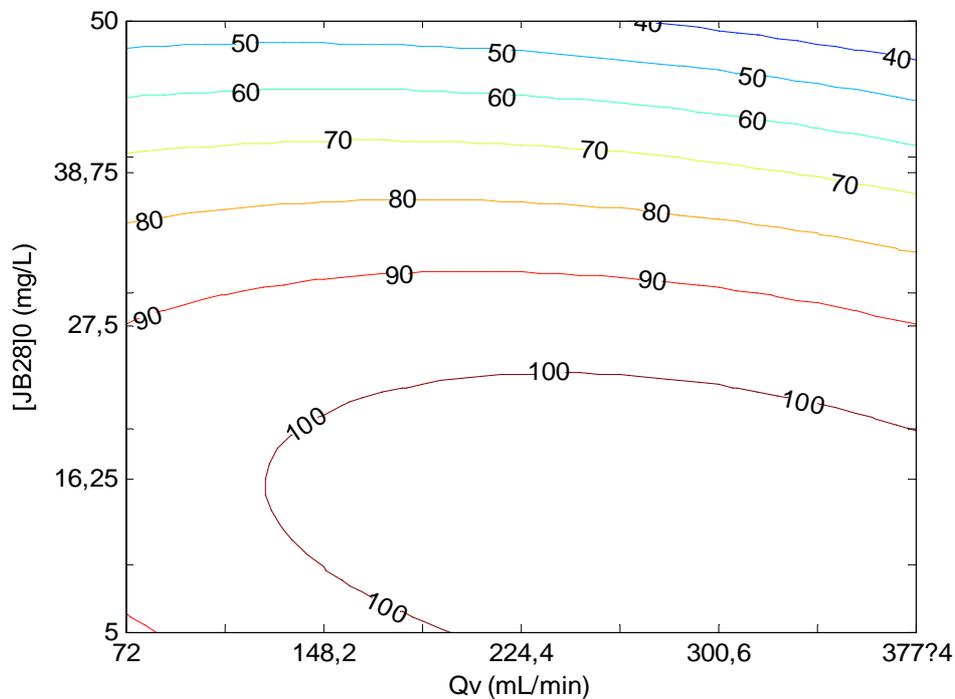


Figure IV.8: Courbes iso-réponses dans le plan débit-concentration initiale pour le taux de dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre: $\text{pH} = 6.5$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 200\text{ mg/L}$.

La concentration initiale en colorant dans une réaction photocatalytique est également un facteur qui doit être pris en compte. D'après les figures IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8, le taux de dégradation du colorant diminue lorsque la concentration en colorant augmente au-delà de la valeur optimale (12.31 mg/L), et la diminution du rendement de dégradation est d'autant plus grande que la concentration est élevée. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que pour des concentrations initiales élevées, les molécules de colorant peuvent former plusieurs couches successives autour de la surface du photocatalyseur, ce qui rend l'accessibilité des photons au catalyseur plus difficile. Comme les photons atteignent difficilement la surface du photocatalyseur, la formation en surface des radicaux hydroxyles HO^\bullet , principaux oxydants entrant dans la réaction de dégradation diminue. Par conséquent, le taux de dégradation du colorant diminue. Une autre cause possible concernant la diminution du taux de dégradation du colorant présent en forte concentration dans la solution est attribuée à la compétition pouvant exister entre les molécules du colorant et les intermédiaires formés en nombre important suite à la dégradation du polluant pour l'occupation des sites actifs du photocatalyseur [61].

La même tendance a été rapportée dans la littérature Mijin et al. [62] pour le même colorant (JB 28), mais en ayant utilisé du TiO_2 en suspension. Une diminution du taux de dégradation avec l'augmentation de la concentration initiale en JB 28 est observée comme le montre la figure IV.9:

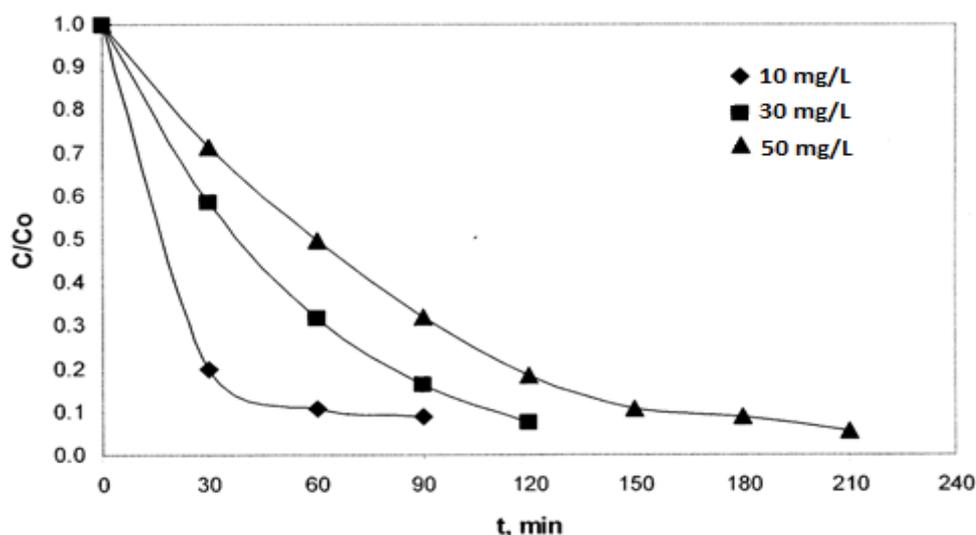


Figure IV.9: Variation de fraction restante du colorant JB 28 pour différentes concentrations initiales [62].

