

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Djilali BOUNAAMA de Khemis Miliana



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Technologie

Mémoire En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Etude comparative sur la modélisation de la photodégradation
d'un colorant par les méthodes des plans d'expériences et réseaux
neurones artificiels**

Présenté par

BERKOUK AMINA

Encadré par :

Mr N. BOUDECHICHE

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Nous remercions Dieu de nous avoir donné la vie, la santé et d'avoir fait de nous ce que nous sommes aujourd'hui. C'est grâce à lui que ce travail a vu le jour.

Je remercie les membres du jury de m'avoir fait l'honneur de juger ce mémoire.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs du département de génie des procédés de l'université Djillali Bounaama, Khemis Miliana.

DEDICACE

الى

نور عيني

الذي غاب عنها

والى نور عيني التي تحيا بها

الى اخوتي سند الحياة

والى الزملاء

الملخص:

تنطوي هذه المذكرة على دراسة التحفيز الضوئي الغير متجانس وكذا العوامل الرئيسية المؤثرة عليه و لتقييم فعاليتها ، وهي: المحفز، تركيز الملوثات ، والوقت اللازم لها. تم إجراء هذا النهج التجريبي لتقييم عمل المحفز المطبق في التحفيز الضوئي الاصطناعي لملون نسيجي.

بينت النتائج المتحصل عليها ان هذا المحفز جد فعال في التحفيز الضوئي ويمكن القول أن مردودية التحلل شبه تامة في الشروط المثلى، حيث وصلت كمية 0.25 غل⁻¹ منه الى تحليل الأزرق الأساسي تركيزه 10 ج.م. الى 96.36% في الاس الهيدروجيني الطبيعي. تم استخدام تجارب التحفيز الضوئي لصبغة أزرق اساسي 41 في المحاكاة بطرق التصاميم التجريبية والشبكات العصبية الاصطناعية التي تظهر أن كلاهما لديه القدرة للتنبؤ بمعدل التحفيز الضوئي. في الاخير تمت دراسة حركية التحفيز الضوئي الاصطناعي وكذا تثبيط آليته ليتبين أن حركيته تتبع نموذج لانجمير-هينشلوود في تفكيك صبغة الأزرق الاساسي 41 ذات معادلة حركية من الدرجة الاولى وأن جذور الهيدروكسيل هي الجذور الأساسية المسؤولة عن تفاعلات التحفيز الضوئي.

الكلمات المفتاحية: أزرق أساسي 41 ، لانجمير-هينشلوود، طرق تصميم التجارب، المثبطات، الشبكات العصبية الاصطناعية

Résumé :

Ce mémoire a consisté en l'étude des principaux paramètres intervenants dans la photocatalyse hétérogène pour l'évaluation de leur efficacité à savoir : catalyseurs, la concentration en polluant et le temps requis. Cette approche expérimentale a été conduite pour l'étude d'un catalyseur appliqué à la dégradation artificielle d'un effluent textile.

Les résultats obtenus ont montré que le $MgBi_2O_4$ est plus efficace atteignant une dégradation presque totale dans les conditions optimales. Ce semi-conducteur a permis de dégrader à 99.36% le bleu basique 41 de 10 ppm, une dose de 0,25 g L⁻¹ et à pH libre. Les essais expérimentaux de la photodégradation du colorant bleu basique 41 ont été utilisés pour la modélisation par les méthodes des plans d'expérience et réseaux neurones artificiels qui montrent que les deux modèles de modélisation présentent des aptitudes pour prédire le taux de la photocatalyse. L'étude de la cinétique de la photodégradation montre qu'elle fait appel au modèle de Langmuir-Hinshelwood de premier ordre.

En fin de l'étude, l'addition des inhibiteurs à la photocatalyse a permis de savoir les radicaux responsables au mécanisme réactionnel catalytique et les radicaux d'hydroxyles se sont les majeurs. Cette étude a permis d'atteindre un taux de dégradation de 99.36% pour une concentration initiale de 10 ppm ouvrant des perspectives pour des applications sur terrain.

Mots clés: bleu basique 41, Langmuir-Hinshelwood, plans d'expérience, inhibiteurs, réseaux neurones artificiels.

Abstract:

This thesis consisted in investigating the main parameters involved in heterogeneous photocatalysis in order to assess their effectiveness: catalyst, pollutant concentration and time required. This experimental approach was used to study a catalyst applied to the artificial degradation of a textile effluent.

The results obtained showed that MgBi_2O_4 is more efficient, achieving almost total degradation under optimal conditions. This semiconductor enabled 99.36% degradation of 10 ppm basic blue 41, at a dose of 0.25 g L^{-1} and at free pH. Experimental tests on the photodegradation of basic blue dye 41 were used for modelling using experimental design and artificial neural network methods, showing that both modelling models have the ability to predict the rate of photocatalysis. The study of photodegradation kinetics shows that it involves the first-order Langmuir-Hinshelwood model.

At the end of the study, the addition of scavengers to photocatalysis has revealed which radicals are responsible for the catalytic reaction mechanism, with hydroxyl radicals being the most important.

This study achieved a degradation rate of 99.36% for an initial concentration of 10 ppm, opening up prospects for field applications.

Keywords: basic blue 41, Langmuir-Hinshelwood, experimental design, scavengers, artificial neural networks.

Table de matière :

Liste des tableaux

Liste de figure

Nomenclature

Introduction générale	1
Chapitre 1	3
1.introduction	4
2.Principe de la photocatalyse hétérogène	4
2.1. Paramètres influençant la réaction photocatalytique	6
2.1.1. influence de la masse du catalyseur	6
2.1.2. Influence de la longueur d'onde	6
2.1.3. Influence de concentration initiale du réactif	6
2.1.4. Influence de la température	6
2.1.5. Influence du flux de photons	7
2.2. Avantages et inconvénients de la photocatalyse	8
2.2.1. Avantages de la photocatalyse	8
2.2.2. Principaux inconvénients de la photocatalyse	8
2.3. Semi-conducteurs (SC) en tant que photocatalyseurs	8
2.3.1. Définition des semi-conducteurs	8
2.3.2. Les types des semi-conducteurs	9
2.3.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques	9
2.3.2.2. Semi conducteurs extrinsèques	9
2.3.3. Notion sur le gap	10
• Le gap direct	11
• Le gap indirect	11
2.3.4. Les oxydes mixtes	11
2.3.4.1. Définition	11
2.3.4.2. Les types des oxydes mixtes	11
Les pérovskites	11
Les spinelles	11
Les pyrochlores	11
2.3.4.3. Cristallographie du spinelle	11

2.3.4.4. Applications des oxydes de type spinelle AB ₂ O ₄	13
Conclusion	13
Chapitre II : la modélisation	14
1.Introduction	15
2.Plans d'expériences	15
2.1.Qu'est ce qu'un plan d'expérience	15
2.2.Vocabulaire	15
2.2.1.Facteur	15
2.2.2.Domaine du facteur	15
2.2.3.Réponse	15
2.2.4. fonction mathématique	16
2.2.5. Facteur significatif	16
2.2.6.Espace expérimental et domaine d'étude	16
2.2.7.Matrice d'expérience	16
2.2.8. Effet d'un facteur	16
2.2.9. Surfaces de réponse	17
2.3.Modélisation mathématique a priori de la réponse	17
2.4.La démarche méthodologique	18
2.5.Les différents plans d'expériences	18
2.5.1.Plans de mélange	18
2.5.2. Plans de criblage	18
2.5.3.Plans de modélisation	18
2.5.4. Les plans composites centrés	18
2.6.Principaux avantages des plans d'expériences	18
3.Réseaux de neurones artificiels (ANN)	19
3.1.Qu'est ce qu'un réseau neurone	19
3.1.1.Notion de couche	20
• Couche d'entrée	20
• Couche cachées	20
• Couche de sortie	20
3.2.Architecture des réseaux de neurones	21
3.2.1. Les réseaux neurones statiques	21

3.2.2. Les réseaux neurones dynamiques	21
3.3. Apprentissage des réseaux de neurones artificiels	22
➤ Apprentissage supervisé	22
➤ Apprentissage non-supervisé	22
3.4. Algorithme d'apprentissage	22
4. La méthodologie	24
1 ^{er} Etape : Domaine expérimental et domaine d'étude	24
2 ^{eme} Etape : Proposition d'un modèle	24
3 ^{eme} Etape : Création du plan d'expériences	25
4 ^{eme} Etape : Estimation des paramètres du modèle	25
5 ^{eme} Etape : Validation du modèle	25
5. Les travaux antérieurs sur les spinelles	25
6. Conclusion	26
Chapitre III : matériels et méthodes	27
1. Introduction	28
2. Présentation du colorant	28
2.1. Propriétés physico-chimique du bleu basique et critère de choix	28
2.2. Détermination de la longueur d'onde du bleu basique	30
2.3. Détermination de la concentration en bleu basique en solution	30
3. Préparation du semi-conducteur (catalyseur)	31
3.1. Caractérisation du semi-conducteur	32
3.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB)	32
3.1.2. Granulométrie laser (GL)	32
3.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)	33
4. Les techniques d'analytiques	33
*la spectrophotométrie UV-visible	33
5. Etude de la photodegradation sur MgBi ₂ O ₄	34
5.1. Protocole expérimental	34
5.2. Etude paramétrique	35
5.2.1. Effet de la dose du catalyseur	35
5.2.2. Effet de la concentration initial du polluant C ₀	35

6.La modélisation de la photocatalyse	36
7.Etude du mécanisme de dégradation	37
8. Le rendement d'élimination du bleu basique	38
Conclusion	39
Chapitre IV : résultats et discussion	40
1.introduction	41
2. Caractérisation du semi-conducteur	41
2.1.Etude morphologique	41
2.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB)	41
2.1.2.Granulométrie laser (GL)	42
2.2.Etude structurale	43
2.2.1.Diffraction des rayons X (DRX)	43
3.Photodégradation du BB41 en présence de $MgBi_2O_4$	44
3.1.Tests préliminaire	44
4.Etude des paramètres influençant la photodégradation	45
4.1.Effet de la dose du catalyseur $MgBi_2O_4$	45
4.2.Effet de la concentration initiale en colorant (C_0)	46
5.Modélisation de la photocatalyse du BB41	47
5.1.Plan d'expériences par le modèle du Box-Behnken	47
5.1.1.Matrice d'expériences	47
5.1.2.Analyse de la variance (ANOVA)	50
5.1.3.Evaluation de convenance du modèle statistique	50
5.1.4. t-student	51
5.1.5.Analyse des effets et d'interactions	52
5.1.6. Les courbes isoréponses	54
5.1.6.1.Courbe d'interaction entre la dose de $MgBi_2O_4$ et le temps avec concentration constante en BB41 (30 mg/L)	54
5.1.6.2.Courbe d'interaction entre la concentration en BB41 et le temps avec une dose constante en $MgBi_2O_4$ (0.5 g/L)	55
5.1.6.3.Courbe d'interaction entre la concentration en BB41 et la dose de $MgBi_2O_4$ avec temps constant.....	56
5.1.7.Désirabilité	56

5.2. Modélisation par Réseaux Neurones Artificiels (RNA).....	57
6. Etude de la cinétique de la photocatalyse	62
7. Les espèces responsables au processus photocatalytique.....	64
Conclusion	66
Conclusion générale	68
Références bibliographiques	71
Annexe	77

Liste des tableaux

Tableau II.1: fonction d'activation les plus utilisées	21
Tableau II.2: les algorithmes d'apprentissage de rétro-propagation implémentés dans Matlab	23
Tableau III.3 Propriétés physico-chimiques du bleu basique	29
Tableau III.2: Domaine expérimental des facteurs	37
Tableau IV.1: Matrice d'expériences et plan d'expérimentation	48
Tableau IV.2: Les coefficients du modèle	49
Tableau IV.3 : Ecart entre les résultats expérimentaux et prévues	49
Tableau IV.4: Analyse de la variance	50
Tableau IV.5: Analyse statistique des résultats	51
Tableau IV.6: Estimation des coefficients	52
Tableau IV.7: signification des coefficients triés	53
Tableau IV.8 : Evolution de l'erreur quadratique et du coefficient de corrélation en fonction du nombre de neurones	60
Tableau IV.9: Paramètres cinétiques de la photocatalyse de BB41 à différentes Co en présence de $MgBi_2O_4$	63

Liste des figures

Figure I.1 : principe de la photocatalyse sur un semi-conducteur	5
Figure I.2: Influence des différents paramètres physiques sur la cinétique de la photocatalyse	7
Figure I.3: Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants	9
Figure I.4 : Semi conducteur intrinsèque	9
Figure I.5: Diagramme énergétique d'un SC (a) type-n, (b) type-p	10
Figure I.6: Diagramme de bande illustrant une transition optique (a) directe, (b) indirecte	10
Figure I.7: Diagramme d'une unité d'une cellule conventionnelle d'un spinelle cubique, montrant les sites A tétraédriques et les sites B octaédriques	12
Figure I.8: Structures spinelles (a) directe et (b) inverse	12
Figure II.1: Domaine de variation du « facteur », constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut	15
Figure II.2: Domaine d'étude, les points expérimentaux sont dans le domaine d'étude	16
Figure II.3: Illustration de l'effet d'un facteur	17
Figure II.4: L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude.....	17
Figure II.5: Principe de fonctionnement des ANN. (a) Neurone biologique. (b) Neurone artificiel	19
Figure II.6: Réseau de neurones à n entrées, une couche de N_c neurones cachés et N_0 neurones de sortie (Feed forward)	21
Figure II.7: Réseau de neurone bouclé (Feed forward back propagation).....	22
Figure III.1: le colorant bleu basique BB41	28
Figure III.2: Structure chimique du bleu basique	29
Figure III.3 : Détermination de la longueur d'onde et l'absorption maximale de l'UV-visible du bleu basique de concentration, $C = 10 \text{ mg/L}$, $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$	30
Figure III.4: Droite d'étalonnage du BB41	31
Figure III.5: Poudre de MgBi_2O_4	32
Figure III.6: Dispositif expérimental utilisé (en mode batch)	35
Figure IV.1: Images A, B, C et D du catalyseur MgBi_2O_4 par la Microscopie Electronique à Balayage.	42
Figure IV.2: Répartition granulométrique du MgBi_2O_4	43
Figure IV.3: Diffractogramme DRX du MgBi_2O_4 (intensité en fonction de 2θ)	44

Figure IV.4: Comparaison de la photolyse, adsorption et photocatalyse sur $MgBi_2O_4$ (C_0 de 30 ppm et une dose de 0.25 g.L^{-1} en $MgBi_2O_4$ à pH libre)	45
Figure IV.5: Influence de la dose du $MgBi_2O_4$ sur le rendement de la dégradation du BB41 ($C_0= 10\text{ppm}$ à pH libre)	46
Figure IV.6: Influence de la concentration initiale sur le rendement de la photocatalyse par $MgBi_2O_4$ (dose de 0.25g.L^{-1} à pH libre).....	47
Figure IV.7: Réponses observées en fonction des réponses prévus.....	51
Figure IV.8: Effets des facteurs principaux et d'interactions	52
Figure IV.9 : la courbe (a) et la surface (b) d'isoreponse Dose du catalyseur/ Temps	54
Figure IV.10: la courbe (a) et la surface (b) d'isoreponse concentration en BB41/ Temps	55
Figure IV.11: la courbe (a) et la surface (b) d'isoreponse concentration en BB41 et le $MgBi_2O_4$,	56
Figure IV.12: Les fonctions de désirabilité.....	57
Figure IV.13: Structure schématique utilisée pour la modélisation par les RNA pour la photocatalyse	58
Figure IV.14: Structure de la modélisation par les RNA pour la photocatalyse du BB41 en présence $MgBi_2O_4$	59
Figure IV.15: Les résultats expérimentaux en fonction des résultats prévus par RNA pur les trois catégories.....	61
Figure IV.16: Modèle cinétique de la photocatalyse du BB41 sur $MgBi_2O_4$	63
Figure IV.17: Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour la photocatalyse du BB41.....	64
Figure IV.18: Influence du scavengers sur le rendement de la photocatalyse du BB41 en présence de $MgBi_2O_4$	65

Nomenclature

Abréviation

UV : Ultraviolet

BB41 : bleu basique 41

POA : procédés d'oxydation avancés

SC : semi-conducteur

Abs : Absorbance

B_V : bande de valence

B_C : bande de conduction

DRX : Diffraction des rayons X

GL : Granulométrie Laser

E_g : énergie de gap E_v

R² : Coefficient de régression linéaire

k_{app} : Constante de vitesse apparente de dégradation (mn^{-1}).

C₀ : la concentration initiale du colorant en (mg/l) ;

C_t : la concentration du colorant à temps t en (mg/l).

Introduction

générale

Introduction générale

Le développement du domaine textile a rythmé terriblement rapide et alarmant aux ces effluents. Ce qui exige à élaborer des procédés, des techniques, des produits chimiques... etc. tous ce qui peut promouvoir vers des solutions minimiser ou éliminer des éléments non quantifiables les dommages environnementaux.

La recherche de nouveaux matériaux présentant des propriétés physicochimiques utiles et intéressantes dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours intéressé les chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés : les oxydes simples et mixtes. Il s'agit d'un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogènes pour diverses applications. Depuis longtemps, en particulier les oxydes mixtes sont au centre de la recherche et présentent un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés et de leur stabilité thermique, ces oxydes mixtes peuvent être utilisés comme porteurs ou directement comme catalyseurs, qui nous intéresse plus particulièrement [1].

La photodégradation est l'un des procédés récents ayant permis des avancées dans le traitement des eaux usées. Les procédés d'oxydation avancées sont basés sur la production et l'utilisation d'un oxydant très réactif, non sélectif, le radical hydroxyle (potentiel redox de 2,73 V/ENH). Son mode d'action se base sur la substitution d'atomes d'hydrogène, le transfert d'électrons ou d'addition électrophile. Les molécules organiques complexes sont soit transformées en sous produits d'oxydation plus avancées que les composés d'origine ou bien complètement minéralisées en CO_2 et H_2O [2].

Selon le mode de production de radicaux hydroxyles, les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) incluent une variété de types d'oxydation en phase homogène qu'en phase hétérogène. Pour la phase homogène, nous pouvons citer des systèmes comme: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (réaction de Fenton), O_3/OH . (Ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Peroxonation), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Photolyse de H_2O_2), $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Photo-Fenton), $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et pour la phase hétérogène: TiO_2/UV , ZnO/UV , $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{UV}$... etc. Par ailleurs il existe d'autres procédés d'oxydation avancée utilisant l'électricité comme l'électro-Fenton et la sonolyse [2].

Les oxydes de type spinelle sont des matériaux de première importance pour un large panel d'application tels que l'électronique. Ce sont des matériaux à propriétés magnétiques utilisés comme catalyseur et photo-catalyseurs. Les oxydes ternaires ($\text{A}^{+II}\text{B}_2^{+III}\text{O}_4$) de structure

spinelle sont des semi-conducteurs très prometteurs pour la production de H_2 ainsi que pour l'oxydation des minéraux tel que S^{2-} ou $S_2O_3^{2-}$ sous lumière visible. Ces sont chimiquement stables avec un potentiel de bande plate V_{bp} approprié. Ce fait permet d'induire des réactions d'oxydoréduction souhaitées, sans polarisation. Cependant, de tels oxydes absorbent seulement partiellement de la lumière solaire et possèdent une faible efficacité de conversion [3].

La méthode expérimentale choisie doit faciliter l'interprétation des résultats, sans sacrifier la qualité, au minimum le nombre d'essais doit également être réduit. La théorie des plans d'expérience et des réseaux neurones artificiels fournit les conditions permettant d'obtenir la plus grande précision avec le plus petit nombre d'essais, en d'autres termes, le nombre minimal d'expériences signifie l'efficacité maximale et donc le coût minimal [4].

L'objectif de ce mémoire est de montrer en premier lieu l'intérêt d'associer d'irradiation artificiel visible au l'oxyde mixte pour la photodégradation de colorants textiles et de la couleur. En second lieu, nous avons testé l'efficacité de la méthode expérimentale par la modélisation des résultats.

Ce travail se décompose en quatre chapitres :

Les deux premiers correspondent à l'étude bibliographique. Ils traitent respectivement :

La photocatalyse hétérogène et les semi-conducteurs. Les plans d'expériences et les réseaux neurones artificiels seront présentés dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés dans cette étude en intégrant la description des dispositifs et protocoles expérimentaux et les techniques analytiques.