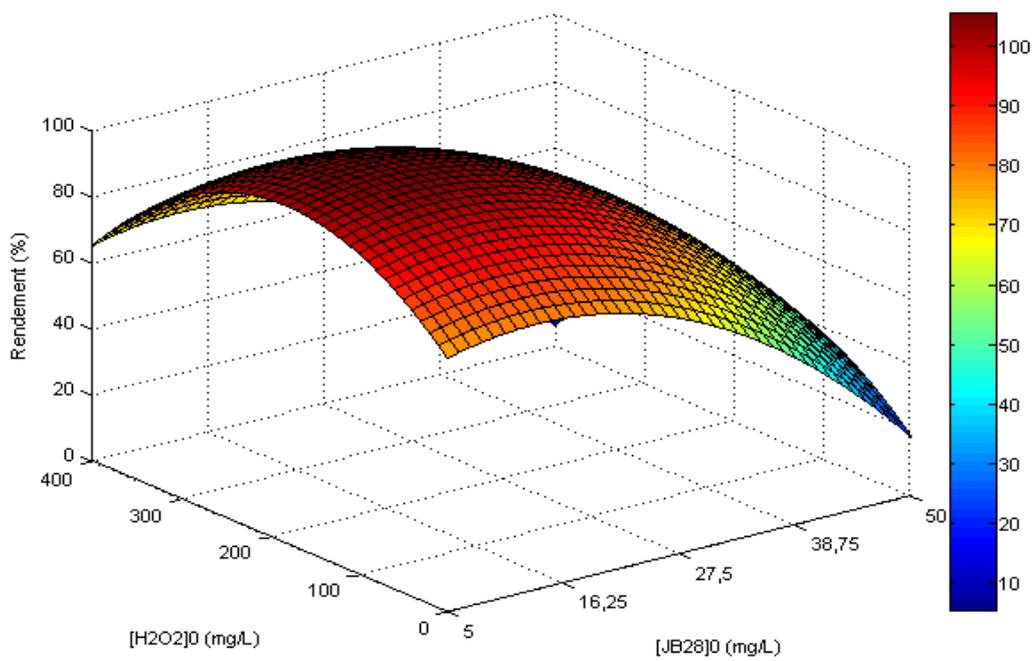


Figure IV.10: Surface de réponse dans le plan $[H_2O_2]$ -concentration initiale en colorant pour le taux de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $Q_v = 224.4$ mL/min et $pH = 6.5$.

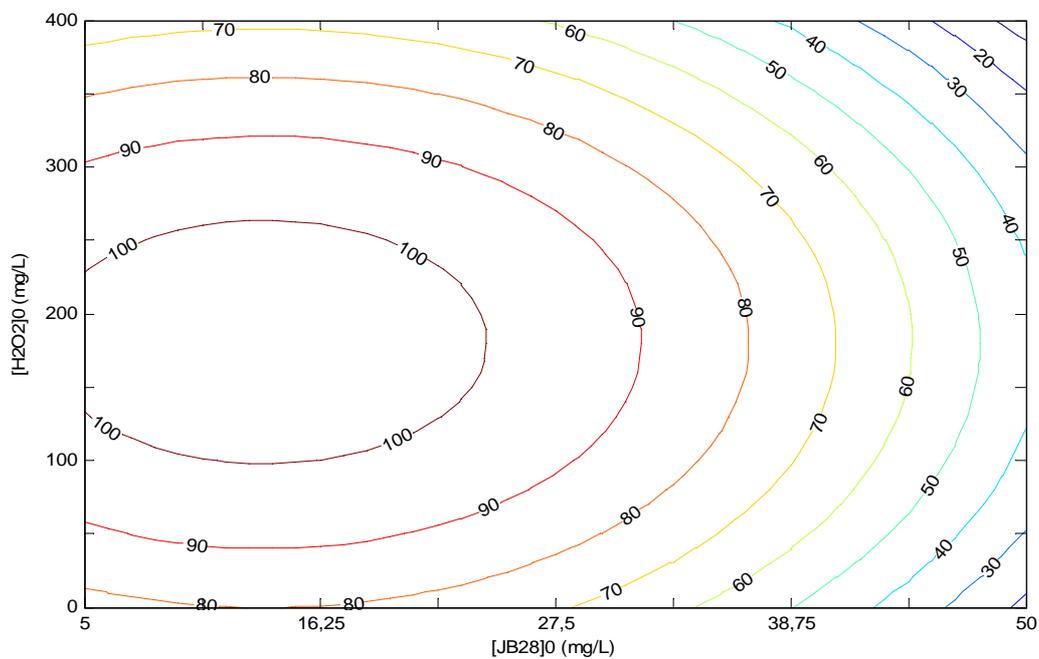


Figure IV.11: Courbes iso-réponses dans le plan $[H_2O_2]$ -concentration initiale pour le taux de dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre: $Q_v = 224.4$ mL/min et $pH = 6.5$.

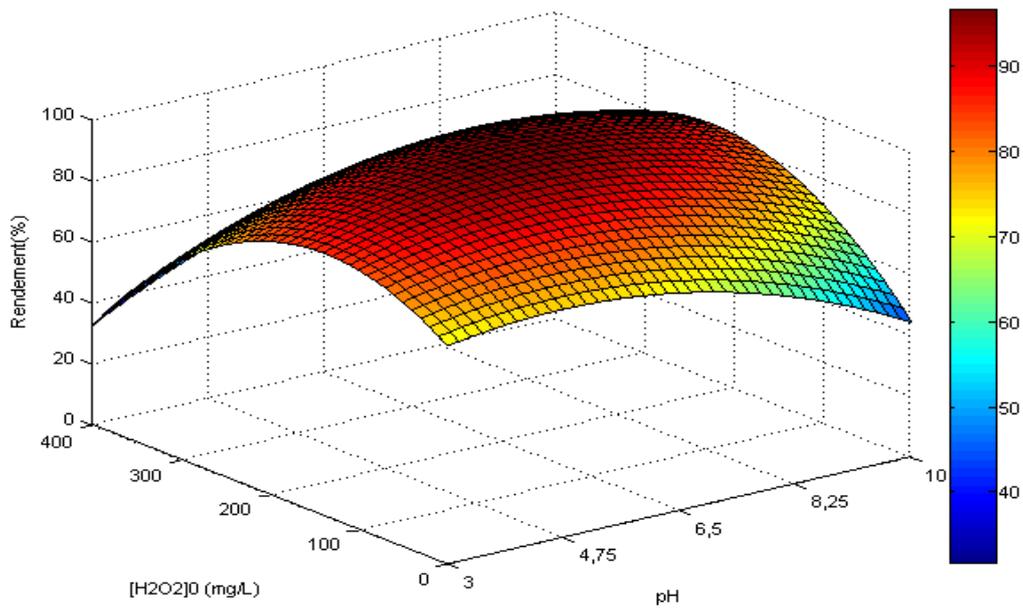


Figure IV.12: Surface de réponse dans le plan pH- $[H_2O_2]$ pour le taux de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre : $[JB28]_0 = 27.5$ mg/L et $Q_v = 224.4$ mL/min.

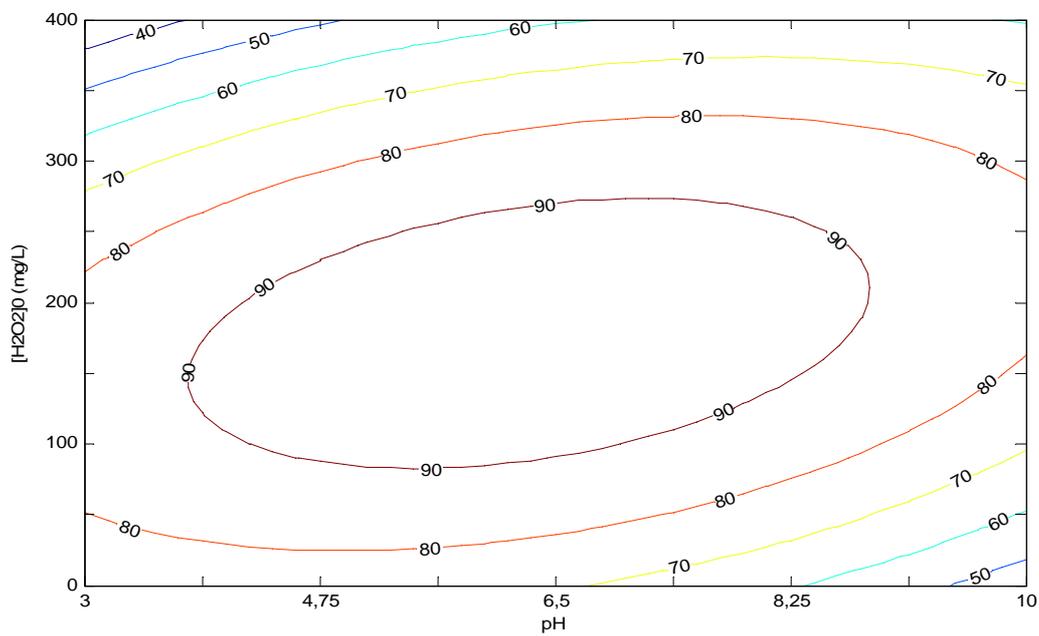


Figure IV.13: Courbes iso-réponses dans le plan pH- $[H_2O_2]$ pour le taux de dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre: $[JB28]_0 = 27.5$ et $Q_v = 224.4$ mL/min.