Et le dernier chapitre est consacré sur : la caractérisation du notre semi-conducteur utilisé, la dégradation de colorant cationique. La modélisation de la photocatalyse par plan d'expérience Box-Behnken et par réseaux neurones artificiels, l'étude de l'application du modèle Langmuir-Hinshelwood et l'étude du processus de la photocatalyse par les scavengers.

Et en fin on a terminé par une conclusion générale et quelques perspectives sont proposées pour approfondir et compléter ce travail de recherche.

Chapitre

I :

Photodégradation

1. Introduction

Lorsque les techniques conventionnelles d'oxydation, dans le domaine des traitements des eaux, sont inadéquates, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale, il fallait donc adopter d'autres méthodes, parmi lesquelles : les procédés photochimiques d'oxydation avancés [5].

Les procédés photochimiques d'oxydation avancés (PPOA) sont très efficaces pour dégrader les polluants organiques persistants et permettent le traitement des eaux et des effluents industriels. Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles OH^\bullet , à température et pression ambiantes qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O [6].

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancée qui peut être appliquée pour purifier l'eau, l'air et, plus récemment, les sols. Elle est reposée sur l'activation catalytique des semi-conducteurs par l'action de l'irradiation. Il s'agit d'un processus qui favorise les réactions photochimiques par l'action entre les composés organiques absorbés à la surface du photocatalyseur et les paires électron/trou [6].

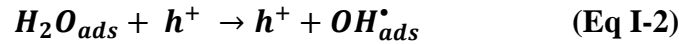
2. Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène est basée sur des processus électroniques se produisant à la surface du catalyseur par la formation de paires électron/trou (e^-/h^+) lorsque les semi-conducteurs sont excités par des photons suffisamment énergétiques (Eq I.1) [7].



Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe un photon dont l'énergie est supérieure à la valeur de la bande interdite ($h\nu > E_g$), les électrons se déplacent de la bande de valence vers la bande de conduction, formant des sites d'oxydation (trous h^+) et des sites de réduction (électron e^-) (Eq. I-1) [6].

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que : H_2O , les anions OH^- et les composés organiques R absorbés à la surface du semi-conducteur pour former OH^\bullet et R^\bullet (Eq I-2-4) [6].



Les e^- réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'atome d'oxygène (O_2) pour former les radicaux super-oxydes $O_2^{\bullet-}$ puis H_2O_2 (Eq I-5-7), (figure I.1) [6].

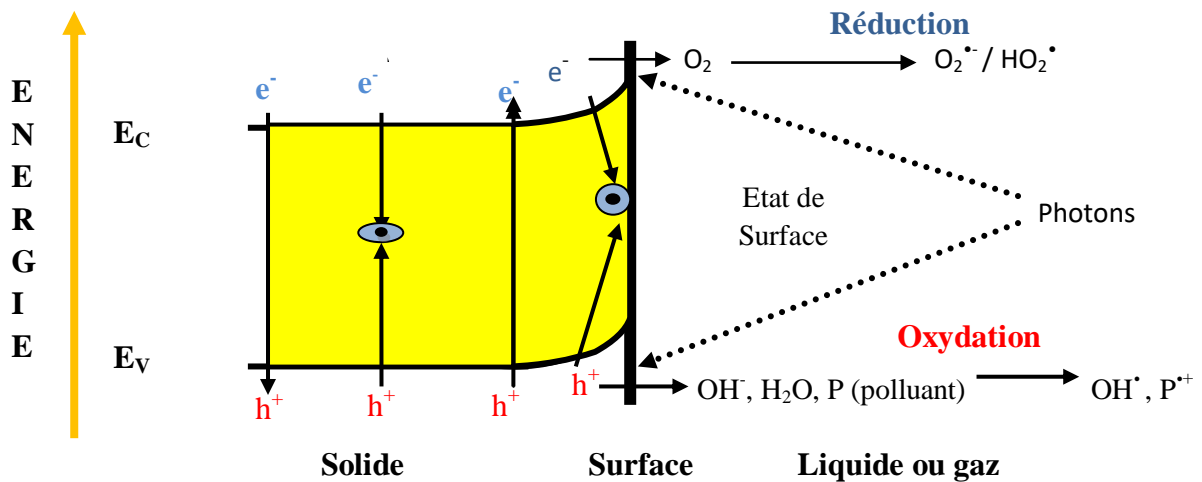


Figure I.1 : principe de la photocatalyse sur un semi-conducteur [6].

La photocatalyse hétérogène peut être appliquée dans une variété de milieux, y compris en phase gazeuse, en phase aqueuse et par action directe sur les surfaces. L'ensemble du processus peut être divisé en cinq étapes indépendantes [8] :

- 1- Transfert des réactifs du milieu à la surface du catalyseur ;
- 2- Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur ;
- 3- Réaction dans la phase adsorption ;
- 4- Désorption des produits ;
- 5- Evacuation des produits de l'interface catalyseur / milieu.

2.1. Paramètres influençant la réaction photocatalytique :

L'efficacité de la photocatalyse dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer les caractéristiques du photocatalyseur lui-même, sa concentration, l'état de surface du catalyseur (charge, espèces adsorbées, défaut, composition), les conditions du milieu réactionnel (température, pression, pH...), la source lumineuse (longueur d'onde, intensité, distance). La figure I.2 représente les cinq principaux paramètres physiques qui influencent la cinétique de la photocatalyse (Figure I.2) [9].

2.1.1. influence de la masse du catalyseur :

La vitesse de la réaction est proportionnelle avec la masse de catalyseur; jusqu'à atteindre une masse optimale (m_{opt}), cette partie est dominée par le nombre total de sites actifs sur la surfaces du photocatalyseur, puis elle n'est plus proportionnelle avec l'augmentation de la concentration ce qui conduit à l'émergence du plateau, ce qui signifie par l'absorption totale des photons et un effet de dépistage du photocatalyseur pour des masses plus élevées [7].

2.1.2. Influence de la longueur d'onde :

L'activation du photocatalyseur présente une énergie de bande interdite SC qui doit au minimum correspondre à la longueur d'onde utilisée ce qui traduit la dépendance de la vitesse de la réaction catalytique de la longueur d'onde. Néanmoins beaucoup d'énergies plus élevées conduisent à l'augmentation des réactions photochimiques parasites et la perturbation du mécanisme réactionnel [9].

2.1.3. Influence de concentration initiale du réactif :

La vitesse de réaction dépend de la concentration initiale (C_0) et selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, elle est proportionnelle à la concentration du réactif à faible concentration. Lorsque tous sites actifs du photocatalyseur sont saturés la vitesse de la réaction ne dépend plus de concentration du réactif [9].

2.1.4. Influence de la température :

La spontanéité et l'exothermicité sont des caractéristiques de l'adsorption d'un réactif sur la surface du catalyseur. L'intervalle de la température entre 20°C et 80°C est comme l'optimum pour une meilleure adsorption. Plus au moins, les basses températures sont préférables mais avec la possibilité de la transformation des produits finaux en inhibiteurs. L'inversement, plus que l'optimum sont nocifs et mener à : l'empêchement de l'adsorption des réactifs, la

diminution de la vitesse de la réaction, renforcer la désorption des produits, et la nuisibilité en photocatalyse qui est se traduit par la probabilité de recombinaison des charges plus importante [10].

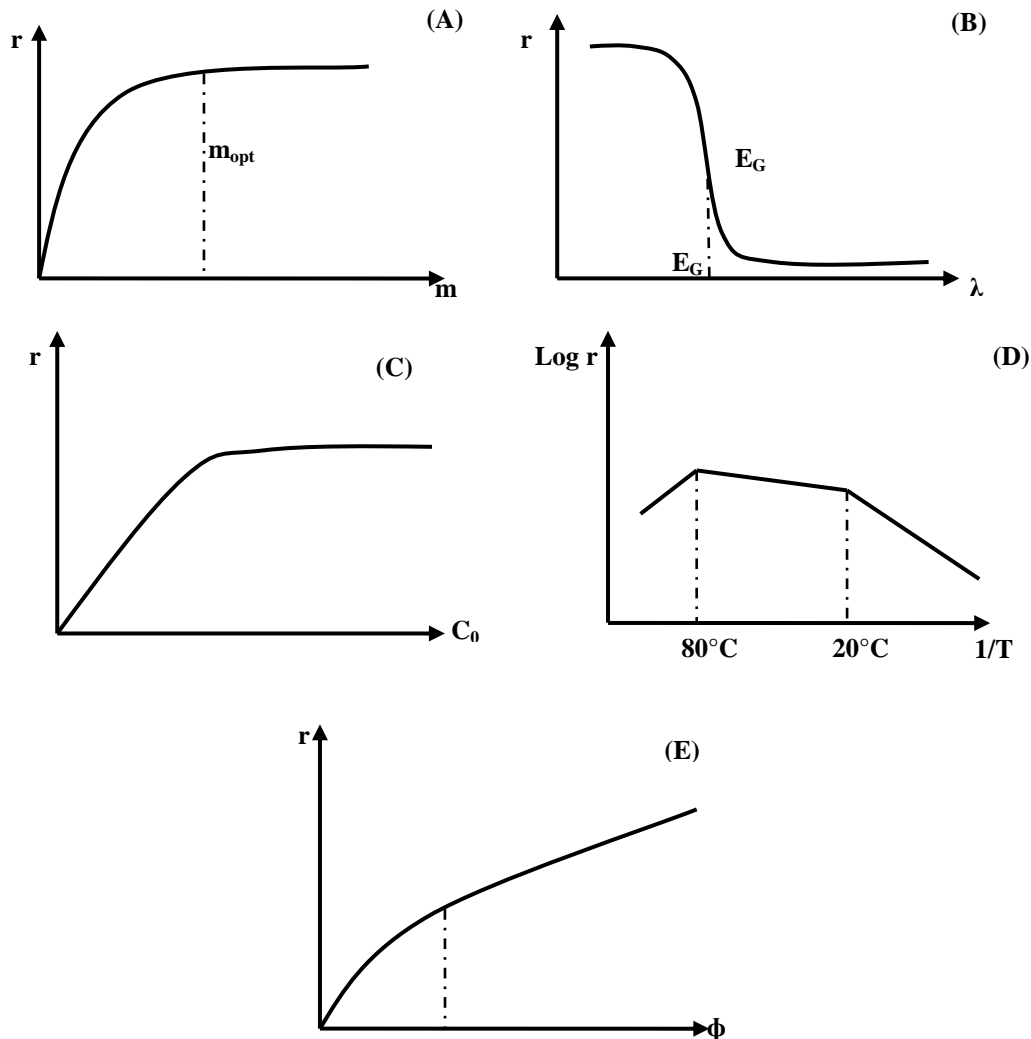


Figure I.2: Influence des différents paramètres physiques sur la cinétique de la photocatalyse : vitesse de réaction, r ; (A) masse de catalyseur; (B) longueur d'onde; (C) concentration initiale du réactif; (D) température T ; (E) flux des photons [9].

2.1.5. Influence du flux de photons:

L'activation d'une réaction photocatalytique est nécessite une énergie sous forme des photons. Les paires électron-trou générés à faible flux photonique, participent plus efficacement à la réaction chimique en comparaison du phénomène de recombinaison. Plus le flux de photons est important, plus le phénomène de recombinaison d'excitons prédomine. Dans ce cas, le taux de génération d'excitons est très élevé et le taux de recombinaison augmente de façon parabolique. Une intensité lumineuse plus élevée et l'augmentation du

taux de recombinaison (phénomène exothermique) contribuent également à augmenter la température du milieu réactionnel [8].

2.2. Avantages et inconvénients de la photocatalyse:

2.2.1. Avantages de la photocatalyse [6] :

La photocatalyse présente de nombreux avantages parmi eux :

- Il s'agit une technologie perturbatrice et non sélective ;
- Possibilité d'inorganisation complète : formation de H₂O, de CO₂ et d'autres espèces chimiques ;
- Fonctionnement à température et pression ambiantes ;
- Les catalyseurs utilisés sont non toxiques, actifs sous différentes formes physiques et peu coûteux ;
- Efficace lorsque les concentrations de polluants sont faibles ;
- Faible consommation d'énergie.

2.2.2. Principaux inconvénients de la photocatalyse [7] :

- Formation possible de sous-produits ;
- La nécessité d'utiliser des procédés de séparation (filtration ou centrifugation) pour les catalyseurs en suspension, ce qui peut augmenter les coûts de traitement.

2.3. Semi-conducteurs (SC) en tant que photocatalyseurs :

2.3.1. Définition des semi-conducteurs :

Ce sont en principe des isolants car on peut établir que les électrons de la couche de valence occupent complètement la bande permise d'énergie la plus élevée (bande de valence). Mais la distance séparant cette bande pleine de la première bande vide supérieure dans le diagramme énergétique (bande de conduction). Cela signifie que la hauteur de la bande interdite « gap » (E_g) des semi-conducteurs est faible (≈ 1 eV), alors qu'elle est importante dans les véritables isolants. La conductivité des semi-conducteurs est faible et varie significativement avec la température (Figure I.3) [11].

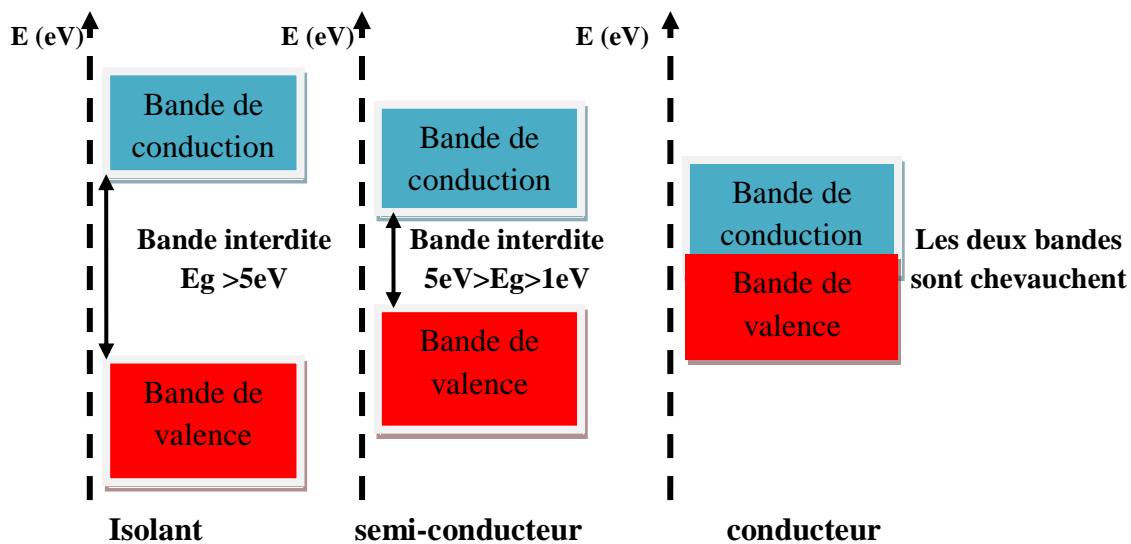


Figure I.3: Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants [11].

2.3.2. Les types des semi-conducteurs :

2.3.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques :

Un semi-conducteur est un matériau idéal qui est physiquement et chimiquement exempt de défaut, il est pur. L'excitation thermique ($T \neq 0$) seulement qui génère les électrons et les trous quand le niveau de Fermi E_F (niveau occupé le plus élevé) est situé au milieu de la bande interdite, ce qui rend la concentration des électrons dans la bande de conduction est égale à la concentration des trous dans la bande de valence. Les intrinsèques sont très faibles conducteurs (Figure I.4) [12].

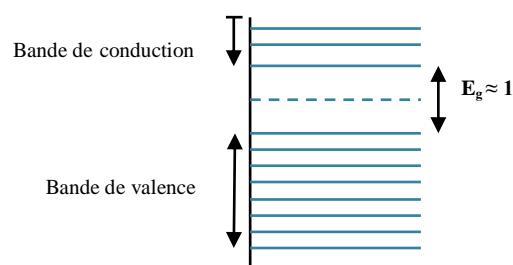


Figure I.4 : Semi conducteur intrinsèque [11].

2.3.2.2. Semi conducteurs extrinsèques :

Les semi-conducteurs intrinsèques ne sont très utiles en tant que tels. Alors extrinsèque c'est un semi-conducteur dopés : semi-conducteurs aux quels des impuretés ont été ajoutées avec la modification du comportement [11].

Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques:

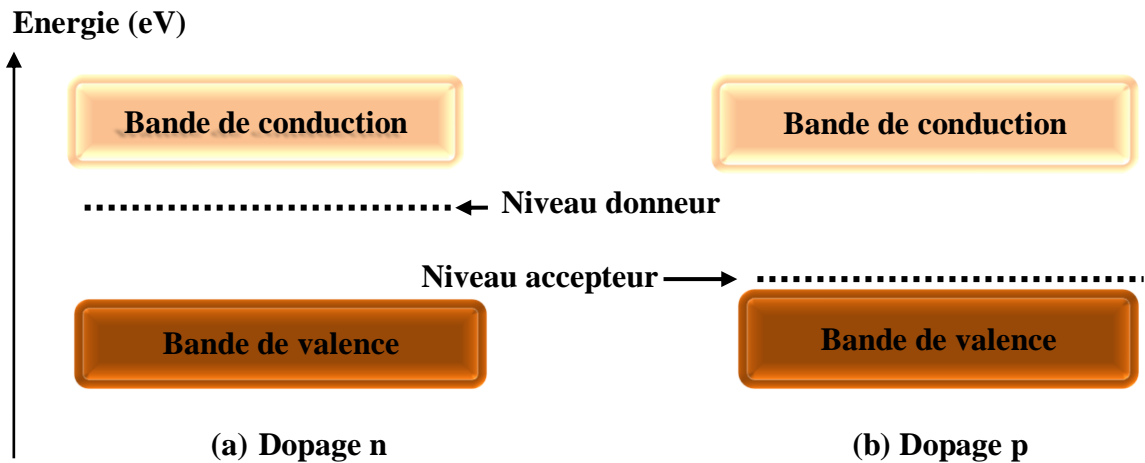


Figure I.5: Diagramme énergétique d'un SC (a) type-n, (b) type-p [3].

Un semi-conducteur type-n a dans la bande interdite des donneurs électroniques près de la bande de bande de conduction de sorte qu'ils peuvent par excitation générer des électrons libres. En autre coté un semi-conducteur type-p a des accepteurs électroniques près de la bande de valence pour générer des trous. L'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction c'est elle qui est déterminé la potentialité de dissociation d'un état donneur ou d'occupation d'un état accepteur leurs niveaux respectivement. En outre cette potentialité dépend de la densité des états électroniques dans ces bandes (Figure I.5) [3].

2.3.3. Notion sur le gap :

Le concept de lacune « gap » c'est la largeur entre la bande de valence et le bande de conduction $gap = (E_{BC} - E_{BV})$. Le gap directe et indirecte est lié à la représentation de la distribution d'énergie de semi-conducteurs, c'est-à-dire le diagramme $E=f(k)$ (figure I.6). Ce diagramme est utilisé pour définir spatialement les valeurs extremas des bandes de conduction et de valence. Ces extremas représentent, dans un semi-conducteur à l'équilibre, des domaines énergétiques sont importantes où les densités de porteurs charges de type p dans la bande de valence et de type n dans la bande de conduction [11].

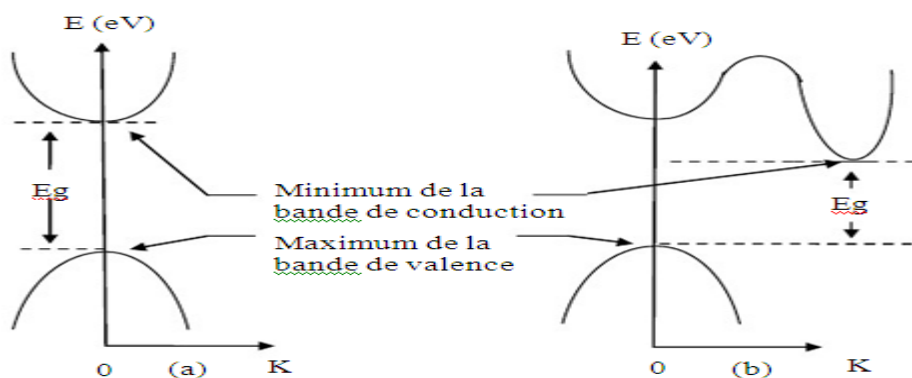


Figure I.6: Diagramme de bande illustrant une transition optique (a) directe, (b) indirecte [12].