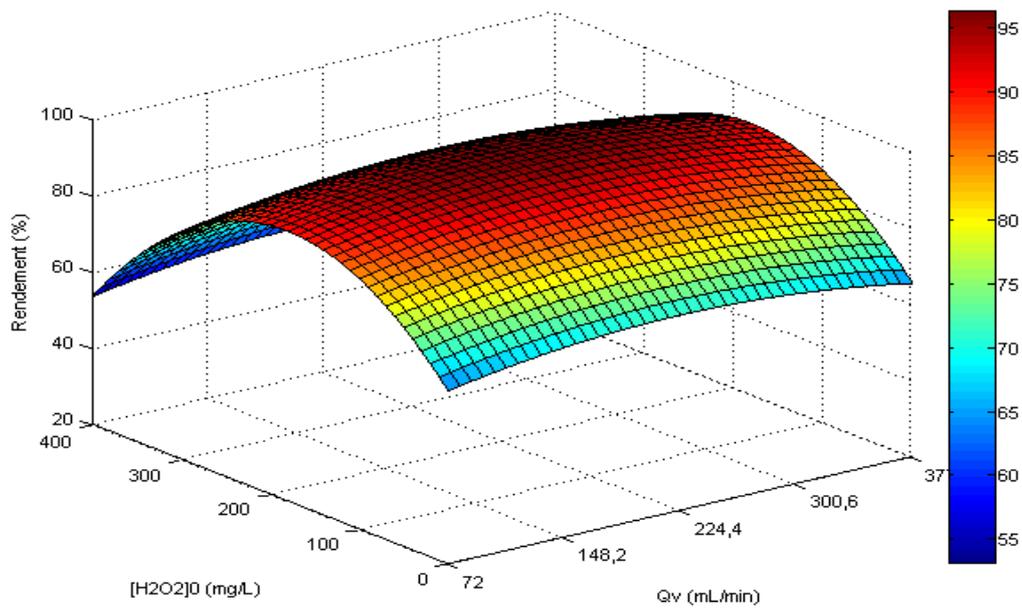


Figure IV.14: Surface de réponse dans le plan débit- $[H_2O_2]$ pour le taux de dégradation avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre $pH = 6.5$ et $[JB28]_0 = 27.5$ mg/L .

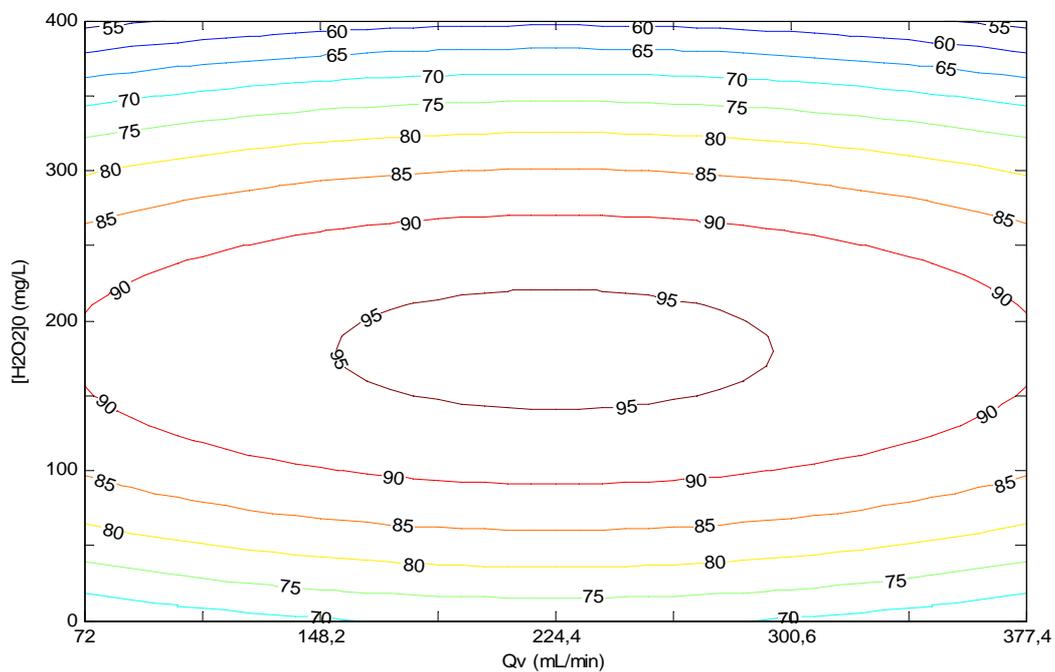


Figure IV.15: Courbes iso-réponses dans le plan débit- $[H_2O_2]$ pour le taux dégradation du colorant avec les deux autres paramètres maintenus à leurs valeurs au centre $pH = 6.5$ et $[JB28]_0 = 27.5$ mg/L.

L'addition de H_2O_2 a été jugée bénéfique sur la dégradation de notre colorant jusqu'à une concentration de l'ordre de 178 mg/L comme le montrent les figures IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13. IV.14 et VI.15. Au-delà cette valeur, l'ajout de H_2O_2 a un effet négatif sur la dégradation du JB28. Adan et al. [63] ont suivi l'influence de H_2O_2 sur la dégradation de l'acide salicylique sur le même dépôt TiO_2/SiO_2 utilisé dans cette étude. D'après la figure IV.14, ils ont déduit que l'ajout de H_2O_2 n'a pas un effet très significatif sur le taux de minéralisation du polluant.