- **Le gap direct** : sont des semi-conducteurs dans lesquels le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont proche de la valeur du vecteur d'onde \vec{k} sur le diagramme E(k) (Figure I.6 (a)) [13].
- **Le gap indirect** : sont des semi-conducteurs dans lesquels le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde \vec{k} sur le diagramme E(k) (Figure I.6 (a)) [13].

2.3.4. Les oxydes mixtes :

2.3.4.1. Définition :

Les oxydes mixtes sont des semi-conducteurs, ils ont une structure électronique intrinsèque constituée d'une bande de valence remplie d'électrons et d'une bande de conduction vide [14]. Ils sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographiques, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [15].

2.3.4.2. Les types des oxydes mixtes [15]:

Les oxydes mixtes sont classés en trois types :

- **Les pérovskites** : oxydes de formule ABO_3 ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition.
- **Les spinelles** : oxydes de formules AB_2O_4 ou A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formes des cations A^{+2} et B^{+3} et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} .
- **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ ou A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

2.3.4.3. Cristallographie du spinelle :

Le spinelle est une structure cristalline représenté par la formule chimique AB_2O_4 . Sa formule cristalline et chimique permet de ses propriétés et ses applications peuvent être très variées. Certains oxydes de spinelle de transition sont des catalyseurs importants dans les réactions chimiques (Figure I.7) [16].

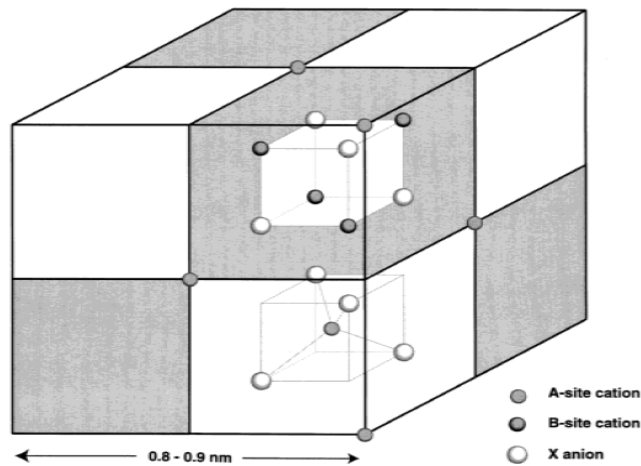


Figure I.7: Diagramme d'une unité d'une cellule conventionnelle d'un spinelle cubique, montrant les sites A tétraédriques et les sites B octaédriques [16].

La formule générale de la structure spinelle est AB_2O_4 , où **A** et **B** sont deux métaux de transition, respectivement aux degrés d'oxydation II et III. Il existe une structure « spinelle direct » (AB_2O_4) et également une structure « spinelle inverse » de formule $B[AB]_2O_4$. La structure spinelle direct (Figure I.8 (a)) est composée d'un arrangement cfc d'ions O^{2-} où 1/2 des sites octaédriques (Oh) sont occupés par un cation B^{3+} et 1/8 des sites tétraédriques (Td) sont occupés par un cation A^{2+} . Chaque maille est composée de 8 unités formulaires (AB_2O_4), soit 32 anions O^{2-} , 16 cations B^{3+} parmi les 32 sites Oh et 8 cations A^{2+} dans les 64 sites Td. Les sites Oh sont occupés par les cations trivalent B^{3+} et les sites Td par les cations divalents A^{2+} (Figure 6a). Pour la structure spinelle inverse (Figure I.8 (b)) de formule $B[AB]_2O_4$, la moitié des cations trivalent B^{3+} occupent les sites Td et le reste des cations B^{3+} ainsi que tous les cations divalent A^{2+} occupent les sites Oh (Figure 6b) [17].

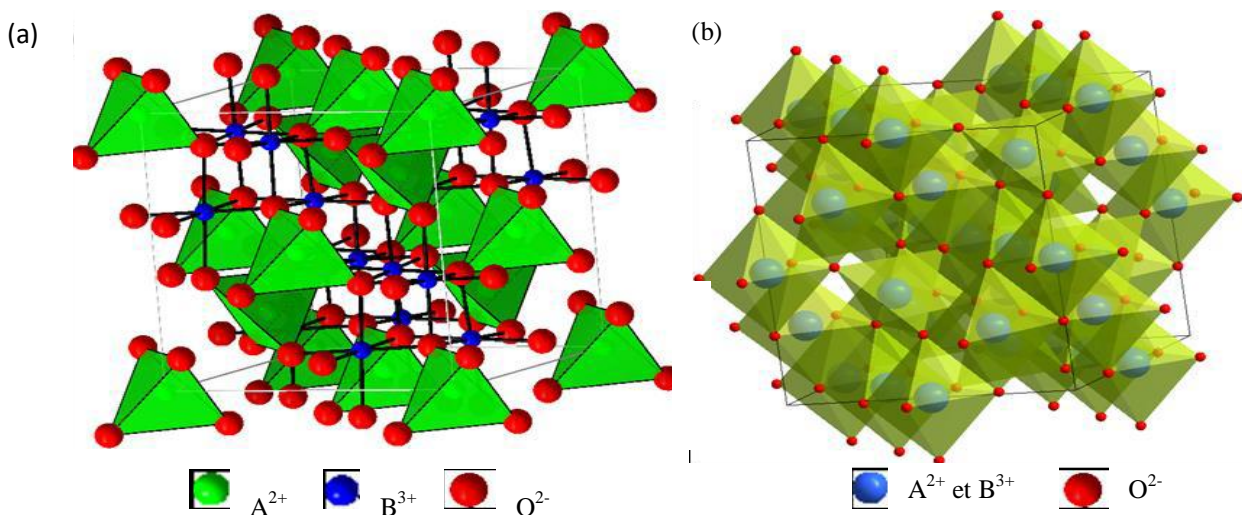


Figure I.8: Structures spinelles (a) directe et (b) inverse [17].

2.3.4.4.Applications des oxydes de type spinelle AB_2O_4 :

Les oxydes mixtes de type spinelle (AB_2O_4) sont bien connus par leur action photocatalytique. Ce sont des solides non toxiques, très stables avec une forte résistance aux acides et aux alcalins et des points de fusion élevés. Les spinelles peuvent jouer le rôle de catalyseurs efficaces dans certains nombres de processus chimiques tels que [3]:

- L'élimination des composés organiques volatils (VOC) et la décomposition des gaz polluants comme NO_x , N_2O ;
- L'oxydation d'éthyle benzène pour la production des cétones aromatiques et des acétophénones qui constituent des produits essentiels dans l'industrie ;
- produits essentiels dans l'industrie ;
- la production d'hydrogène par vaporeformage des hydrocarbures ;
- la production d'hydrogène par photocatalyse.

Conclusion :

La photo-catalyse est un procédé d'oxydation avancée met en jeu une catalyse interface solide liquide (Semi-conducteur/électrolyte). Avec une variété de catalyseurs, chacune adaptée à une réaction souhaitée selon l'énergie du gap, la position des bandes énergétiques, les couples redox mis en solution et les réactions mises en jeu. La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'énergétique (hydrogène), et de l'environnement ; destruction des polluants aqueux, et purification de l'air, récupération des métaux ... etc. Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées à une échelle pilote, La dégradation des composés inorganiques comme le plomb. A ce niveau, la photocatalyse semble être prometteuse pour réduire la concentration restante ou du moins l'amener au-dessous du seuil exigé par l'OMS [12].

chapitre II

la

modélisation

1. Introduction :

L'expérimentateur, quel que soit son domaine d'étude, effectue des expériences et teste la validité d'une hypothèse, en reproduisant un phénomène et en faisant varier les paramètres les uns après les autres. Mais, il est toujours confronté au problème difficile de l'organisation optimale de ses essais. L'expérience coûte cher en temps, en moyen matériels à mettre en œuvre. La planification expérimentale regroupe un ensemble de techniques statistiques destinées à analyser le comportement d'un système expérimental dans le but d'en comprendre et d'en tirer le maximum d'informations pour la suite des expériences [18]. Parmi ces techniques, on a : la méthodologie des plans d'expériences et les réseaux neurones artificiels.

2. Plans d'expériences :

2.1. Qu'est ce qu'un plan d'expérience :

Le plan d'expérience est essentiellement une stratégie de conception d'expériences visant à achever des conclusions valides et appropriées de manière efficace et rentable. Il a une méthodologie qui repose sur le fait que des expériences correctement organisées aboutissent souvent à une analyse et à une interprétation statistique des résultats relativement simples [19].

2.2. Vocabulaire :

2.2.1. X_i : Facteur : Les facteurs sont les variables que vous souhaitez étudier supposées avoir une influence sur le système. Le facteur peut être quantitatif ou qualitatif, contrôlable ou non, continu ou discret, il est limité par une borne inférieure qui est le niveau bas de facteur et il est désigné par le signe (-1) et une borne supérieure qui est le niveau haut de facteur, il est indiqué par (+1) [20].

2.2.2. Domaine du facteur : Est l'ensemble de toutes les valeurs possible que le facteur peut prendre entre le niveau bas et le niveau haut (Figure II.1) [18].

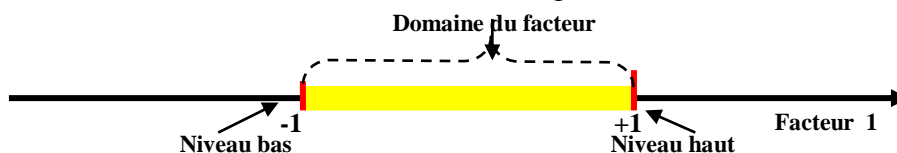


Figure II.1: Domaine de variation du « facteur », constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut [18].

2.2.3. Y : Réponse : Une réponse expérimentale est un phénomène mesurable observé lorsque les paramètres étudiés sont modifiés. Ce phénomène peut être décrit par une série de réponses expérimentales [20].

2.2.4. F : fonction mathématique : Qui explique le mieux des variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux X_i . Dans le cas des plans d'expériences, cette fonction mathématique est souvent un polynôme. Lorsque l'on étudie un facteur X_i , on définit toujours en domaine du facteur [21].

2.2.5. Facteur significatif : Un facteur significatif est un facteur qui, lorsqu'il est modifié, change la réponse du système. De toute évidence, un facteur non significatif est ce qui n'a aucun effet sur la réponse du système ou, dont l'effet est trop faible pour pouvoir être évalué [22].

2.2.6. Espace expérimental et domaine d'étude : Il est défini comme l'ensemble des combinaisons réalisables à partir des modalités des facteurs [23].

Pour comprendre mieux la construction des plans d'expériences et interpréter mieux les résultats on a besoin d'une interprétation géométrique. S'il y a n facteurs, il faut raisonner dans des espaces à n dimensions. Pour illustrer cela, on prend l'exemple de deux facteurs x et y à deux niveaux (+1) et (-1). Le domaine expérimental est le plan x - y où toutes les valeurs de x et de y sont possibles [20].

Cependant, un expérimentateur contraint la variation x et y . Nous appelons domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur (Figure II.2) [20].

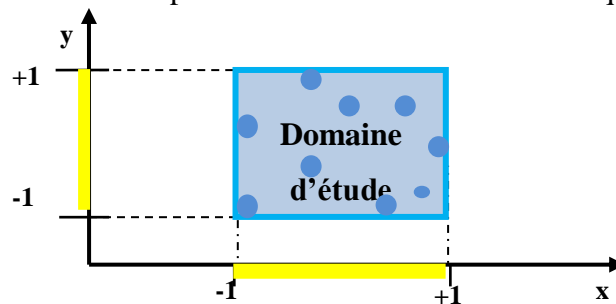


Figure II.2: Domaine d'étude, les points expérimentaux sont dans le domaine d'étude [18].

2.2.7. Matrice d'expérience : La matrice d'expérience est un objet mathématique qui est obtenue par la combinaison les plus possibles des deux niveaux attribués à chaque facteur [23]. Alors la matrice d'expérience définit les conditions des essais. Elle est représentée par un tableau constitué des n expériences à réaliser qui sont correspondus par des n lignes, et les variables k sont correspondus par les k colonnes, donc l'élément X_{ij} de la matrice est correspondu à la valeur des niveaux que prend la $j^{\text{ème}}$ variable à la $i^{\text{ème}}$ expérience [18,22].

2.2.8. Effet d'un facteur : L'effet d'un facteur est la variation de la réponse due à la variation d'un facteur de son niveau bas (-1) à son niveau haut (+1).

Graphiquement, plus la pente est forte, plus l'effet est important (Figure II.3) [18,23].

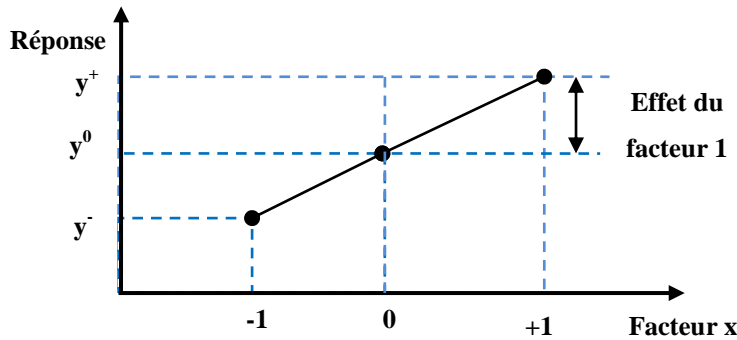


Figure II.3: Illustration de l'effet d'un facteur [20].

2.2.9. Surfaces de réponse : C'est une surface qui est localisée par l'ensemble des points du domaine d'étude qui sont correspondu un ensemble de réponses (Figure II.4) [24]. La meilleure précision possible est assurée par les points d'expériences qui sont retenus par la théorie des plans d'expériences sur la forme et la position de la surface de réponse [24].

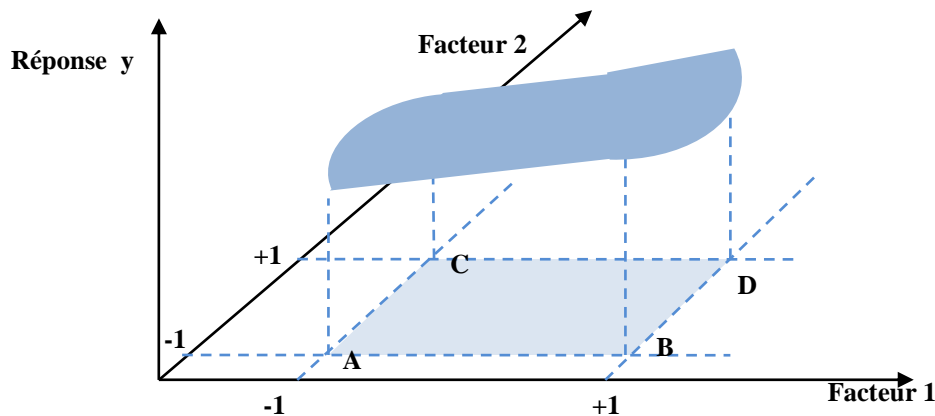


Figure II.4: L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude [24].

2.3.Modélisation mathématique a priori de la réponse :

La loi d'évolution qui relie la réponse aux facteurs sous la forme générale suivante :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{Eq II.1})$$

Le développement limite de Taylor-Mac Laurin avec la considération des dérivés comme constantes, donne la formule générale, elle prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé (Eq II.2), elle est appelée le modèle postulé ou le modèle à priori [25].

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots \quad (\text{Eq II.2})$$

D'où :

- y : la réponse mesurée ;
- x_j : un niveau du facteur j ;
- x_i : un niveau du facteur i ;
- a_0, a_i, a_j : des coefficients du polynôme

2.4. La démarche méthodologique :

La démarche de la méthodologie expérimentale du plan d'expérience est la suivante [26] :

- Définir la problématique ;
- Choisir les facteurs et les réponses ;
- Ecrire la matrice d'expérience ;
- Le choix du modèle et la détermination de ces coefficients.

2.5. Les différents plans d'expériences :

Les plans d'expériences standards ont été développés à l'origine pour des applications de surface de réponse. On distingue trois grandes familles : plans de mélange, plans de criblage et plans de modélisation ou surfaces de réponses [18].

2.5.1. Plans de mélange: Ces plans sont principalement pour étudier les proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée, ils sont adaptés à l'étude des facteurs dépendants [20].

2.5.2. Plans de criblage : Ces plans pour découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Entre les variations des facteurs et celle de la réponse n'est établie aucune relation précise. Parmi les plans proposés : plans factoriels complets à deux niveaux, plans factoriels fractionnaires et plans de Plackett-Burman [20].

2.5.3. Plans de modélisation : Ces plans a pour but de trouver la relation mathématique du second degré qui lie les réponses mesurées aux facteurs du type (Eq II. 2) [25]. Ils sont facilite le développement séquentiel d'une étude, On peut commencer par un plan factoriel et complète l'expérimentation par un plan étoile. On obtient un plan composite interprétable à l'aide d'un modèle du deuxième degré. Il y plusieurs types de plans du second degré, les plus utilisés sont :

- Les plans de Doehlert
- Les plans composites centrés
- Les plans de Box-Behnken.

Les plans composites centrés sont des plans qui consistent à rajouter des points en étoile à partir d'un plan factoriel complet. L'éloignement des points en étoile par rapport au centre du domaine ainsi que le nombre de répétitions au point central obéit à certains critères algébriques [23].

2.6. Principaux avantages des plans d'expériences [22] :

Les principaux avantages de cette méthode par rapport aux méthodes traditionnelles d'expérimentation :

- Diminution du nombre d'essais ;
- Possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs ;
- Détection des éventuelles interactions entre facteurs ;
- Modélisation très aisée des résultats ;
- Détermination des résultats avec une bonne précision.

3. Réseaux de neurones artificiels (ANN) :

3.1. Qu'est ce qu'un réseau neurone :

Un réseau de neurones artificiels est un modèle de calcul directement inspirés du cerveau humain et des réseaux de neurones biologiques, il est illustré à la figure II.5. L'objectif des ANN est de simuler l'intelligence humaine, le raisonnement et l'apprentissage pour résoudre les problèmes de prédiction et de classification. Le cerveau humain est constitué d'un réseau de neurones, spécialisés dans la transmission de messages par des processus électrochimiques.

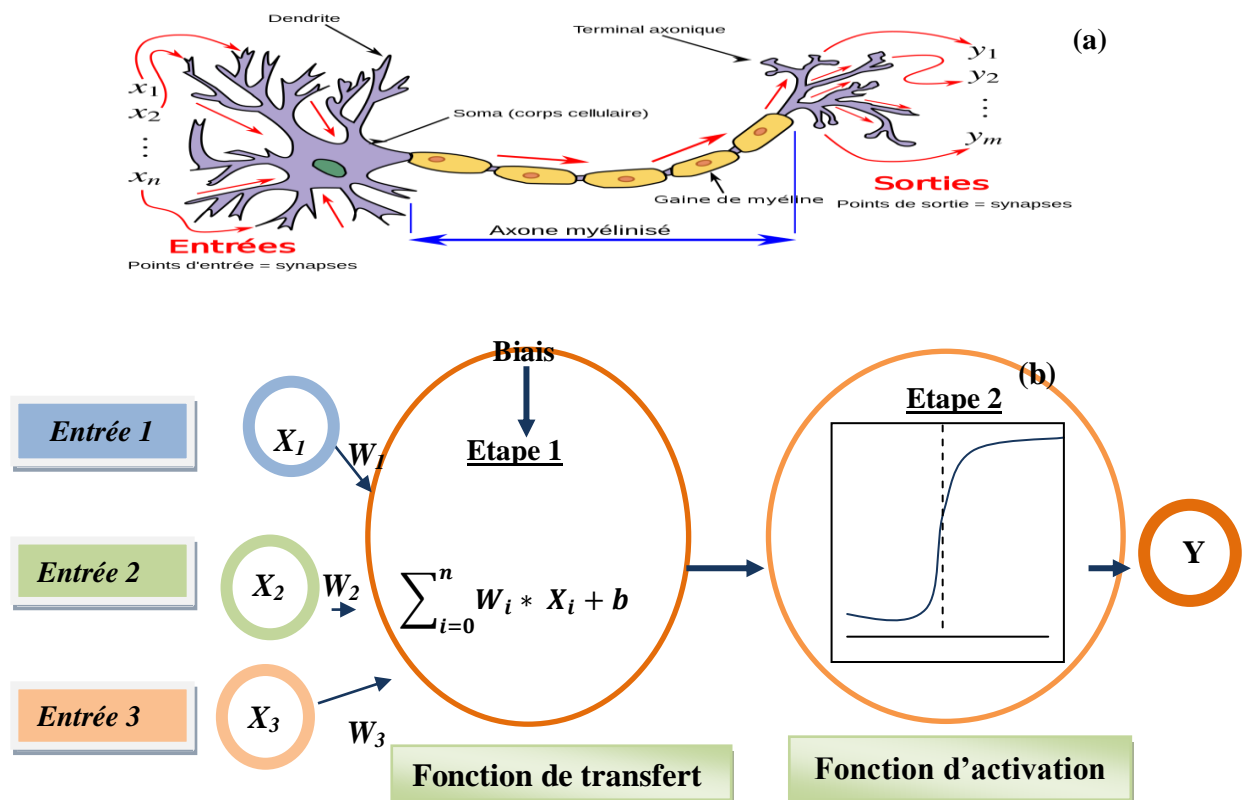


Figure II.5: Principe de fonctionnement des ANN. (a) Neurone biologique. (b) Neurone artificiel [27].