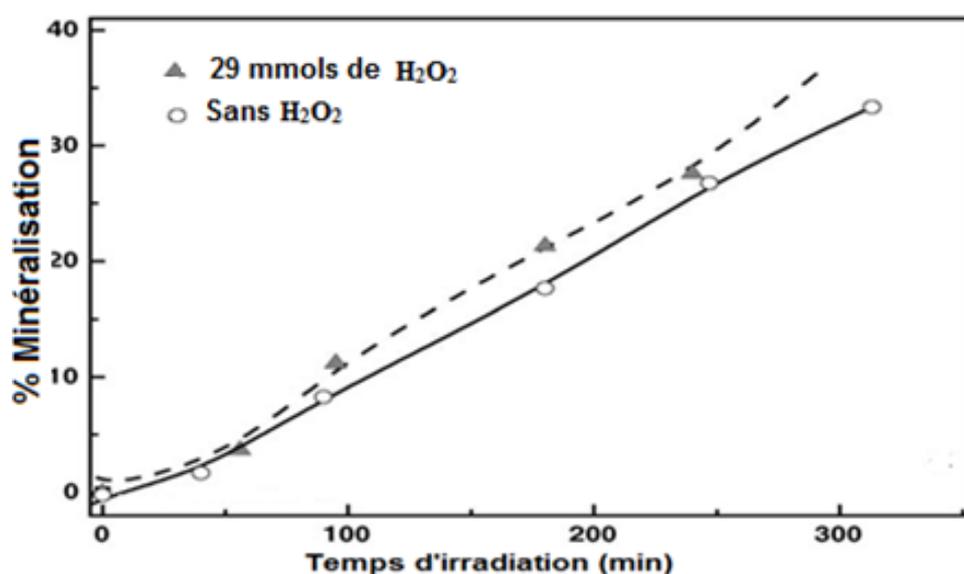


Figure IV.16: Minéralisation de l'acide salicylique avec ou sans ajout de H_2O_2 [63].

Dans la gamme de débits choisie, ce paramètre n'a pas un effet significatif sur le taux de dégradation du JB28. Cette gamme de débits favorise l'augmentation du temps de contact colorant-catalyseur conduisant ainsi à un bon taux de dégradation.

IV.2 Validation du modèle par l'expérience

Afin de valider notre modèle, nous avons réalisé une expérience de photodégradation du colorant JB 28 et cela en fixant les paramètres opératoires à leurs valeurs optimales calculée à partir du modèle à savoir: $Q_v = 288.41 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $[JB28]_0 = 12.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.3$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 178 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour ces conditions, le taux de dégradation \hat{y} prédit par le modèle obtenu est de l'ordre de 100 %.

L'expérience quant à elle a permis d'obtenir un taux de dégradation 99.5 %.

L'écart entre les deux rendements étant faible, le modèle obtenu est donc très satisfaisant pour rendre compte du processus de dégradation de notre colorant dans le domaine d'étude envisagé.

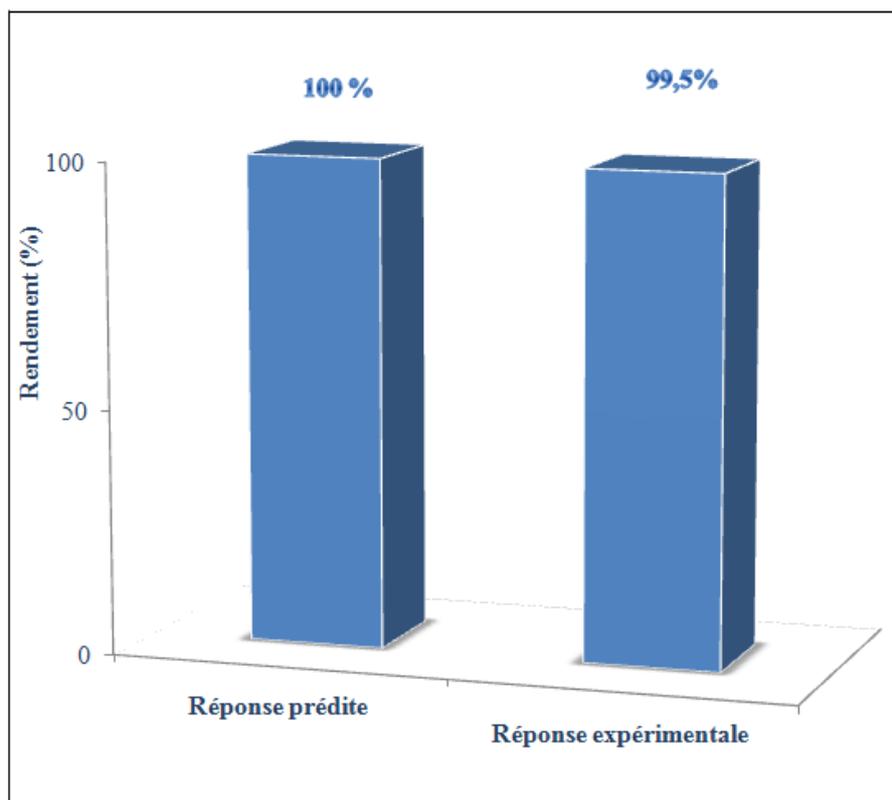


Figure IV.17: Rendements de la photodégradation prédit et expérimental.