Les neurones interconnectés par des poids synaptiques (ou simplement des poids), identiques aux connexions synaptiques entre les axones et les dendrites du neurone biologique [27]. Un réseau de neurones peut être considéré comme un modèle mathématique de traitement réparti,

composé de plusieurs éléments de calcul non linéaire (neurones), opérant en parallèle et connectés entre eux par des poids. Il est fortement connecté de processeurs élémentaires fonctionnant en parallèle. Chaque processeur élémentaire calcule une sortie unique sur la base des informations qu'il reçoit. Dans un réseau les neurones sont disposés en plusieurs couches cette disposition permet de démultiplier leurs capacités en profitant de la composition des fonctions non linéaires réalisées par chacun des neurones. Les neurones artificiels sont souvent utilisés sous forme de réseaux qui diffèrent selon le type de connections entre les neurones, une cinquantaine de types peut être dénombrée. En guise d'exemples nous citons : le perceptron de Rosemblat, les réseaux de Hopfield, etc [28, 29].

3.1.1. Notion de couche :

Un réseau de neurones est un maillage de plusieurs neurones généralement organisés en couches. Un ensemble de n neurones possédant chacun p+1 entrées (p entrées + 1 biais). Les équations (II.3) et (II.4) expriment le potentiel et la sortie d'un neurone j de cette couche [29].

$$v_j^k = \sum_{i=1}^p x_i * w_{ij}^k + b_j^k \quad (\text{Eq II.3})$$

$$s_j^k = f_j^k(\sum_{i=1}^p x_i * w_{ij}^k + b_j^k) \quad (\text{Eq II.4})$$

Avec :

w_{ij}^k : Les poids reliant le neurone i de la couche k-1 au neurone j de la couche k ;




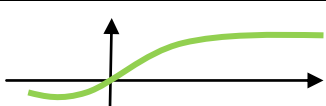
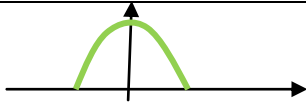
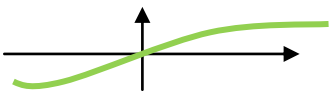
b_j^k : Le biais du neurone j de la couche k.

Nous distinguons trois types de couches [30]:

- **Couche d'entrée** : les neurones de cette couche reçoivent les valeurs d'entrée du réseau et les transmettent aux neurones cachés. Chaque neurone reçoit une valeur pas plus.
- **Couches cachées** : chaque neurone de cette couche reçoit l'information de plusieurs couches précédentes, effectue la sommation pondérée par les poids, puis la transforme selon sa fonction d'activation qui est en général une fonction sigmoïde. Par la suite, il envoie cette réponse aux neurones de la couche suivante.
- **Couche de sortie** : elle joue le même rôle que les couches cachées, la seule différence entre ces deux types de couches est que la sortie des neurones de la couche de sortie n'est liée à aucun autre neurone.

Pour le neurone artificiel la fonction d'activation a des différents types, les plus couramment utilisées dans le (Tableau II.1):

Tableau II.4: fonction d'activation les plus utilisées [31].

Nom de la fonction	Forme mathématique	Forme géométrique
Linéaire	$f = n$	
Linéaire saturée symétrique	$f = \begin{cases} -1, & \text{si } n \leq -1 \\ n, & \text{si } -1 \leq n \leq 1 \\ 1, & \text{si } 1 \leq n \end{cases}$	
Linéaire positive	$f = \begin{cases} n, & \text{si } n > 0 \\ 0, & \text{si } n \leq 0 \end{cases}$	
Sigmoïde	$f = \alpha \frac{e^{kn} - 1}{e^{kn} + 1}$	
Gaussienne	$f = e^{-n^2/\beta^2}$	
Tangente hyperbolique	$f = \frac{1 - e^{-2n}}{1 + e^{2n}}$	

3.2. Architecture des réseaux de neurones:

On distingue deux structures de réseau en fonction du graphe de leurs connexions, c'est-à-dire du graphe dont les nœuds sont les neurones et les arêtes les «connexions» entre ceux-ci [28]:

- Les réseaux neurones statiques (ou acycliques, ou non bouclés).
- Les réseaux neurones dynamiques (ou récurrents, ou bouclés).

3.2.1. Les réseaux neurones statiques :

Les réseaux de neurones directs sont les premiers et les plus simples réseaux neuronaux imaginés. Dans ces réseaux, l'information se déplace dans un seul sens et les connexions sont dirigées d'une couche d'indice inférieur vers une couche d'indice supérieur, soit une propagation vers l'avant uniquement (Feed forward), et ne comportent donc aucune connexion arrière (figure II.8) [32].

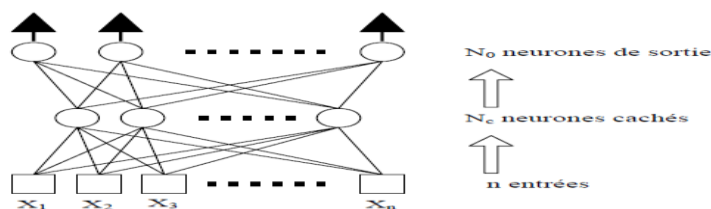


Figure II.6: Réseau de neurones à n entrées, une couche de N_c neurones cachés et N_0 neurones de sortie (Feed forward) [28].

3.2.2. Les réseaux neurones dynamiques :

L'architecture la plus générale pour un réseau de neurones est le réseau récurrent, dont le graphe des connexions est cyclique (figure II.9). Dans ces réseaux, lorsqu'on se déplace en

suivant le sens des connexions, il est possible de trouver au moins une sortie de neurone connectée à une entrée d'une couche d'indice inférieur (Feed forward back propagation) [32].

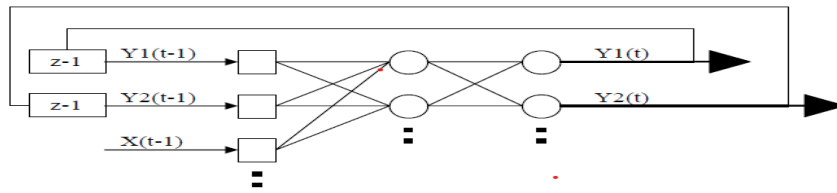


Figure II.7: Réseau de neurone bouclé (Feed forward back propagation) [28].

3.3.Apprentissage des réseaux de neurones artificiels :

Parmi les propriétés usuelles pour un réseau de neurones, la plus fondamentale est la capacité à apprendre de son environnement et à améliorer ses performances à travers l'apprentissage.

Cet apprentissage est un processus dynamique et itératif, réalisé par des algorithmes de calcul, permettant de modifier les paramètres d'un réseau pour réaliser la fonction entrée/sortie désirée. Il existe deux types d'apprentissages, supervisé et non supervisé [32].

- **Apprentissage supervisé :** Un apprentissage est dit supervisé lorsque l'on force le réseau à converger vers un état final précis, en même temps qu'on lui présente un motif. Ce genre d'apprentissage est réalisé à l'aide d'une base d'apprentissage, constituée de plusieurs exemples de type entrées-sorties (les entrées du réseau et les sorties désirées ou encore les solutions souhaitées pour l'ensemble des sorties du réseau). La procédure usuelle dans le cadre de la prévision est l'apprentissage supervisé (ou à partir d'exemples) qui consiste à associer une réponse spécifique désirée à chaque signal d'entrée. La modification des poids s'effectue progressivement jusqu'à ce que l'erreur (ou l'écart) entre les sorties du réseau (ou résultats calculés) et les résultats désirés soient minimisés.

Cet apprentissage n'est possible que si un large jeu de données est disponible et si les solutions sont connues pour les exemples de la base d'apprentissage [28].

- **Apprentissage non-supervisé :** Contrairement à l'apprentissage supervisé, seules les valeurs d'entrée sont disponibles dans ce type d'apprentissage non supervisé qui est appelé aussi "apprentissage par compétition". Dans ce cas, les exemples présentés à l'entrée provoquent une auto-adaptation du réseau afin d'engendrer des valeurs de sortie qui soient proches en réponse à des valeurs d'entrée similaires [33].

3.4.Algorithme d'apprentissage :

Pour chaque type de réseaux de neurones artificiels, il existe des méthodes ou des algorithmes d'apprentissage permettant une modification des poids et de biais. On retrouve plusieurs algorithmes d'apprentissage tels que l'algorithme du perceptron, la règle d'apprentissage de Hebb, la règle d'apprentissage de Widrow-Hoff (règle Delta) ainsi que des algorithmes

généralisés de Widrow-Hoff pour les réseaux multicouches (rétropropagation du gradient de l'erreur...). Pour rendre l'optimisation plus performante, il est recommandé d'utiliser les méthodes de second ordre. Le calcul est efficace comparativement à la méthode du premier ordre mais le temps nécessaire est très long. Si on utilise la technique de la descente de gradient, l'obtention des paramètres architecturaux optimaux se fera par comparaison des performances obtenues pour différentes architectures de réseaux neurones [28,33].

Le tableau II.2 présente brièvement les algorithmes d'apprentissage de rétro-propagation implémentés dans Matlab.

Tableau II.5: les algorithmes d'apprentissage de rétro-propagation implémentés dans Matlab [29].

Algorithme	Code Matlab	Caractéristiques
Levenberg Marquardt		
Levenberg Marquardt	trainlm	C'est l'algorithme d'apprentissage le plus rapide pour les réseaux de taille modérée. Il a la caractéristique de réduction de mémoire pour l'utilisation quand l'échantillon d'apprentissage est grand.
Descente du gradient		
Descente du gradient avec moment et taux d'apprentissage variables	traingdx	Descente du gradient avec moment et taux d'apprentissage variables
Descente des gradients conjugués		
Scaled conjugate gradient	trainscg	Seul algorithme de gradients conjugués qui n'exige aucune recherche de ligne. Très bon algorithme d'apprentissage en général.
Descente des gradients conjugués avec la méthode de reprises Powell-Beale	traincgb	Nécessite une mémoire de stockage légèrement plus grande que traincgp. Convergence généralement plus rapide.
Descente des gradients conjugués avec la méthode de mise à jour de Fletcher-Reeves.	traincgf	Possède la plus petite mémoire de stockage parmi les algorithmes de gradient conjugués.
Descente des gradients conjugués avec la méthode de	traincgp	Nécessite une mémoire de stockage légèrement plus grande que traincgf. Convergence plus rapide

mise à jour de Polak-Ribière.		sur quelques problèmes.
-------------------------------	--	-------------------------

Quasi-Newton

BFGS quasi-Newton	trainbfg	Exige le stockage d'une approximation de la matrice Hessienne et nécessite de gradients conjugués. Il possède habituellement une convergence plus rapide.
Sécante à un pas	trainoss	Exige moins de stockage et de nombre d'épochs que l'algorithme BFGS. On peut considérer de quasi-Newton complets et les algorithmes de gradients conjugués.

Régularisation Bayésienne

Régularisation Bayésienne	trainbr	Mise à jour des poids et des biais selon l'optimisation de Levenberg Marquardt. Il réduit au minimum la combinaison d'erreurs quadratiques et des poids et détermine ensuite la combinaison correcte afin de produire un réseau avec une capacité de déterminer l'architecture de réseau optimum.
---------------------------	---------	---

4. La méthodologie :

Pour crier un modèle il faut suivi des étapes de la démarche méthodologique, sont les suivant [33]:

1^{er} Etape : Domaine expérimental et domaine d'étude :

Après avoir sélectionné les facteurs à utiliser, les différents facteurs sélectionnés doivent être rassemblés au centre et réduits de manière à ce qu'ils aient la même influence sur la construction du modèle. Ensuite, il faut choisir la forme du domaine d'étude. Il peut être:

- **Sphérique :** le domaine expérimental est sélectionné autour d'un point d'intérêt central ;
- **Cubique :** le domaine expérimental est sélectionné en fonction de la plage de variations différentes facteurs ;
- **Quelconque :** on utilise un domaine hypersphérique ou hypercubique dans le quel une ou plusieurs parties sont exclues (zone d'étude).

2^{eme} Etape : Proposition d'un modèle :

Pour étudier un seul problème on a largement de variété des modèles, juste il doit être suivi le type de problème pour choisir le modèle approprié de une famille de fonctions, soit un modèle statique ou dynamique ou bien pour se traduire son modèle par des équations soit des équations différentielles ou algébriques, linéaires ou bien non linéaires...etc. Il faut donc choisir un modèle parmi une famille de fonctions. Le problème qui se pose donc est le choix

de cette famille de fonctions et le choix de la complexité retenue pour le modèle postulé. Dans tous les cas, ces modèles doivent [34] :

- bien représenter la réponse expérimentale en fonction des variables d'entrées sur le domaine d'étude.
- permettre d'obtenir une estimation satisfaisante (suivant un certain critère) de la grandeur à modéliser.

3^{ème} Etape : Création du plan d'expériences

Cette étape de création du plan d'expériences consiste à déterminer les expériences à réaliser par rapport au choix de modèle décidé à la deuxième étape.

4^{ème} Etape : Estimation des paramètres du modèle

L'estimation des paramètres du modèle diffère suivant la famille de fonctions choisie. Dans le cas des modèles linéaires en leurs paramètres, l'estimation des paramètres met en jeu des techniques d'algèbre linéaire ; dans le cas des modèles non linéaires, des méthodes d'optimisation plus élaborées sont utilisées.

5^{ème} Etape : Validation du modèle

A la fin de l'étape de validation, il y a deux possibilités :

- soit le modèle est validé, auquel cas il représente bien le phénomène étudié dans le domaine expérimental. L'objectif de la modélisation est atteint : ce modèle peut être mis en œuvre pour faire de la prévision sur l'ensemble du domaine expérimental.
- soit le modèle n'est pas validé, auquel cas il faut proposer un autre modèle au sein de la même famille de fonctions (changer la complexité du modèle) ou bien proposer une autre famille de fonctions.

5. Les travaux antérieurs sur les spinelles :

- **S.Boumaza1 et al (2007)** ont réalisé une étude sur la production catalytique et photo-catalytique d'hydrogène sur les spinelles CuCr_2O_4 et ZnCr_2O_4 , ils ont été testés positivement pour la réaction de conversion de CO en $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (Water Gas Shift Reaction) et en photocatalyse. Une meilleure activité catalytique et photo-catalytique est démontrée sur CuCr_2O_4 . Par ailleurs, il a été observé que la photo-activité est très sensible au sel précurseur et à la méthode de préparation des oxydes élaborés [35].
- **S.CHEMLAL et al (2000)** ont réalisé une nouvelle membrane par l'élaboration de membranes de spinelle de cobalt CoAl_2O_4 et de spinelle de MANGANESE MnAl_2O_4 , Les sols ont été préparés en utilisant la voie de déstabilisation colloïdale du procédé sol-gel, à partir d'un sol d'alumine (0,5 M) obtenu par peptisation de boehmite par

l'acide nitrique et une solution aqueuse (0,5 M) de chlorure de cobalt ou d'acétate de manganèse respectivement pour CoAl_2O_4 et MnAl_2O_4 . Les membranes ont été préparées par coulage. L'épaisseur des couches déposées sur un support tubulaire d'alumine de diamètre de pores 0,2 μm est d'environ 3 μm . Les diamètres de pores ont été mesurés par adsorption-désorption d'azote pour les membranes calcinées à 450°C et 600°C. Pour la caractérisation dynamique des membranes, les perméabilités à l'eau et les seuils de coupure ont été déterminés [36].

- **N. Mironova-Ulmane et al (2015)**, ont été réalisé l'étude de Up-conversion and photoluminescence in Er^{3+} single crystal MgAl spinel, à partir de l'étude de la luminescence traditionnelle et la luminescence de conversion du monocristal de MgAl_2O_4 dopé avec des ions d'erbium obtenus par la méthode Verneuil. Les mesures spectrales résolues dans le temps des bandes de luminescence à conversion ascendante verte et rouge montrent qu'une partie de l'accumulation est présente dans la cinétique de la luminescence à conversion ascendante. Cela signifie que le processus de transfert d'énergie est impliqué dans la création de la luminescence. Compte tenu de la concentration relativement faible d' Er^{3+} dans le matériau (0,12 % en masse), le mécanisme de conversion ascendante devrait être l'absorption de l'état excité puisque la distance moyenne entre les ions erbium est élevée. Les considérations susmentionnées suggèrent que les ions activateurs sont regroupés dans le matériau, ce qui est confirmé par l'analyse au microscope électronique à balayage [37].

6. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons essayé d'introduire les plans d'expériences et les réseaux de neurones d'une manière simple que nous aurons besoin pour notre étude. Nous avons distingué deux familles de modèles : les modèles linéaires par rapport aux paramètres comme les polynômes, et les modèles non linéaires par rapport aux paramètres comme les réseaux de neurones.

III

matériels

et

méthodes

1. Introduction :

Ce chapitre a été réservé à la présentation de la préparation d'un semi-conducteur de structure MgBi_2O_4 de structure **spinelle** par voie nitrate. Une brève description des différentes méthodes d'analyse employées pour la caractérisation du matériau synthétisé a été décrite.

Les matériels utilisés, les techniques analytiques, le colorant choisi et les protocoles expérimentaux utilisés, particulier à la technique de photodégradation de colorant seront illustrés à la fin du chapitre.

2. Présentation du colorant :

Le bleu basique est le colorant utilisé, la structure chimique et les caractéristiques sont présentées au-dessous.



Figure III.3: le colorant bleu basique BB41.

2.1. Propriétés physico-chimique du bleu basique 41 et critère de choix :

Le bleu basique 41 est un colorant cationique, molécule polycyclique, contient des hétéroatomes d'azote et de soufre dans sa structure. Il a plusieurs applications notamment dans le monde de textile. Sa structure chimique et son spectre UV-visible sont représentés respectivement sur les figures III.2 et III.3.

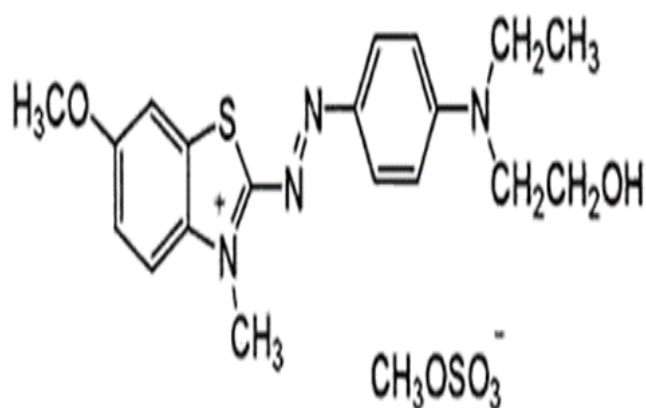


Figure III.4: Structure chimique du bleu basique [38].

Tableau III.6 Propriétés physico-chimiques du bleu basique 41 [38].

Le nom commercial	Sandocryl brillant bleu B-RLE 300%
Nom selon CI	Basic Blue 41
Nom selon l'IUPAC	2-[N-ethyl-4-[(6-methoxy-3-methyl-1,3-benzothiazol-3-ium-2-yl) diaziny] anilino] ethanol.
Formule brute	$C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$
Type	cationique
λ_{\max} (nm)	610

De plus, le choix du bleu de méthylène est basé sur les raisons suivantes :

- Il est soluble dans l'eau ;
- Il a une très faible vitesse de dégradation par photolyse ;

2.2. Détermination de la longueur d'onde du bleu basique :

la détermination de la longueur d'onde du bleu basique est une étape préliminaire. Le spectre en UV-visible de la concentration de 10 mg/L du BB41 est obtenu par un balayage spectral de 280 à 800 nm (figure III.2)

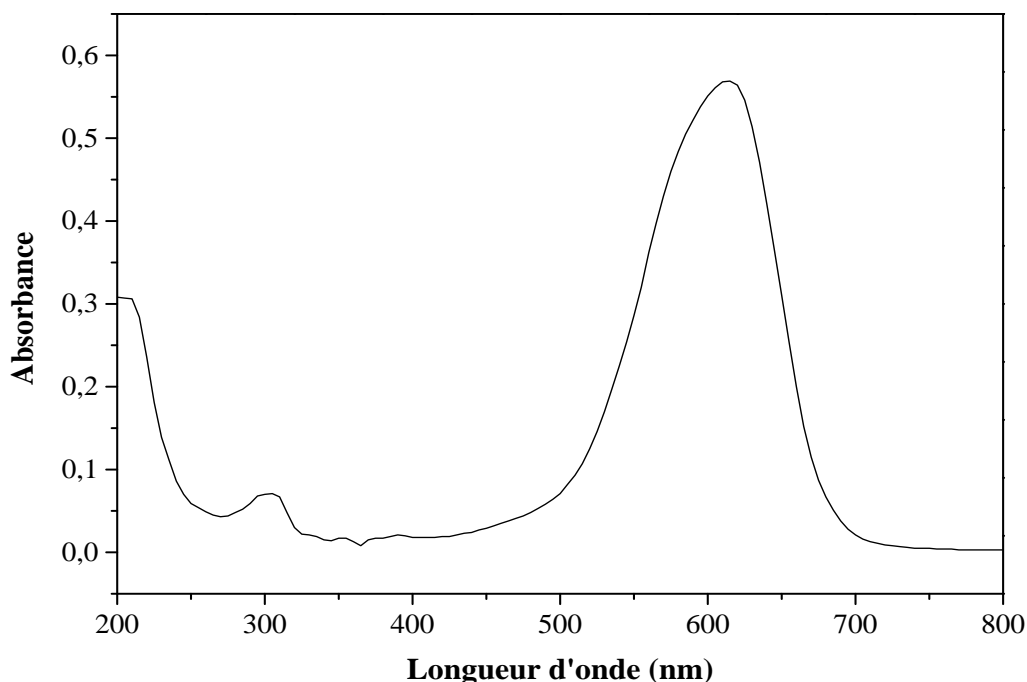


Figure III.3 : Détermination de la longueur d'onde et l'absorption maximale de l'UV-visible du bleu basique de concentration, $C = 10$ mg/L, $\lambda_{\max} = 610$ nm.

2.3. Détermination de la concentration en bleu basique en solution :

La solution du bleu basique a été préparée en utilisant l'eau distillée pour avoir une solution mère de concentration 50 mg/L. Cependant, pour une bonne reproductibilité des résultats de la photocatalyse, une plage des concentrations variées entre 0 et 50 mg/l a été préparée à partir de la solution mère. Les concentrations du bleu basique ont été analysées en mesurant leur absorbance à 610 nm. Une courbe d'étalonnage des absorbances (figure III.4) en fonction des ces concentrations en bleu basique est obtenue. Cette courbe a une équation qui permet de déterminer les concentrations résiduelles du colorant (Eq III.1).

$$\text{Abs} = 0.0465C \quad (\text{Eq III.1})$$

Avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.9971$.

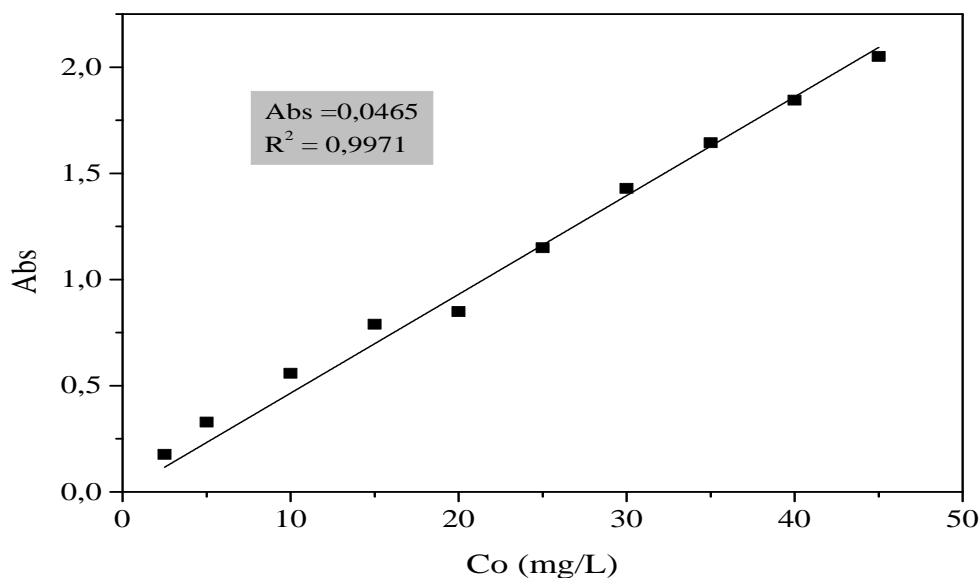
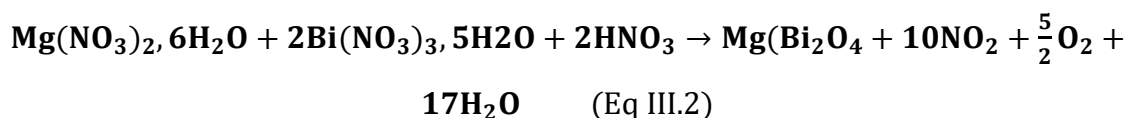


Figure III.4: Droite d'étalonnage du BB41

La courbe d'étalonnage a été réalisée avec un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde 610nm correspondante au maximum d'absorbance du colorant. Elle obéit à la loi de Beer-Lambert pour les concentrations comprises entre 0 et 50mg/l.

3. Préparation du semi-conducteur (catalyseur):

Le $MgBi_2O_4$ a été préparé à partir de deux composés par voie nitrate, nitrate de magnésium et nitrate de bismuth par voie nitrate selon la réaction suivante :



Une solution de $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, \text{ pureté } 99\%)$ est préparée par dissoudre 7.6739 g dans 50 ml de l'eau distillée et une autre solution de $(Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O ; 98\%)$ est préparée par dissoudre 29.3308 g dans 100 ml du volume d'acide nitrique (HNO_3), puis on a mélangé ces deux solutions dans un bécher pendant 15 min pour l'homogénéiser; puis on l'a été déshydraté sur un *agitateur magnétique chauffant* à trois étapes séparatives : en premier pendant 12 heures à $T=80\text{ }^\circ\text{C}$, après à $105\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures puis 6 heures à $300\text{ }^\circ\text{C}$ sur plaque chauffante. Puis on a broyé la masse par un mortier en agate. Ensuite, on a soumis cette masse à la calcination à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pour 4 heures dans un four à moufle, puis on a été complété la calcination de la poudre par étapes à trois intervalles de la température : $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ et $700\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 heures pour chaque température [39]. Puis on a été laissé la masse refroidir dans un dessiccateur puis broyer par un mortier en agate. On a obtenu de $MgBi_2O_4$ en poudre (figure III.5).

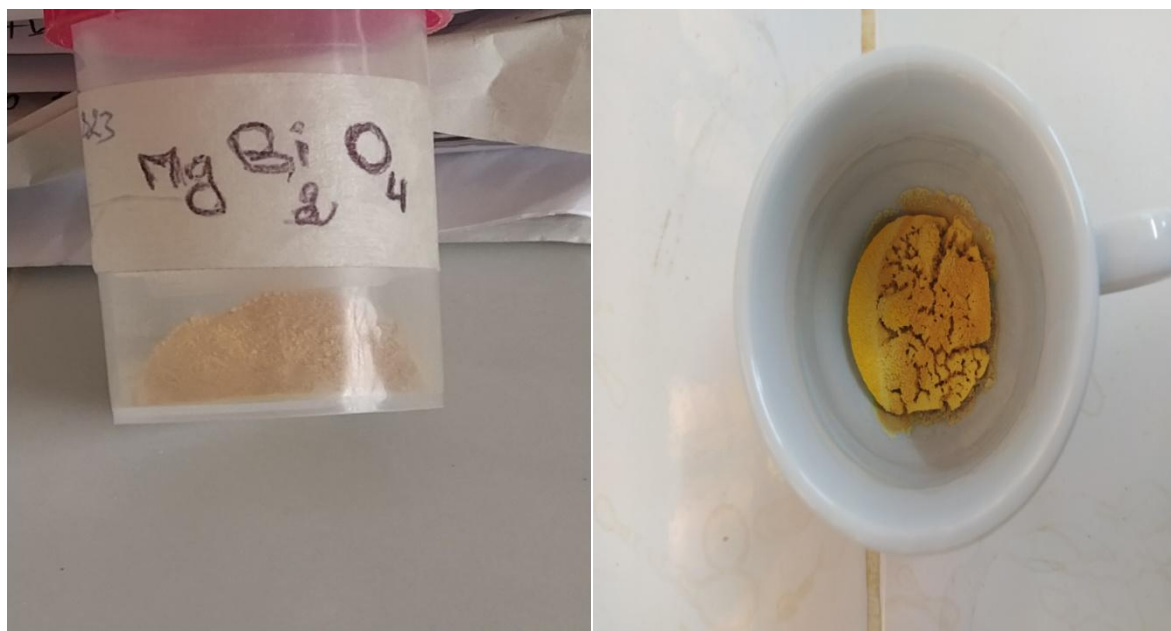


Figure III.5: Poudre de $MgBi_2O_4$.

3.1. Caractérisation du semi-conducteur :

Pour caractériser notre semi-conducteur on a utilisé les trois techniques:

3.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB):

La microscopie électronique à balayage (SEM en anglais Scanning Electron Microscopy) est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon. Fondé dans les années 1930 sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne. MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de des excitations). Le volume d'émission des photons X, de l'ordre du μm^3 , dépend de l'énergie des électrons incidents, du numéro atomique moyen de l'échantillon cible et de l'énergie du niveau initialement ionisé [40].

3.1.2. Granulométrie laser (GL) :

Granulométrie laser est une analyse qui permet de mesurer de la taille des particules fines. Le principe de la mesure est L'échantillon à analyser est inséré dans le passeur d'échantillon. Ce dernier dispose d'un agitateur et d'une pompe, et fait ainsi circuler l'échantillon au travers d'une lentille située dans la granulométrie. Deux rayons lasers sont utilisés lors de la mesure. Leur diffraction est mesurée au travers de l'intensité du rayonnement reçue par deux bancs de

capteurs. La théorie de Mie est alors utilisée pour modéliser le signal mesuré par les capteurs. La distribution granulométrique est déduite de l'ajustement du signal théorique sur le mesuré. On obtient ainsi une distribution volumique de la taille des particules [41].

3.1.3. Diffraction des rayons X (DRX):

La diffractométrie par rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière, par la réalisation de la loi de Bragg. Cette diffraction n'a lieu que sur les phases cristallines, elle permet de distinguer et de quantifier les formes cristallines présentes dans un composé. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques, de longueur d'onde λ , parvient sur un matériau cristallin, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux ; si ceux-ci sont en phase, interférence constructive, l'intensité est observable. L'intensité présentera alors des maxima dans certaines directions propres au matériau : c'est le phénomène de diffraction [42].

4. Les techniques d'analytiques :

Au cours de réalisation de ce travail une seule technique analytique utilisée pour suivie la concentration du polluant. Cette technique est la spectrophotométrie UV-visible.

- **la spectrophotométrie UV-visible :**

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. -Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert [43]:

$$A = -\log T = \epsilon l C \quad (\text{Eq III.3})$$

Avec :

T : est la transmittance ;

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire ; c 'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée, en $\text{l.mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$

C : la molarité.

5. Etude de la photodegradation sur MgBi_2O_4 :

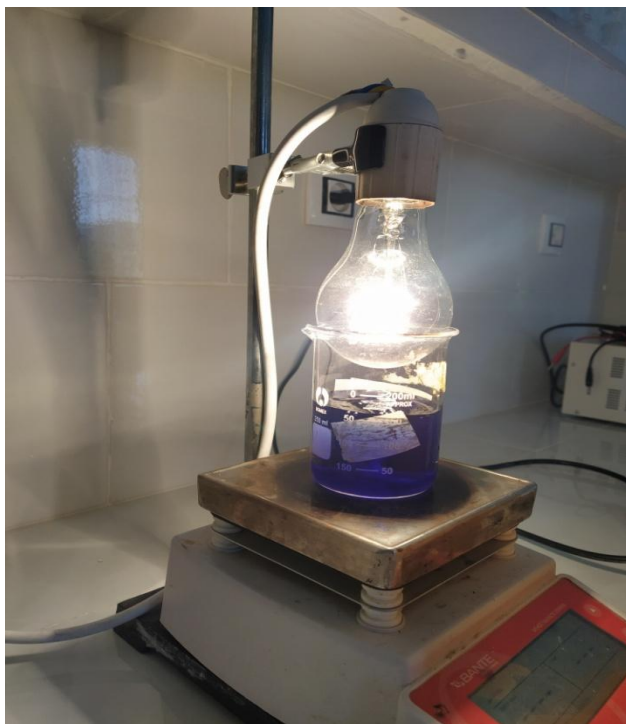
5.1. Protocole expérimental :

Le polluant BB41 a été sélectionné comme polluants modèles pour l'étude de l'efficacité photocatalytique du MgBi_2O_4 en suspension sous irradiation artificiel.

Avant d'entamer l'étude de photodégradation du polluant, la comparaison de l'efficacité de différents procédés de traitement à savoir l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse est réalisée. Les tests de l'adsorption ont été effectués en présence du catalyseur à l'abri de la lumière et le test de photolyse est réalisé sous rayonnement artificiel et sans addition du catalyseur. Enfin le test de la photocatalyse est effectué en présence simultanée du catalyseur et du rayonnement artificiel. Tous ces tests sont effectués sur une solution de concentration C_0 de 30 ppm, à pH libre et une dose de 0.25 g.L^{-1} en MgBi_2O_4 .

Les solutions aqueuses à traiter ont été préparées par dissolution de la quantité du polluant correspondante à la concentration souhaitée dans de l'eau purifiée. Une quantité requise du catalyseur est ensuite dispersée dans 200 mL de la solution dans un réacteur en batch sous forme de bécher (figure III.6).

Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique (450 tr.min^{-1}) à l'obscurité pendant 60 minutes pour assurer l'équilibre d'adsorption, puis exposé à la lampe artificielle aussi sous agitation. Des prélèvements de 5 mL ont été prenes à des intervalles de temps réguliers et laissés décanter. Puis ils ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la concentration résiduelle du polluant.



**Figure III.6: Dispositif expérimental utilisé
(en mode batch).**

5.2. Etude paramétrique :

Une étude paramétrique a été réalisée pour étudier l'influence des différents paramètres sur le rendement de la réaction photocatalytique, à savoir la dose du catalyseur et la concentration initiale en polluant (C_0).

Afin d'obtenir la valeur optimale de chaque paramètre, plusieurs valeurs ont été étudiées dans la même durée avec la même intensité d'une lampe artificielle.

5.2.1. Effet de la dose du catalyseur :

D'après les travaux de la littérature, le rendement de la réaction photocatalytique est influencé par la variation de la dose du catalyseur [44]. Donc, la connaissance de la dose optimale est importante. L'influence de la dose du catalyseur variant de 0,25 à 0,75 g.L⁻¹ sur la photodégradation du polluant avec une concentration C_0 fixée à 10 mg.L⁻¹ a été étudiée.

5.2.2. Effet de la concentration initial du polluant C_0 :

Les eaux usées contenant des polluants organiques sont souvent déversées dans l'environnement naturel à des concentrations très élevées [45] et peuvent avoir des conséquences insupportables pour l'écosystème si des travaux de traitement appropriés ne sont pas effectués.

Il semble donc intéressant d'étudier l'effet de la modification de la concentration initial C_0 sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique. Cette approche a été réalisée en maintenant les autres paramètres (le temps et la dose du catalyseur) à leurs valeurs optimales pour différentes valeurs de C_0 de 10, 30 et 50 ppm. Les expériences ont été réalisées sous une lampe artificielle, à pH libre et à une dose de $MgBi_2O_4$ de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$

6. La modélisation de la photocatalyse :

Pour optimiser la photocatalyse on a utilisé deux méthodes expérimentales : la méthodologie de la surface de réponse et la méthodologie des réseaux neurones artificiels avec les mêmes paramètres, et comparé les résultats obtenues.

La méthodologie de la surface de réponse (RSM) a été utilisée pour identifier les effets simples et les interactions des paramètres affectant le rendement de la photocatalyse. Cette méthodologie réduit le nombre d'expériences réalisées et permet à création d'un modèle qui prend en compte les interactions entre les variables, réduisant ainsi le temps et le cout des expériences.

La forme polynôme est le modèle final issu de l'étude par RSM qui associe la corrélation mathématique aux variables (facteurs):

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n a_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^n a_{ij} x_i x_j \quad (\text{Eq III.4})$$

Où :

- **Y** : est la réponse ou la grandeur d'intérêt, elle est mesurée au cours de l'expérimentation ; pour notre cas c'est le rendement d'élimination du colorant (%);
- **X_i, X_j** : les variables indépendantes étudiées, représente le niveau des facteurs i et j respectivement;
- **a₀, a_i, a_{ii}, a_{ij}** : sont les coefficients du modèle.

Le plan Box-Behnken, basé sur la méthodologie RSM a été appliqué pour notre étude d'optimisation, en utilisant le logiciel JMP 8.0. Nous avons choisi 03 facteurs les plus influents sur le procédé de traitement à savoir : le temps requis de l'expérience (codé X₁), la dose du catalyseur (codé X₂) et la concentration initiale du colorant (codé X₃).

Nous avons réalisé des études préliminaires pour déterminer les valeurs minimales (niveau -1) et maximales (niveau +1) des trois paramètres, ces niveaux sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Domaine expérimental des facteurs.

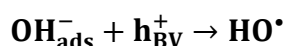
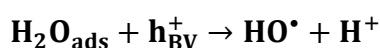
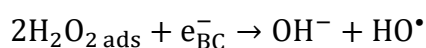
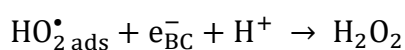
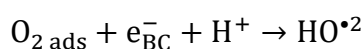
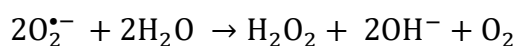
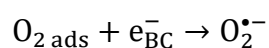
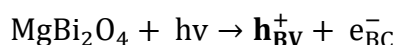
Facteurs	Code	Niveaux		
		-1	0	+1
Temps (min)	X ₁	60	180	300
La dose du catalyseur (g.L ⁻¹)	X ₂	0.25	0.5	0.75
La concentration en polluant (ppm)	X ₃	10	30	50

Tous les autres paramètres sont maintenus constants lors de l'expérience : volume de la solution : 200 mL et la vitesse d'agitation de 450 tr.min⁻¹.

La méthodologie de réseaux neurones artificiels est basée sur l'optimisation des réponses

7. Etude du mécanisme de dégradation :

Lors la photocatalyse, plusieurs espèces actives sont générées à savoir : les trous (h⁺), les électrons (e⁻), les radicaux hydroxyles (HO[•]) et les radicaux superoxydes (O₂^{•-}). Le processus de photodégradation d'un polluant peut se produire par une ou plusieurs espèces actives dont le mécanisme global sur MgBi₂O₄ se résume comme suit :



Polluants + (HO[•], O₂^{•-}, h⁺) sous – produits → CO₂ + H₂O → sous – produits → CO₂ + H₂O + sels minéraux [46].

Pour déterminer les espèces actives et comprendre le mécanisme de la photocatalyse du bleu basique sur MgBi₂O₄, nous avons utilisé quatre inhibiteurs (scavengers). Le rôle de ces inhibiteurs est de piéger ces espèces et inhiber la réaction photocatalytique. L'acide éthylène

diamine tétraacétique (EDTA), le benzoquinone ($C_6H_4O_2$), l'Iso-propanol (C_3H_8O) et le nitrate d'argent ont été utilisés pour piéger respectivement : h^+ , $O_2^{\bullet-}$, HO^{\bullet} , e^- [47,48].