Conclusion générale

Ce travail portant sur la photodégradation du colorant jaune basique 28 en solution aqueuse sur du dioxyde de titane immobilisé sur des fibres cellulosiques non tissées, a été réalisé au laboratoire de Génie de l'Environnement du département de génie des procédés. Il avait pour objectifs :

- de mettre en évidence l'effet du débit de la solution traitée, de la concentration initiale en colorant, du pH et de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur le rendement de la photodégradation du jaune basique 28 ;
- de déterminer les valeurs optimales des paramètres opératoires conduisant au meilleur taux d'élimination du jaune basique 28

Afin de mener à bien cette étude, dans les délais qui nous ont été impartis et compte tenu de la durée des expériences (8 heures), l'utilisation des méthodes d'expérimentation conventionnelles qui reposent sur la réalisation des essais de manière séquentielle, c'est à dire en faisant varier les paramètres opératoires l'un après l'autre nous paraissait impossible. Nous avons donc opté pour une étude faisant appel aux plans d'expériences permettant d'atteindre nos objectifs de manière efficace et en un minimum d'expériences et donc de temps. Ces méthodes présentent un autre avantage sur les méthodes traditionnelles et qui consiste à mettre en évidence les interactions, si elles existent, entre les différents paramètres opératoires.

La méthodologie expérimentale nous a permis de concevoir un modèle simple et fiable permettant de prédire le rendement de dégradation du jaune basique 28 pour conditions opératoires données. Ce modèle de second degré élaboré par le biais d'un plan composite centré a été utilisé pour le tracé des surfaces de réponse et des iso-réponses à partir desquelles nous avons pu déduire les différentes combinaisons conduisant au rendement de dégradation maximal.

L'exploitation du modèle obtenu a permis de mettre en évidence un rendement de dégradation de l'ordre de 100 % dans les conditions opératoire optimales suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_v = 288.41 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \\ [JB28]_0 = 12.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} = 6.3 \\ [\text{H}_2\text{O}_2] = 178 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \end{array} \right.$$

- ✓ Il a été montré que dans la gamme de débits choisie, ce paramètre n'a pas un effet significatif sur le taux de dégradation du JB28.
- ✓ La concentration initiale en colorant joue un rôle important dans la réaction de photodégradation catalytique. En effet, il a été montré que le taux de dégradation du jaune basique 28 diminue lorsque la concentration en colorant augmente au-delà de la valeur optimale (12.31 mg/L), et la diminution du rendement de dégradation est d'autant plus grande que la concentration est élevée.
- ✓ Les courbes de surfaces de réponse et les iso-réponses ont montré la présence d'un maximum pour une valeur $\text{pH} = 6.3$. Ce résultat a été attribué à une meilleure adsorption du colorant cationique sur le photocatalyseur pour des pH supérieurs au pH_{PZC} du TiO_2 .
- ✓ L'addition de H_2O_2 a été jugée bénéfique sur la dégradation du jaune basique 28 jusqu'à une concentration de l'ordre de 178 mg/L. Au-delà cette valeur, l'ajout de H_2O_2 a un effet négatif sur la dégradation du JB28.

Malgré la validation du modèle par les différents tests statistiques, nous avons tenu à le valider par l'expérience en réalisant un essai avec une combinaison donnant un taux de dégradation théorique de 100 %. Les paramètres ont donc été fixés à :

$$Q_v = 288,41 \text{ mL/min} ; [JB28]_0 = 12,31 \text{ mg/L} ; \text{pH} = 6.3 \text{ et } [\text{H}_2\text{O}_2] = 178 \text{ mg/L}.$$

Le taux de dégradation du jaune basique de 99,5 % a été obtenu ce qui confirme bien que le modèle mis au point est fiable.

Perspectives

Ce travail pourrait se poursuivre dans plusieurs directions:

- Comparaison entre ce photocatalyseur commerciale et un dépôt préparé vis-à-vis de l'efficacité de dégradation de molécules organiques en phase aqueuse;
- conception d'un photoréacteur ayant comme source lumineuse la lumière solaire;
- l'étude de la dégradation de polluants issus des effluents industrielle;
- étude des couplages photocatalyse et autres procédés tel que le traitement pour la dégradation de ces polluant;
- mettre en évidence les intermédiaires de la photodégradation afin d'évaluer leur toxicité et leur biodégradabilité.

Bibliographie

[1] J. G. Biomorgi Muzattiz.

« Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés ». Thèse de doctorat, Toulouse (2010).

[2] J. C. Simon, B. Dauby, S. Nonet.

« Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) ». Revue Scientifique des ISILF n°22 (2008).

[3] M. Faure.

« Purification de l'air ambiant par l'action bactéricide de la photocatalyse. ». Thèse de doctorat, Nancy (2010).

[4] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta.

« Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery ». Catalysis Today 53 (1999) 51–59.

[5] J. G. Biomorgi Muzattiz.

« Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydations Avancés ». Thèse de doctorat, Toulouse (2010).

[6] S. Chergui – Bouafia, R. Alloune.

« Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications ». Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007) 163 – 170.

[7] N. Barka.

« L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté ». Thèse de doctorat, Agadir (Maroc) (2008).

[8] Y. Paz.

« Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview ». *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 448–460.

[9] G. P. Atheba.

« Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : Conception et réalisation du procédé ». Thèse de doctorat, Metz (2009).

[10] M. Haddou.

« Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse ». Thèse de doctorat, Toulouse (2010).

[11] E. F. Mohamed.

«Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxydation». Thèse de doctorat, Toulouse (2011).

[12] M. Grandcolas.

« Etude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques ». Thèse de doctorat, Strasbourg (2009).

[13] S. Mozia.

« Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review». *Separation and Purification Technology* 73 (2010) 71–91.

[14] R. Huchon.

« Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (Médias). Application à la conception d'un photoréacteur pilote ». Thèse de doctorat, Lyon (2006).

[15] R. Zouaghi.

« Etude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phénylurées (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons ». Thèse de doctorat, Constantine (2006).

[16] M. Gohin.

« Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications vitrages en intérieur ». Thèse de doctorat, (2009).

[17] C. Sarantopoulos.

« Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support microfibreux ». Thèse de doctorat, Toulouse (2007).

[18] G. Cao, C. J. Brinker.

«Annual review of nano research, Vol 2». World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd (2008).
Page 6.

[19] R. Djouder.

«Etude de la photodegradation de polluants organiques dans un réacteur catalytique». Mémoire de magister, Alger (2006).

[20] H. Belhadj.

« Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse ». Mémoire de magister, Constantine (2011).

[21] M. N. Chong, B. Jin, C. W.K. Chow, C. Saint.

«Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review». Water research 44 (2010) 2997-3027.

[22] A. Aloui.

« Etude de la photodécomposition de colorants industriels par le TiO₂ en solution aqueuse ». Mémoire de magister, Constantine (2010).

[23] A. Fernhndez, G. Lassaletta, V.M. Jimknez, A. Justo, A.R. GonzSlez-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou.

« Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification». Applied Catalysis B: Environmental 7 (1995) 49-63.

- [24] Y. Chen, D. D. Dionysiou.
«A comparative study on physicochemical properties and photocatalytic behavior of macroporous TiO₂-P25 composite films and macroporous TiO₂ films coated on stainless steel substrate». *Applied Catalysis A: General* 317 (2007) 129-137.
- [25] M. Janus, E. Kusiak, E. Choina, J. Ziebro, A. W. Morawski.
«Enhanced adsorption of two azo dyes produced by carbon modification of TiO₂». *Desalination* 249 (2009) 359–363.
- [26] X. Zhao, L. Lv, Bingcai Pan, W. Zhang, S. Zhang, Q. Zhang.
«Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review». *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 381–394.
- [27] H. Park et W. Choi.
«Photocatalytic Reactivities of Nafion-Coated TiO₂ for the Degradation of Charged Organic Compounds under UV or Visible Light». *J. Phys. Chem. B* (2005) 11667-11674.
- [28] C. Sriwong, S. Wongnawa, O. Patarapaiboolchai.
«Rubber sheet strewn with TiO₂ particles: Photocatalytic activity and recyclability». *Journal of Environmental Sciences* 24(3) (2012) 464-472.
- [29] B. Mounir, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Yaacoubi, A. Benhammou.
«Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis ». *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 513–520.
- [30] A. Danion, Jean Disdier, C. Guillard, N. Jaffrezic-Renault.
«Malic acid photocatalytic degradation using a TiO₂-coated optical fiber reactor». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 190 (2007) 135–140.
- [31] J.M. Herrmann.
«Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions». *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461- 468.
- [32] M.A. Barakat.
«Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension». *Journal of Hydro-environment Research* 5 (2011) 137-142.

- [33] Y. Li, S. Sun, M. Ma, Y. Ouyang, W. Yan.
« Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO₂-coated activated carbon catalyst: Effects of initial RhB content, light intensity and TiO₂ content in the catalyst». *Chemical Engineering Journal* 142 (2008) 147-155.
- [34] A.R. Khataee, M. Fathinia, S. Aber.
«Kinetic study of photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 3 solution on immobilized titanium dioxide nanoparticles». *Chemical engineering research and design* 89 (2011) 2110-2116.
- [35] C-Y. Chen.
«Photocatalytic Degradation of Azo Dye Reactive Orange 16 by TiO₂». *Water Air Soil Pollut* (2009) 202: 335-342.
- [36] B. Gozmen, M. Turabikb, A. Hesenov.
«Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system». *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1487-1495.
- [37] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, A. Albourine, Y. Ait-Ichou.
« Dégradation photocatalytique de deux colorants séparés et en mélange binaire par TiO₂-supporté ». *Science et technologie A N°27 Volume-B, Juin.* (2008) 09-16.
- [38] R-S. Juang, S-H. Linc, P-Y. Hsueh.
«Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO₂ suspensions». *Journal of Hazardous Materials* 182 (2010) 820–826.
- [39] N. Barka, S. Qourzal, A. Nounah, Y. Ait-Ichou.
«Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated non-woven paper». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 195 (2008) 346-351.
- [40] M. N. Chong, B. Jin, C. W.K. Chow, C. Saint.
«Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review». *Water research* 44 (2010) 2997-3027.