Cinq expériences ont été réalisées en parallèle. Les quatre inhibiteurs ont été ajoutés respectivement dans les quatre solutions préparées. La cinquième constitue le blanc. Ces expériences ont été réalisées à une concentration C_0 de 30 ppm du polluant et une dose de $0.25g.L^{-1}$ du semi-conducteur, à pH libre et sous rayonnement artificiel pour une durée de traitement de 300 minutes précédée par une durée de 60 minute d'adsorption.

8. Le rendement d'élimination du bleu basique 41 :

Afin de suivre l'élimination du colorant par les tests au dessus, on doit calculer le rendement d'élimination, il a calculé par la formule suivante :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Avec :

C_0 : la concentration initiale du colorant en (mg/l) ;

C_t : la concentration du colorant à temps t en (mg/l).

Conclusion

Le chapitre III a pour objectif de présenter la partie matériel et méthodes utilisée dans cette étude tels que : la préparation du semi-conducteur, les protocoles expérimentaux.

Les méthodes de caractérisation physico-chimiques du semi-conducteur comme : la spectroscopie UV-visible, la diffraction des rayons X DRX, le microscope électronique à balayage MEB et la granulométrie laser pour mesurer la taille fine du semi-conducteur en poudre.

IV

Résultats

et

Discussion

1. Introduction

Ce chapitre a élaboré la discussion des résultats suite aux études d'optimisation de la photodégradation du Bleu Basique 41 (BB41) par l'utilisation d'un semi-conducteur de type spinelle $MgBi_2O_4$.

Ces résultats sont répartis sur cinq parties distinctes.

- Au premier lieu, on a caractérisé notre semi-conducteur par les caractéristiques structurales et texturales ainsi que la composition chimique.
- La deuxième partie est consacrée à l'étude de la photocatalyse du colorant BB41 en présence de $MgBi_2O_4$.
- La troisième partie est l'application des plans d'expériences et des réseaux neurones artificiel sur la photocatalyse, qui sont destinés à étudier les effets de différents facteurs par l'optimisation et modélisation du nombre d'expérience.
- L'étude de la cinétique de photodégradation du colorant est contrôlée par l'application du modèle Langmuir- Hinshelwood.
- Et la partie finale est d'identifier les espèces responsables dans la réaction photocatalytique du BB41 en présence de $MgBi_2O_4$.

2. Caractérisation du semi-conducteur

Pour caractériser le photocatalyseur, on a fait d'analyses : morphologique et structurel.

2.1. Etude morphologique

2.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le catalyseur étudié est le semi-conducteur $MgBi_2O_4$. La structure de sa surface a été analysée par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La figure (IV.1) montre une porosité très développée sur toute la surface de l'échantillon avec une certaine hétérogénéité.

L'analyse chimique du $MgBi_2O_4$ par EDX (analyse ponctuel), présente des éléments chimiques en masse (%) entre Mg et Bi des différentes proportions, selon le partie d'analysée, par haut et faible contraste, comme la figure (IV.1 : A, B, C et D) montre: (A) : Bi = 87.60%, Mg = 12.40%. (B) : Bi = 86.48%, Mg = 13.52%. (C) : Bi = 91.34%, Mg = 08.66%. (D) : Bi = 95.00%, Mg = 05.00%. Selon les résultats obtenus, on remarque que le pourcentage massique de Bi supérieur à le pourcentage Mg parce que le coefficient stœchiométrique de bismuth supérieur de magnésium selon la réaction chimique $MgBi_2O_4$.

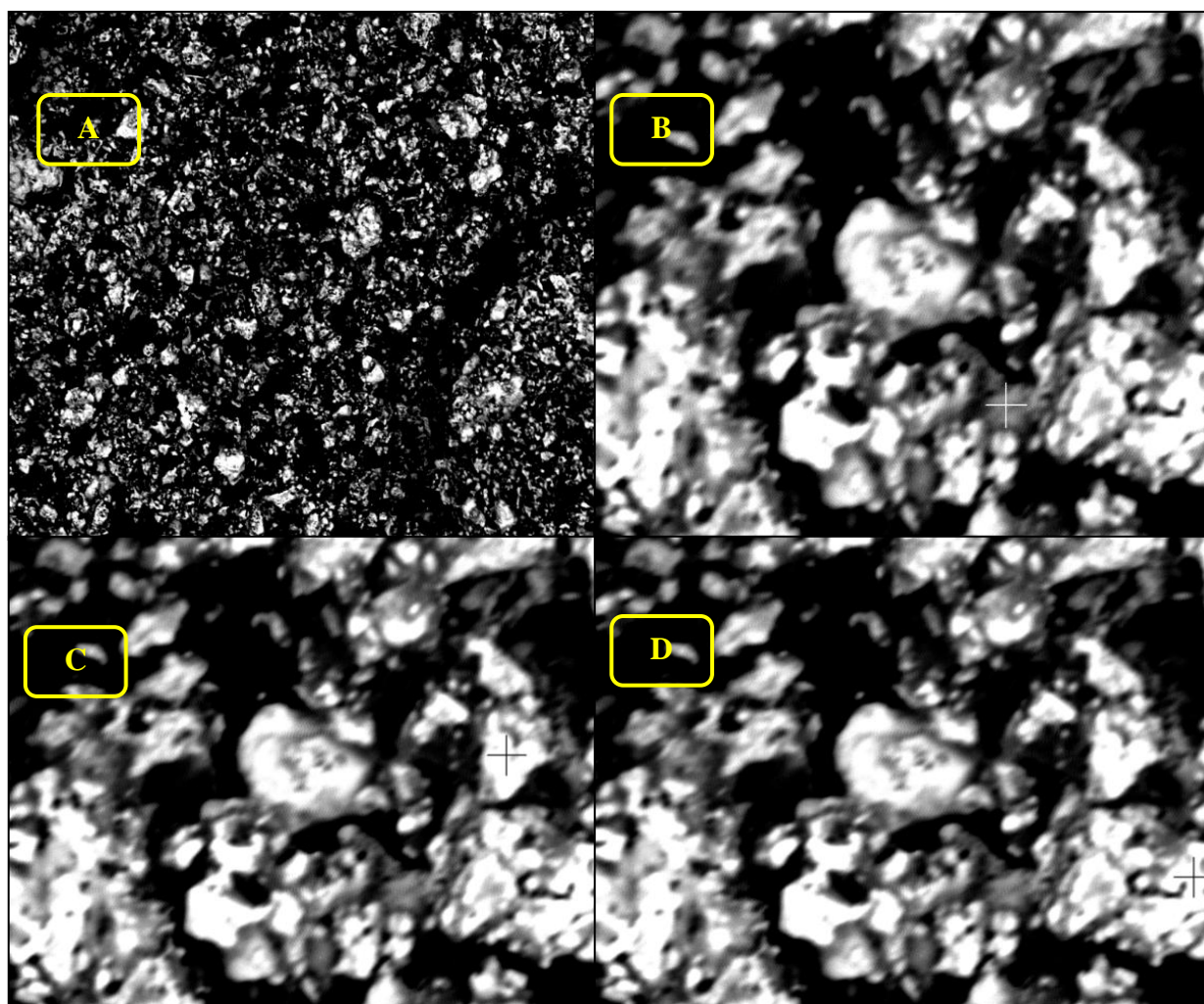


Figure IV.1: Images A, B, C et D du catalyseur MgBi_2O_4 par la Microscopie Electronique à Balayage.

2.1.2. Granulométrie laser (GL)

La granulométrie laser nous aide obtenir l'échelle de la taille de notre semi-conducteur en poudre. Les figure (IV.2 a et b) montre que la particule est de limon très fin, elle a un diamètre à l'ordre de $3,91 \mu\text{m}$.

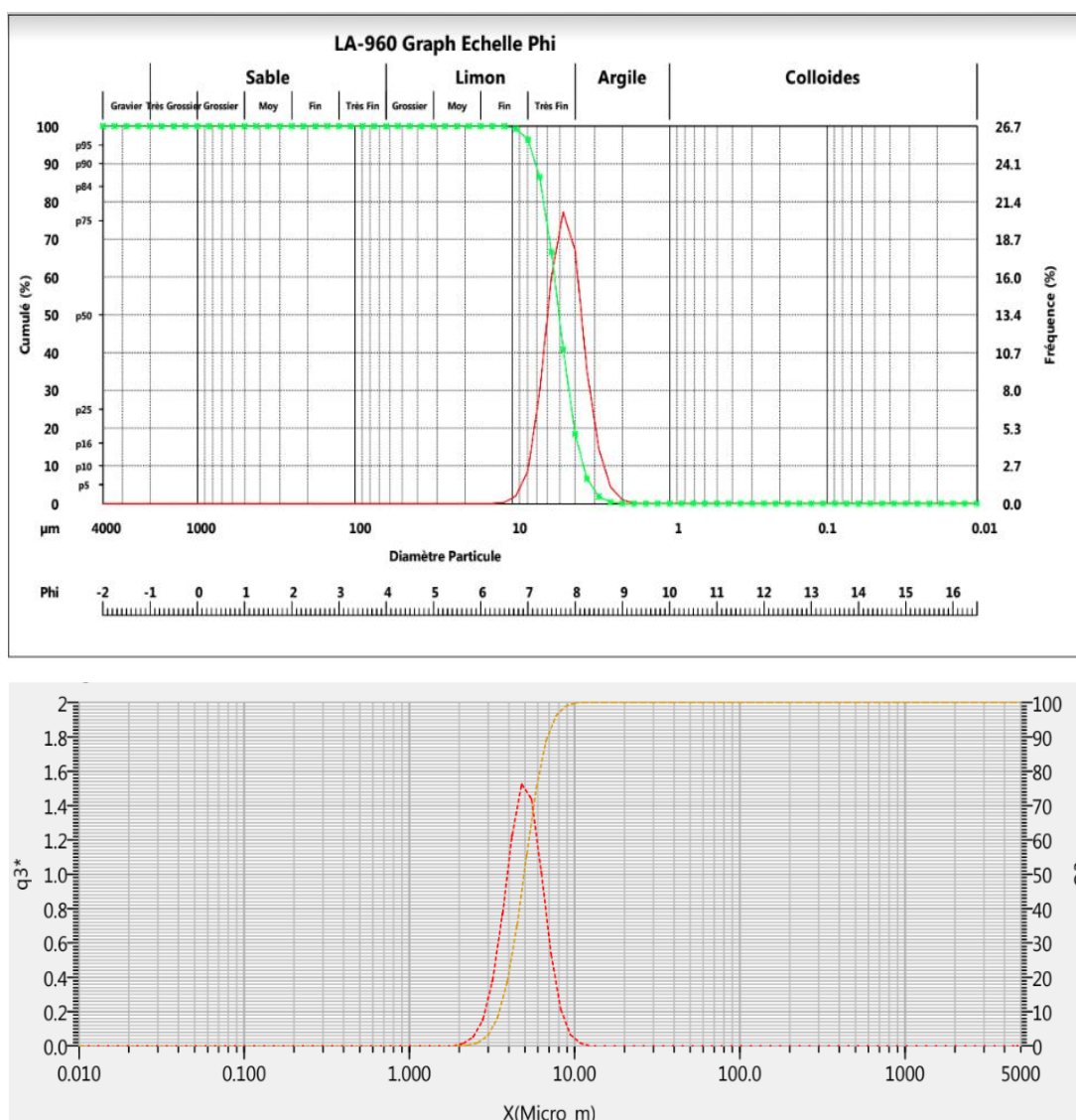


Figure IV.2: Répartition granulométrique du $MgBi_2O_4$.

2.2. Etude structurale

2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX):

Le spectre associé au $MgBi_2O_4$ anodisé, met en évidence la présence de plusieurs pics (figure (IV.3) à l'échelle l'intensité en fonction de 2θ) relative au $MgBi_2O_4$ à : 25.78° (196.12), 27.42° (1000.00), 33.14° (672.72), 37.62° (140.81), 46.41° (191.07), 48.64° (107.61), 52.33° (156.95), 53.01° (116.18), 54.83° (140.12) indiquant que le semi-conducteur $MgBi_2O_4$ a une structure cristallographique.

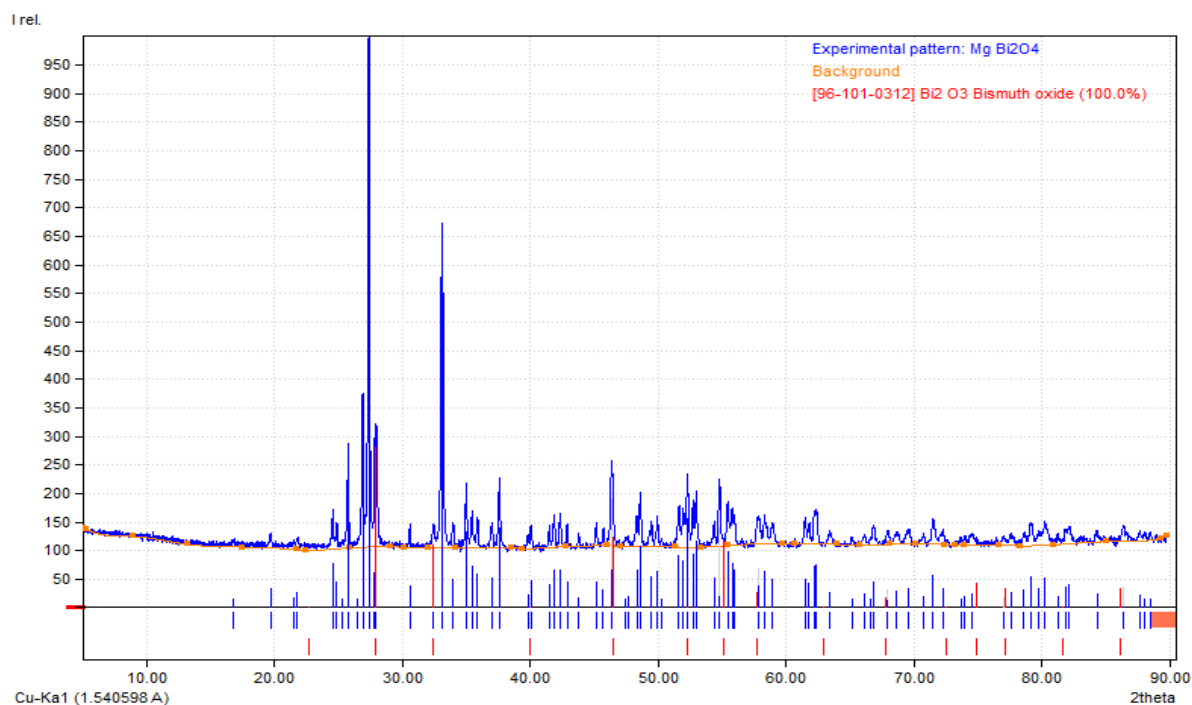


Figure IV.3: Diffractogramme DRX du $MgBi_2O_4$ (intensité en fonction de 2θ).

3. Photodégradation du BB41 en présence de $MgBi_2O_4$

3.1. Tests préliminaire

Des tests préliminaires ont été réalisés afin d'évaluer l'apport réel de chaque procédé intervenant durant l'élimination du BB41, à savoir : la photolyse, l'adsorption et la photocatalyse en présence de $MgBi_2O_4$.

Les résultats, présentés dans la figure IV.4, montrent clairement que l'élimination de BB41 par photolyse est quasi-nulle. En revanche, lors de la photocatalyse ; le taux de dégradation atteint 98,36% après une même durée de traitement de 300 min sous une irradiation artificielle. Et au cours 60 min avec le catalyseur, l'élimination du BB41 par l'adsorption montre une faible dégradation de 0.52% par rapport au taux de la photodégradation de 9.81% après une même durée du traitement.

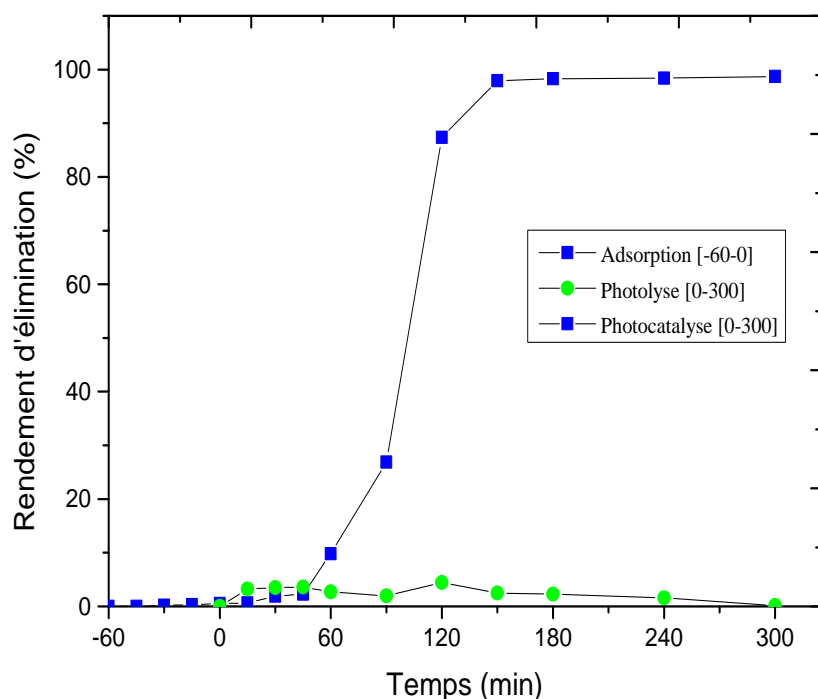


Figure IV.4: Comparaison de la photolyse, adsorption et photocatalyse sur $MgBi_2O_4$ (C_0 de 30 ppm et une dose de 0.25 g.L^{-1} en $MgBi_2O_4$ à pH libre).

Ces résultats sont conformes avec ceux obtenus par Mr. Djellabi [39] pour la dégradation des colorants suivants: le cristal violet, la rhodamine B, le rouge Congo, le bleu de méthylène et le méthyle orange en utilisant les deux types du TiO_2 (TiO_2 Degussa P25 et le TiO_2 Kronos 1077) sous irradiation solaire et artificielle. Après 300 minutes de traitement, les taux d'élimination par adsorption et par photolyse sont restés inférieurs à 7%, par contre, la photocatalyse a enregistré un taux de dégradation de 98.36%.

4. Etude des paramètres influençant la photodégradation

Les résultats de l'étude paramétrique (l'effet de la dose du catalyseur, effet de la concentration initiale en BB41) sont :

4.1. Effet de la dose du catalyseur $MgBi_2O_4$:

Les résultats sont présentés dans la figure IV.2. On constate que l'efficacité photocatalytique augmente avec l'augmentation de la dose du $MgBi_2O_4$ jusqu'à $0,75 \text{ g.L}^{-1}$. Des taux de 82,64, 91,08 et 97,01% sont obtenus respectivement pour 0,25, 0,5 et $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ pour une durée de traitement de 300 min. donc le rendement de la photocatalyse est proportionnel à la dose du catalyseur, ceci est dû à une augmentation du nombre de sites actifs de $MgBi_2O_4$, ce qui traduit par une plus grande surface réceptrice de photons et donc une augmentation de la concentration des espèces actives contribuant au processus photocatalytique .

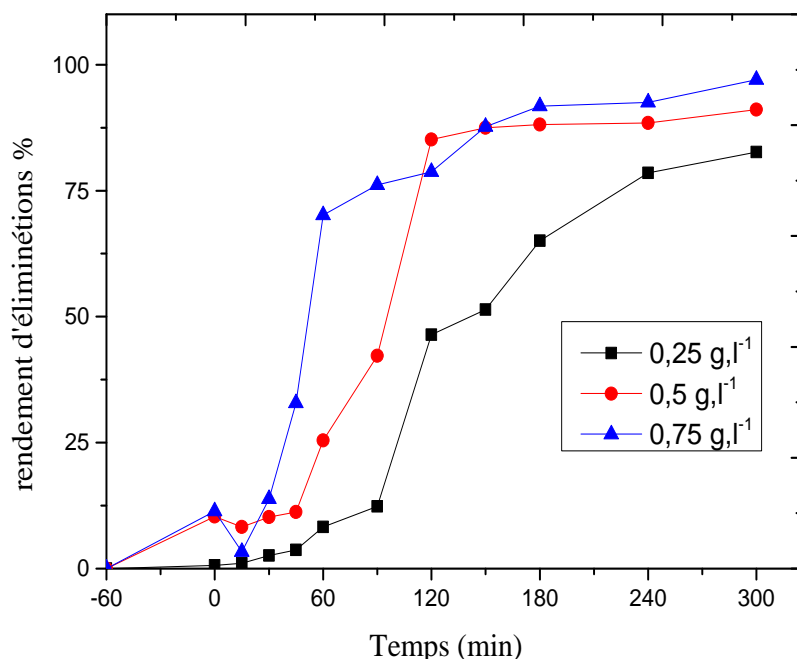


Figure IV.5: Influence de la dose du MgBi_2O_4 sur le rendement de la dégradation du BB41 ($C_0 = 10\text{ppm}$ à pH libre).

Ces résultats montrent que l'efficacité photocatalytique est fortement influencée par la variation de la dose du MgBi_2O_4 .

Ces résultats sont en accord avec les résultats de l'étude de l'influence de la dose du catalyseur sur l'efficacité de la photocatalyse obtenus par Chenini et al. [49] pour la dégradation photocatalytique de l'orange (G) en présence d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane.

4.2. Effet de la concentration initiale en colorant (C_0)

La figure IV.6 présente les résultats d'étude de l'influence de la concentration initiale du polluant (C_0) sur l'efficacité de la photocatalyse. Cette étude a été faite pour les valeurs de concentration initiale en BB41 de 10, 30 et 50 mg/L sous irradiation artificielle avec une dose de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ en MgBi_2O_4 . Ces résultats montrent que le rendement de la photocatalyse est inversement proportionnel à la concentration C_0 , donc l'efficacité photocatalytique diminue avec l'augmentation de la concentration. Le meilleur rendement est obtenu avec la plus faible concentration (10 mg/L) ; des taux de dégradation de 99.63, 98.72 et 82.64% sont obtenus respectivement pour 10, 30 et 50 mg/L.

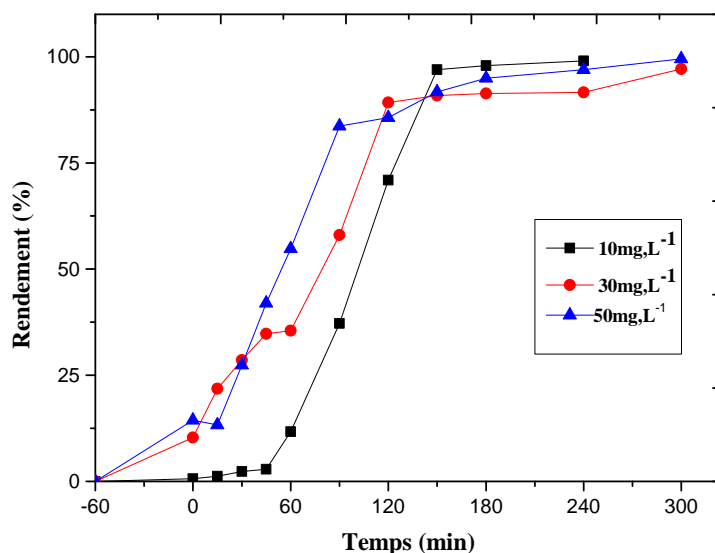


Figure IV.6: Influence de la concentration initiale sur le rendement de la photocatalyse par MgBi_2O_4 (dose de 0.25g.L^{-1} à pH libre).

Ces résultats sont expliqués par l'occupation des sites actifs du catalyseur par de nombreuses molécules polluantes, du à l'augmentation de la concentration, qui ont été adsorbées sur la surface du catalyseur et ralentissant la génération des espèces actives responsables de la réaction photocatalytique.

Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature relative à l'étude de l'influence de la concentration initiale du colorant (Co) sur l'efficacité de la photocatalyse [49].

5. Modélisation de la photocatalyse du BB41

5.1. Plan d'expériences par le modèle du Box-Behnken

5.1.1. Matrice d'expériences

La matrice d'expériences (variables codées) ainsi que le plan d'expérimentation (variables réels) obtenus lors de l'application du plan Box-Behnken sont regroupés dans les tableaux IV.1 et IV.2. Cette matrice montre les combinaisons statistiques des trois facteurs X_1 , X_2 et X_3 .

Tableau IV.1: Matrice d'expériences et plan d'expérimentation.

N	Valeurs codées			Valeurs réelles		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ (t)	X ₂ (m MgBi ₂ O ₄)	X ₃ (C _{BB41})
1	0	-1	-1	180	0.25	10
2	-1	0	-1	60	0.5	10
3	1	0	-1	300	0.5	10
4	0	1	-1	180	0.75	10
5	-1	-1	0	60	0.25	30
6	1	-1	0	300	0.25	30
7	0	0	0	180	0.5	30
8	0	0	0	180	0.5	30
9	0	0	0	180	0.5	30
10	-1	1	0	60	0.75	30
11	1	1	0	300	0.75	30
12	0	-1	1	180	0.25	50
13	-1	0	1	60	0.5	50
14	1	0	1	300	0.5	50
15	0	1	1	180	0.75	50

Les 15 expériences sont effectuées conformément au tableau (IV.1) et suivant le protocole expérimental relatif à la photocatalyse.

Les valeurs des coefficients du modèle sont regroupées dans le tableau (IV.2):

Tableau IV.2: Les coefficients du modèle.

Coefficient	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₁₂	a ₁₃	a ₂₃	a ₁₁	a ₂₂	a ₃₃
Valeurs	97.72	40.91	0.41	5.59	-0.4	-1.97	-13.99	-34.59	-8.27	-7,49

Cette approche permis de développer un modèle mathématique décrivant le rendement de photocatalyse sous forme d'un polynôme de second ordre :

$$R (\%) = 97.72 + 40.91x_1 + 0.41x_2 + 5.59x_3 - 0.4x_1x_2 - 1.97x_1x_3 - 13.99x_2x_3 - 34.59x_1^2 - 8.27x_2^2 - 4.49x_3^2 \quad (\text{Eq IV.1})$$

Les réponses expérimentales et théoriques sont regroupées dans le tableau (IV.3).

Tableau IV.3 : Ecart entre les résultats expérimentaux et prévues.

N°	R expérimental (%)	R prévue (%)	Ecart=Abs(Y_{theo} - Y_{exp})
1	64,14	61,94	2,2
2	8,25	7,14	1,11
3	88,11	92,93	4,82
4	92,27	90,77	1,5
5	9,80	13,11	3,31
6	98,36	95,74	2,62
7	98,41	97,72	0,69
8	98,40	97,72	0,68
9	96,35	97,72	1,37
10	12,13	14,75	2,62
11	99,08	95,78	3,3
12	99,62	101,12	1,5
13	27,10	22,29	4,81
14	99,05	100,16	1,11
15	71,77	73,97	2,2

Ces résultats montrent que l'écart entre la valeur expérimentale et celle prévue est faible. Cela signifie que les réponses obtenues expérimentalement sont très proches des celles valeurs prévues.

5.1.2. Analyse de la variance (ANOVA) :

L'analyse de la variance est un outil important pour déterminer la signification des modèles mathématiques. Il permet d'évaluer l'influence des différents facteurs et leurs interactions. Si le moyen carré de régression est plus grand que le moyen carré résiduelle, le modèle est valide [47].

Tableau IV.4: Analyse de la variance.

Source	Degré de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Fisher
Régression	9	19054.589	2117.18	104.3976
Résiduelle	5	101.400	20.8	
totale	14	19155.989		

D'après le tableau (IV.4), la valeur du Fisher calculé est de 104.3976, et la valeur Fisher critique est de 4.77.

$$F_{\text{calculé}} > F_{\text{critique}} \Rightarrow \text{le modèle est valide}$$

5.1.3. Evaluation de convenance du modèle statistique

Il existe plusieurs méthodes pour évaluer la convenance du modèle statistique, parmi lesquelles on peut citer : l'écart carré entre la valeur de la réponse expérimentale et celle prévue, le coefficient de détermination (R^2), R^2 ajusté. Ils varient entre 0 et 1. S'il est proche de 1, c'est que le modèle explique bien le phénomène étudié. Dans notre étude, à l'aide du logiciel JMP 8.0, les valeurs des coefficients de détermination R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ sont calculées et présentées dans le tableau (IV.5).

Tableau IV.5: Analyse statistique des résultats.

Coefficient	valeur
Coefficient de détermination (R^2)	0,99
Coefficient de détermination ajusté (R^2 ajusté)	0,98

La valeur R^2 de 0.99 indique une très bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les résultats prévus. Ce qui montre qu'il y a un bon ajustement du modèle (figure IV.7). En outre, le modèle est de bonne qualité d'une valeur de 0.98 du coefficient de détermination ajusté $R^2_{ajusté}$, ce qui signifie que le modèle polynomiale du second degré explique bien les résultats expérimentaux. Les résultats obtenus sont similaire avec d'autres travaux [31, 32].

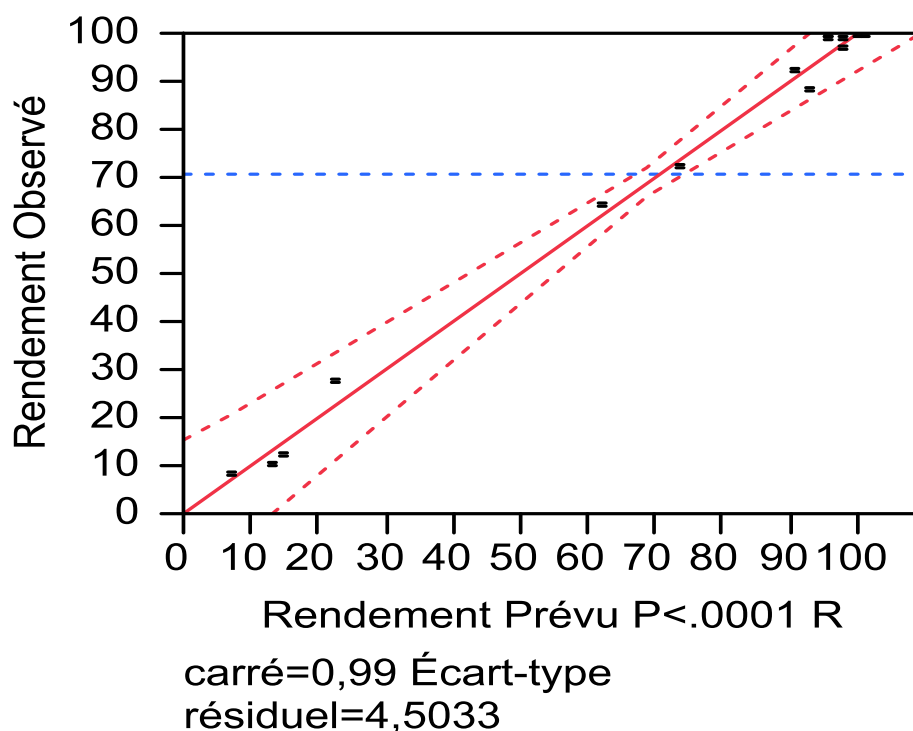


Figure IV.7: Réponses observées en fonction des réponses prévus.

5.1.4. t-student

t-student critique (0.05, 5) est 2.571.

On peut estimer les valeurs (tableau IV.6).

Tableau IV.6: Estimation des coefficients.

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	P-value
X_1	40,916	1,592166	25,70	<,0001*
$X_1 * X_1$	-34,59667	2,343605	-14,76	<,0001*
$X_2 * X_3$	-13,996	2,251663	-6,22	0,0016*
$X_2 * X_2$	-8,277417	2,343605	-3,53	0,0167*
X_3	5,596125	1,592166	3,51	0,0170*
$X_3 * X_3$	-7,492417	2,343605	-3,20	0,0241*
$X_1 * X_3$	-1,97925	2,251663	-0,88	0,4196
X_2	0,416875	1,592166	0,26	0,8039
$X_1 * X_2$	-0,40075	2,251663	-0,18	0,8657

Selon la table de t-student critique $(0.05, 5) = 2.571$, et avec ces résultats nous permettent de simplifier les coefficients :

$$\left. \begin{array}{l} |t - student_{calculé}| > t - student_{critique} \\ P - value < 0.05 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{le modèle est valide}$$

5.1.5. Analyse des effets et d'interactions :

Les effets principaux et les interactions des trois facteurs étudiés permettent de voir comment chaque facteur influence sur la réponse figure IV.8.

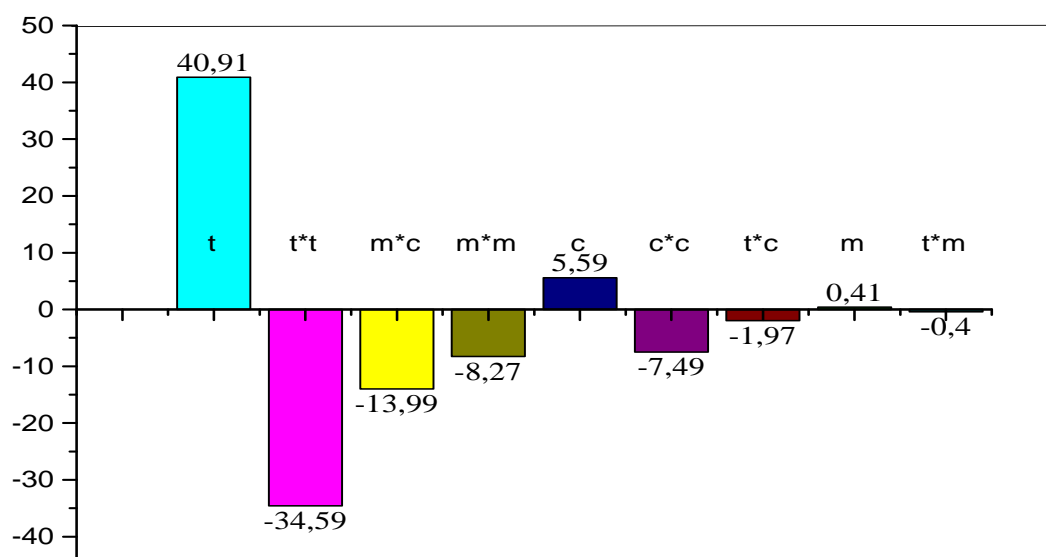


Figure IV.8: Effets des facteurs principaux et d'interactions.

D'après ces résultats, on observe que :

- Le temps de la photocatalyse représente l'effet le plus important soit un coefficient 40.91 (effet positif). L'augmentation de la durée de la photocatalyse favorise la photodégradation, par contre le temps carré représente effet négatif de 34.59 sur le rendement de la photocatalyse.
- La concentration initiale du colorant représente un effet positif de 5.59.
- L'interaction entre la masse en MgBi_2O_4 et la concentration en BB41, la masse carrée, la concentration carrée, représentent des effets négatifs de : -13.99, -8.27 et -7.49 successif sur le rendement de photocatalyse. L'augmentation de concentration initiale du colorant défavorise la photocatalyse.
- Les interactions entre le temps avec la concentration initiale en BB41, le temps avec la dose du catalyseur présentent des effets négatifs de -1.97 et -0.4 successif, et la dose du catalyseur à un effet positif de 0.41, tous sont négligeable par rapport aux autres interactions.

Cela permet de trier les coefficients dans le tableau IV.7 selon la signification.

Tableau IV.7: signification des coefficients triés.

Termes	signification
a_1	Significatif positif
a_1^2	Significatif négative
a_{23}	Significatif négative
a_2^2	Significatif négative
a_3	Significatif positif
a_3^2	Significatif négative
a_{13}	Non Significatif
a_2	Non Significatif
a_{12}	Non Significatif

Les coefficients a_{13} , a_2 et a_{12} présentent des valeurs inférieures à la valeur du t-student critique, ils sont non significatifs.

Ces résultats permettent de simplifier le modèle (Eq IV.2), le modèle de la photocatalyse devient (Eq IV.3) :

$$R (\%) = 97.72 + 40.91t + 5.59C - 13.99mC - 34.59t^2 - 8.27m^2 - 4.49C^2$$

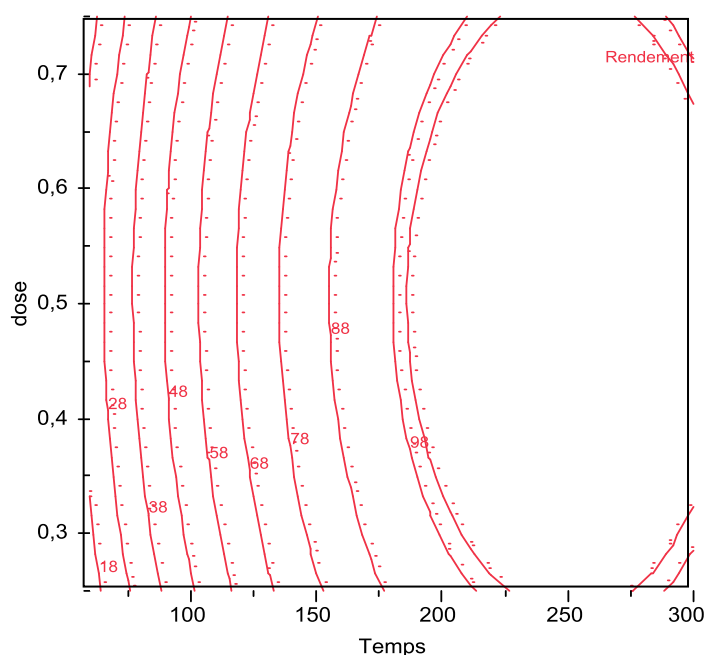
(Eq IV.3)

5.1.6. Les courbes isoréponse :

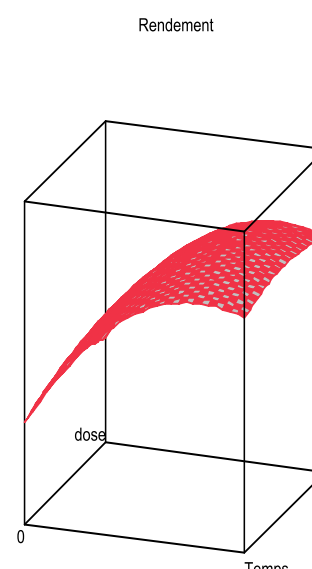
L'étude des courbes d'isoréponse constitue une méthode pour améliorer et identifier les interactions entre les facteurs étudiés. Une courbe entre deux facteurs avec la maintenance constante du troisième facteur, cette courbe représente nombreux combinaisons entre eux.

5.1.6.1. Courbe d'interaction entre la dose de $MgBi_2O_4$ et le temps avec concentration constante en BB41 (30 mg/L)

L'effet de l'interaction entre la dose du catalyseur et le temps requis pour la photocatalyse est présenté dans la figure IV.9 (a) et (b). Ce résultat montre qu'avec la même dose en $MgBi_2O_4$, le rendement de la photodégradation augmente significativement au cours du temps figure IV.9-a, un meilleur rendement de 98% est entre 200 et 300 min avec toute la gamme de dose de $MgBi_2O_4$ (0.25 et 0.75 g.L⁻¹).



**Figure IV.9 : (a) la courbe d'isoréponse
Dose du catalyseur/ Temps.**



**Figure IV.9 : (b) Surface
d'isoréponse Dose/Temps**

5.1.6.2. Courbe d'interaction entre la concentration en BB41 et le temps avec une dose constante en $MgBi_2O_4$ (0.5 g/L) :

L'effet de l'interaction entre la concentration en BB41 et le temps requis pour la photocatalyse est présenté dans la figure IV.10 (a) et (b). Ce résultat montre qu'avec une forte concentration en BB41, le rendement de la photodégradation augmente significativement jusqu'à atteindre le maximum de la concentration au delà le rendement n'est plus augmenté au cours du temps de la photocatalyse, un meilleur rendement de 98% est entre 212 et 262 min avec une concentration en BB41 entre 45 et 50 mg/L.

L'influence de la concentration en BB41 sur le rendement de la photocatalyse est positive, mais l'augmentation de la concentration défavorise la photocatalyse.