- [41] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak.
«Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends». *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59.
- [42] C-C Wang, C-K Lee, M-D Lyu, L-C Juang.
«Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters». *Dyes and Pigments* 76 (2008) 817-824.
- [43] C. M. Ling, A. R. Mohamed, S. Bhatia.
«Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream», *Chemosphere* 57 (2004) 547 - 554.
- [44] S. Merabet, A. Bouzazab, D. Wolbert.
«Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ Process-Influence of some operating parameters». *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 1244-1249.
- [45] N. Hadj Salah, M. Bouhelassa, B. David.
«Photocatalytic Decoloration of Cibacron Green RG12, on TiO₂ Fixed on Mineral Supports by the PMTP Method». *Physics Procedia* 21 (2011) 115-121.
- [46] S. Mozia, M. Tomaszewska, A. W. Morawski.
«Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO₂ bed». *Dyes and Pigments* 75 (2007) 443-448.
- [47] M.A. Rauf, S. Salman Ashraf.
«Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution». *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 10-18.
- [48] M. Muruganandham, M. Swaminathan.
«TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters». *Journal of Hazardous Materials* B135 (2006) 78-86.

- [49] M.M. Haque, M. Muneer.
«TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a textile dye derivative, bromothymol blue, in aqueous suspensions». *Dyes and Pigments* 75 (2007) 443-448.
- [50] A. Pal Toor, A. Verma, C.K. Jotshi, P.K. Bajpai, V. Singh.
«Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor». *Dyes and Pigments* 68 (2006) 53-60.
- [51] S. Merabet.
« Traitement par voie photocatalytique des effluents aqueux issus de l'industrie agroalimentaire (Avicole) ». Thèse de doctorat, Bejaia (2008).
- [52] C. Ferrebœuf.
« Qualité en conception: Méthodologie et mise en œuvre ». *Techniques de l'ingénieur BM* 5010.
- [53] J. Goupy et Lee Greighton.
« Introduction aux plans d'expériences ». 3^{ème} édition, Dunnod (2006).
- [54] J. Goupy.
« Modélisation par les plans d'expériences ». *Techniques de l'ingénieur R* 275.
- [55] I. Yahiaoui.
« Modélisation Etude cinétique et modélisation du procédé cémentation de l'argent (Ag⁺) dans un réacteur à lit fixe. Mémoire de magister, Bejaia (2007).
- [56] W. Tinson.
« Plans d'expériences: Constructions et analyses statistiques ». *Collection Mathématiques et applications* 67, édition Springer (2010).
- [57] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao.
«Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ photocatalyst». *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2001) 95-105.
- [58] C. Hua, Y. Tang, J.C. Yu, P.K. Wong.
«Photocatalytic degradation of cationic blue X-GRL adsorbed on TiO₂/SiO₂ photocatalyst». *Applied Catalysis B: Environmental* 40 (2003) 131-140.

[59] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E. Lhadi.

«Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder». *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 250–256.

[60] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E. Lhadi.

«Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide» *applied catalysis B* 57 (2005) 55 - 62.

[61] L. Yahia-Cherif.

«Conception d'un réacteur photocatalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse». *Mémoire de Magister, université de Bejaia* (2010).

[62] D. Mijin, J. Radivojevic, P. Rojancic.

«Photocatalytic of textile dye CI basic yellow 28 in water by UV-A/TiO₂ ». *CI&CEQ* 13 (1) (2007) 33-37.

[63] C. Ada, J.M. Coronado, R. Bellod, J. Soria, H. Yamaoka.

«Photochemical and photocatalytic degradation of salicylic acid with hydrogen peroxide over TiO₂/SiO₂ fibres». *Applied Catalysis A: General* 303 (2006) 199-206.

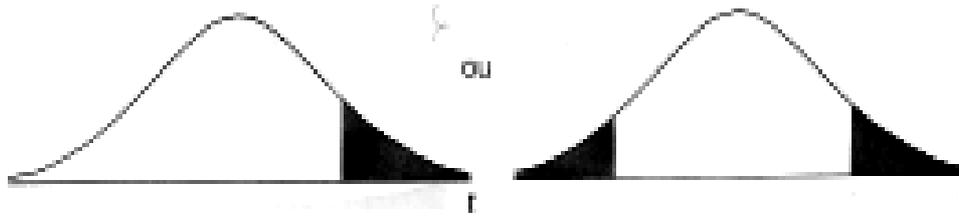


Table de Student

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

Table de Fischer
Valeurs des 95^{èmes} centiles (niveaux 0,05)

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

V_1 degrés de liberté au numérateur

V_2 degrés de liberté au dénominateur

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

Résumé

Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux par l'un des procédés d'oxydation avancée, à savoir la photocatalyse hétérogène à base de dioxyde de titane. Il a pour objectifs de modéliser et d'optimiser par la méthodologie des plans d'expériences le rendement de dégradation photocatalytique d'un colorant (jaune basique 28) en présence de dioxyde de titane supporté sur des fibres non tissées.

Pour cela, on a opté pour les plans factoriels complets pour l'élaboration du modèle de 1^{er} degré et pour les plans composites centrés afin d'élaborer le modèle de 2nd degré. Les paramètres opératoires ayant été choisis comme étant les facteurs des deux modèles sont: Le débit de recirculation de la solution à traiter; la concentration initiale en colorant; le pH et la concentration en peroxyde d'hydrogène. Le modèle de second degré décrit parfaitement le processus et il nous a permis de mettre en évidence un rendement de dégradation de l'ordre de 100 % dans les conditions opératoires suivantes:

- $Q_v = 288.41 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;
- $[JB28]_0 = 12.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- $\text{pH} = 6.3$;
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 178 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.