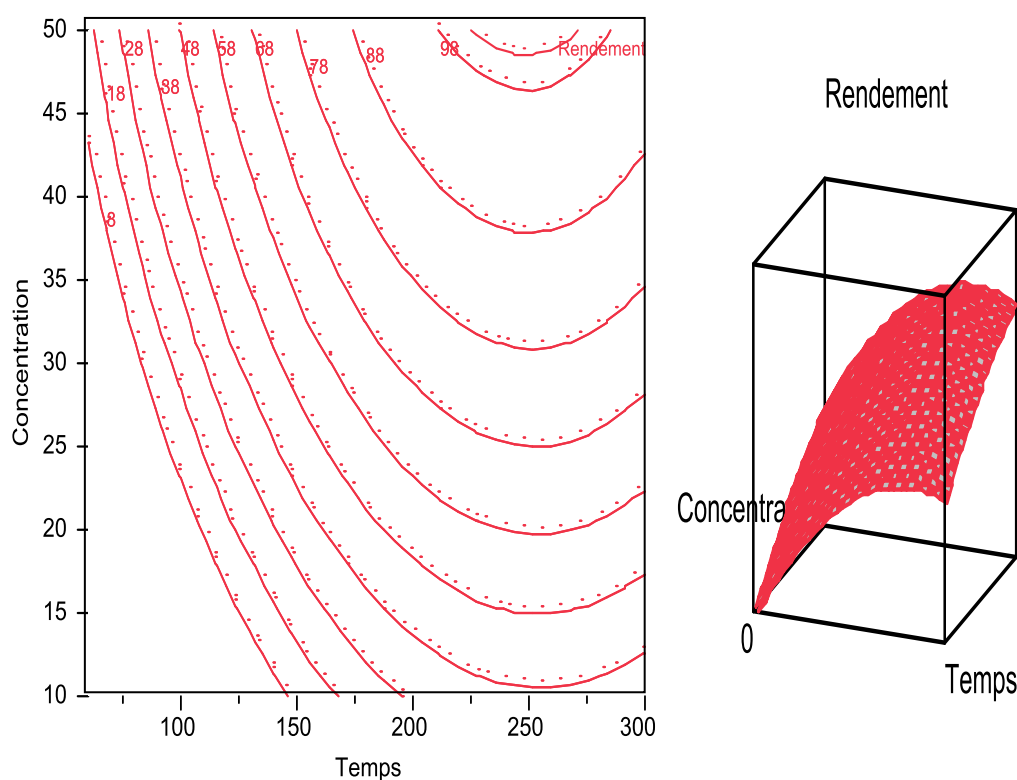


Figure IV.10: la courbe d'isoreponse concentration en BB41/ Temps

(b) : Surface de réponse : Concentration en BB41/ Temps.

5.1.6.3. Courbe d'interaction entre la concentration en BB41 et la dose de $MgBi_2O_4$ avec temps constant :

L'effet de l'interaction entre la concentration en BB41 et la dose du catalyseur pour la photocatalyse est présenté dans la figure IV.11 (a) et (b). Ce résultat montre qu'avec une concentration modérée en BB41 entre 32 et 40 mg/L, avec une dose du catalyseur entre 0.25 et 0.7 g.L⁻¹ le rendement de la photodégradation atteint 98% le maximum.

Cela montre que l'influence de l'interaction entre la concentration en BB41 et la dose $MgBi_2O_4$ sur le rendement de la photocatalyse est négative.

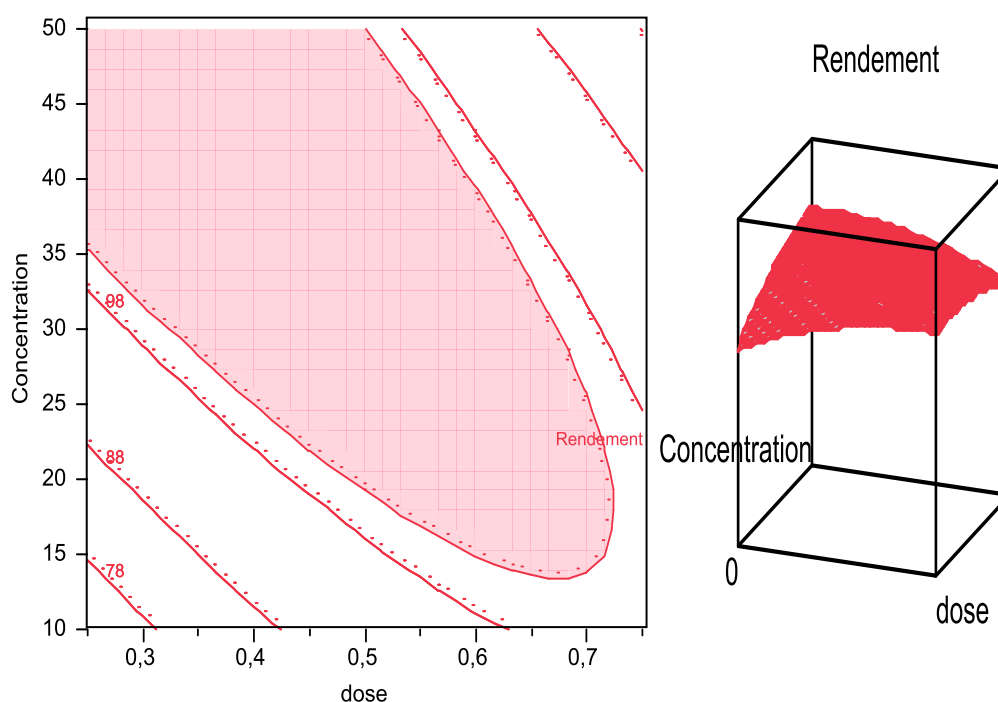


Figure IV.11: (a) la courbe d'isoréponse concentration en BB41 et le $MgBi_2O_4$, (b) : Surface d'isoréponse.

5.1.7. Désirabilité

La fonction de désirabilité du rendement de la photocatalyse est illustrée dans la figure (IV.12)

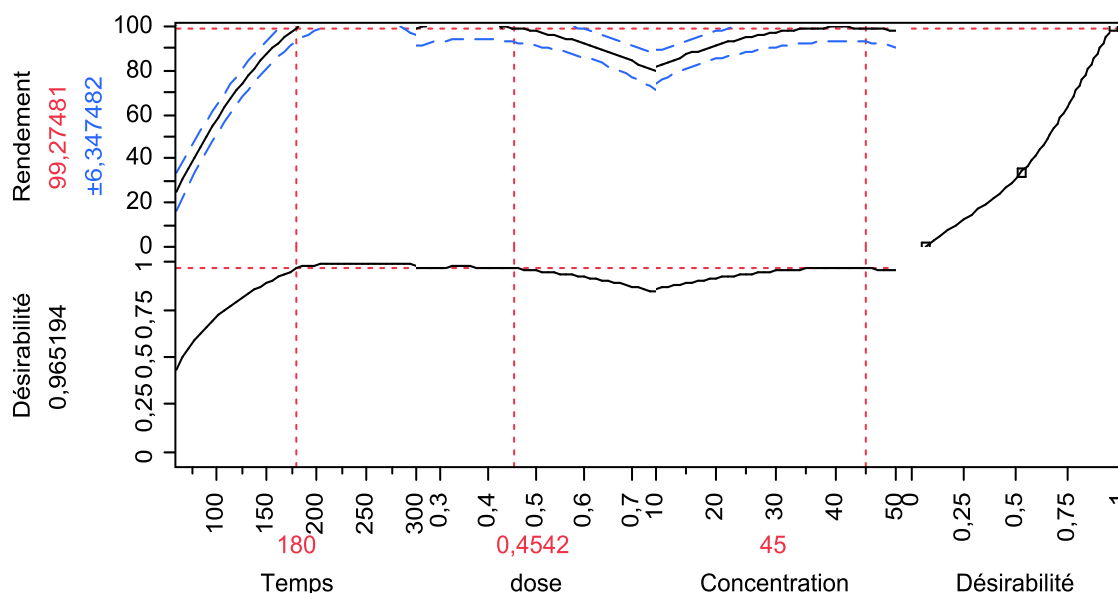


Figure IV.12: Les fonctions de désirabilité.

La fonction de désirabilité vise à définir les conditions maximales pour obtenir des résultats optimaux. Elle varie de 1 (cas idéal) à 0 si la réponse se situe en dehors de la fourchette acceptable ; une valeur de correspondance à une satisfaction maximale et 0 à un rejet total [48].

La désirabilité est maximale si la dose du catalyseur et le temps sont près au centre de domaine et la concentration à +0.75 à son niveau haut.

Les points optimaux obtenus par le logiciel sont :

- **En variable codées** : $X_1 = 0$; $X_2 = -0.25$; $X_3 = +0.75$.
- **En variable réelles** : $t = 180 \text{ min}$; $m = 0.45 \text{ g}$; $C_0 = 45 \text{ mg.L}^{-1}$.

La valeur optimum du rendement de photocatalyse est : **99.27%**.

Les résultats de la photocatalyse sont valides par les plans d'expériences Box-Behnken.

5.2. Modélisation par Réseaux Neurones Artificiels (RNA)

Pour prédire la dégradation du BB41 dans la photocatalyse à l'aide de RNA, nous avons choisi une structure de trois couches : une couche d'entrée, une couche cachée et une couche de sortie (figure IV.13).

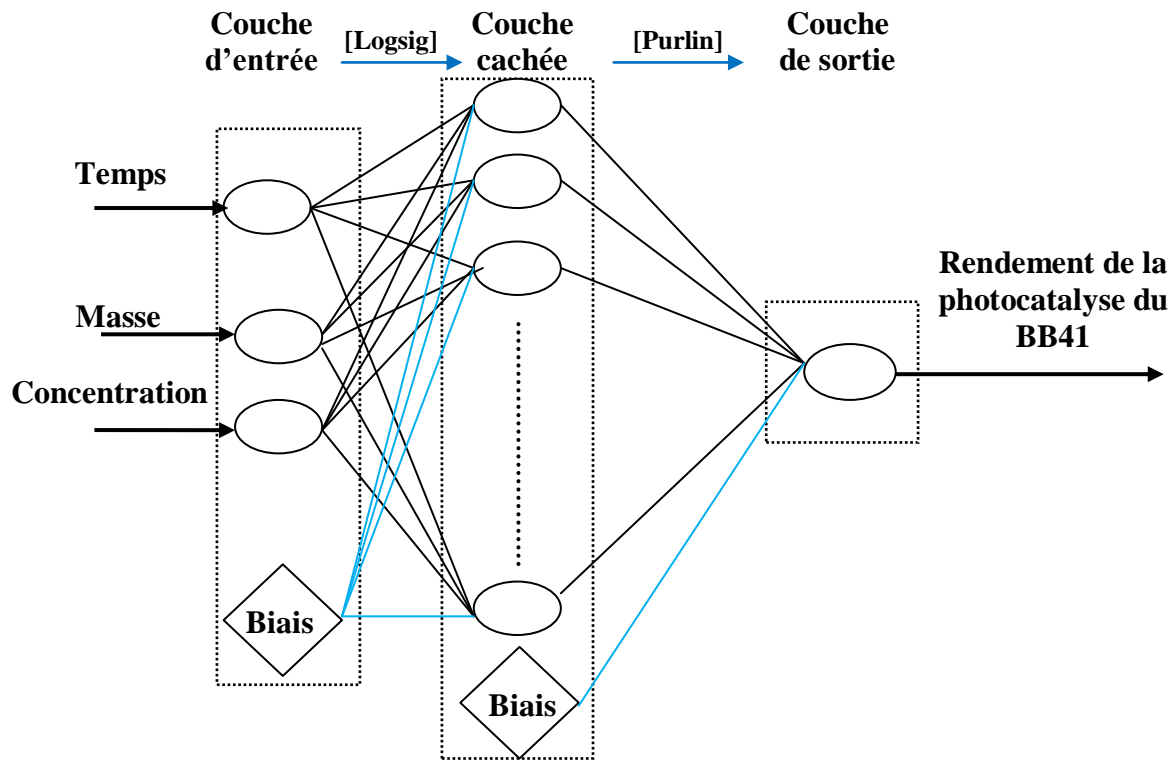


Figure IV.13: Structure schématique utilisée pour la modélisation par les RNA pour la photocatalyse.

Pour développer le modèle de réseaux neurones artificiels, on a utilisé les mêmes paramètres de celles du plan d'expériences (figure (IV.13) et (IV.14)) 3 paramètres d'entrées, 15 expériences et une seule sortie de résultat (rendement de photocatalyse). Ils ont été répartis aléatoirement en trois catégories (70% pour l'apprentissage, 15% pour la validation et le reste (15%) pour le test). L'algorithme de rétro-propagation à apprentissage supervisé Levenberg Marquardt avec 1000 itérations:

- **Trainlm** : code de Matlab ;
- **Logsig** : c'est la fonction qui a été utilisée entre les couches d'entrée et cachée ;
- **Purlin** : C'est la fonction qui a été utilisée entre la couche cachée et la couche de sortie.

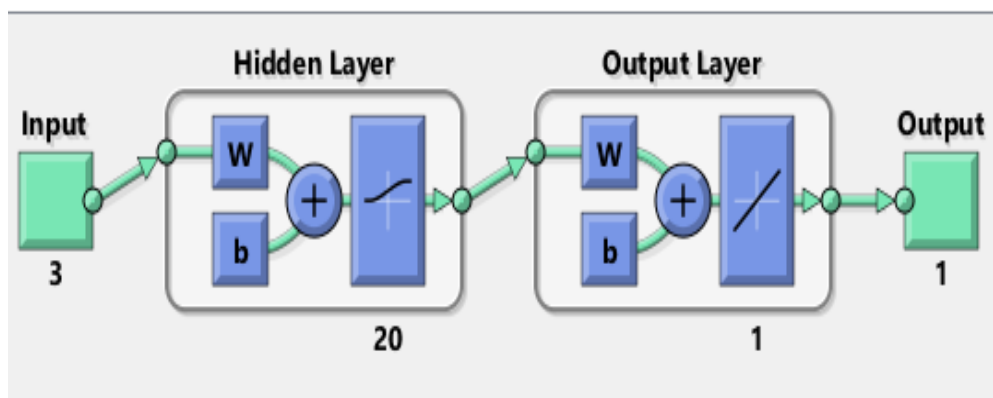


Figure IV.14: Structure de la modélisation par les RNA pour la photocatalyse du BB41 en présence MgBi_2O_4 .

Les variables d'entrées sont le temps, la dose du semi-conducteur et la concentration en BB41. Le rendement de la photocatalyse représente la variable de sortie du réseau. Dans la pratique, à chaque fois un cas particulier du nombre de neurones dans la couche cachée, on ne le peut pas déterminer directement, pour l'obtenir expérimentalement nécessite des essais successifs. On a testé beaucoup structure avec une plage de neurones de 1 à 25.

Pour déterminer le nombre de neurones, il suffit de comparer entre les valeurs du coefficient de corrélation en tenue compte les valeurs de l'erreur. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV.8.

À partir le tableau (IV.8), on constate que: l'augmentation du nombre de neurones de 1 à 10 diminué les valeurs d'erreurs de 639 à 0.141 avec l'instabilité du coefficient de corrélation (R^2), il varié entre 0.52 et 0.86. Par la suite, les valeurs de MSE restent constantes au 0.141 avec l'augmentation : du nombre de neurones jusqu'à 20 et le coefficient de corrélation (R^2) de 0.81 à 0.99.

Toutefois, l'augmentation du nombre de neurones au-delà de 20 augmente la MSE avec la diminution du coefficient de corrélation (R^2). Donc 20 neurones dans la couche cachée sont adéquats.

Tableau IV.8 : Evolution de l'erreur quadratique et du coefficient de corrélation en fonction du nombre de neurones.

Nombre de Neurones	Erreur (MSE)	R²
1	639	0.86
2	447	0.74
3	260	0.73
4	160	0.67
5	30.4	0.61
6	4.25	0.54
7	0.188	0.52
8	0.188	0.71
9	0.143	0.81
10	0.141	0.81
11	0.141	0.82
12	0.141	0.85
13	0.141	0.85
14	0.141	0.85
15	0.141	0.86
16	0.141	0.87
17	0.141	0.87
18	0.141	0.94
19	0.141	0.97
20	0.141	0.99
21	24.9	0.92
22	24.3	0.38
23	7.81	0.49
24	26.2	0.75
25	26.5	0.69

D'après la détermination du nombre de neurones, on a constaté que les valeurs du rendement de la photocatalyse du BB41 en présence de MgBi_2O_4 et celle prévues qui sont faites par le modèle neuronal optimal (composé de 20 neurones, pour les trois catégories : apprentissage,

validation et test). Les résultats montrent une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les résultats prévus figure (IV.15). En outre les trois catégories a un coefficient de corrélation standardisé de 0.99.

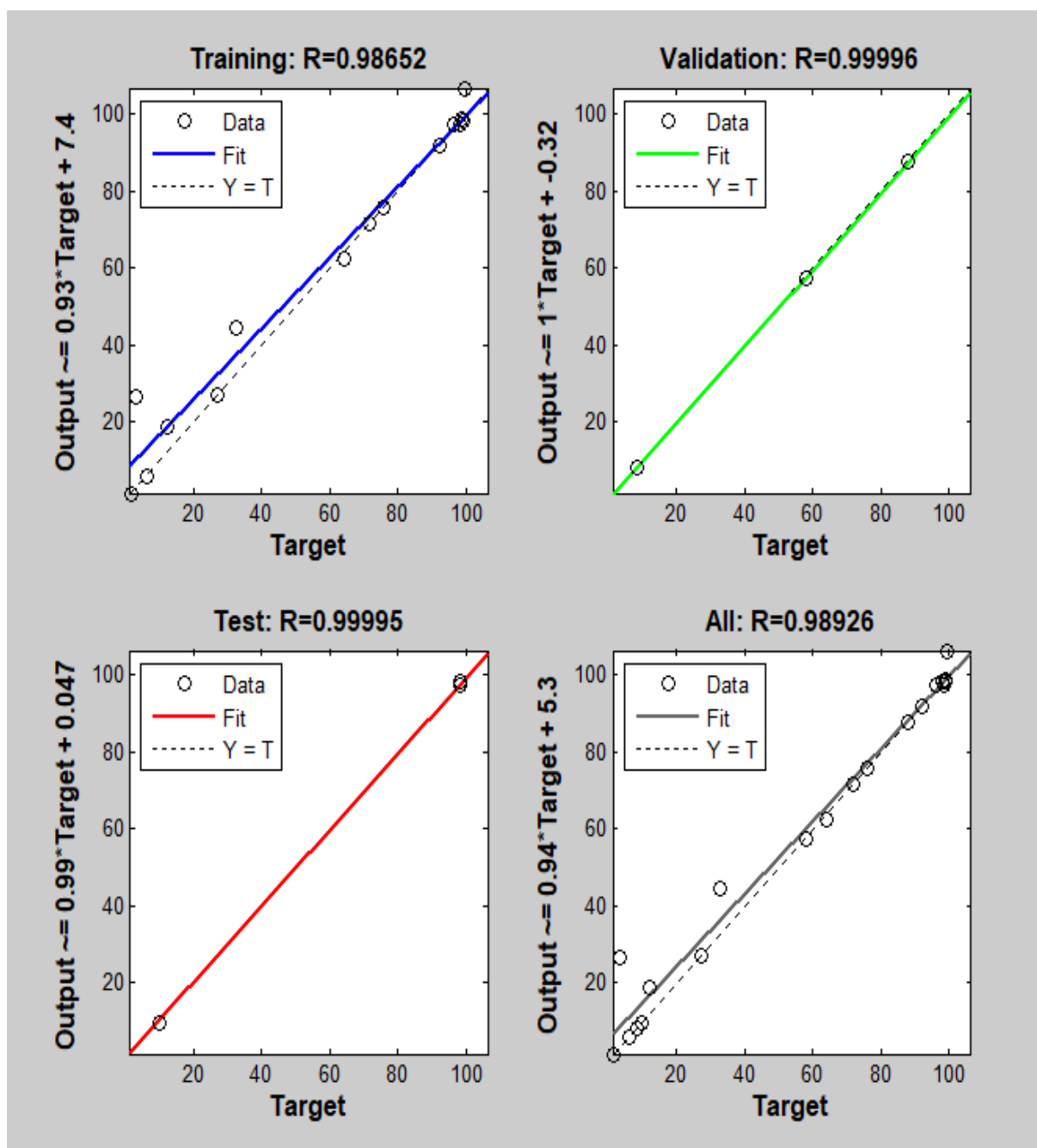


Figure IV.15: Les résultats expérimentaux en fonction des résultats prévus par RNA pur les trois catégories.

6. Etude de la cinétique de la photocatalyse :

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour décrire la cinétique des réactions photocatalytique hétérogènes [50], qui implique un mécanisme en trois étapes pour la dégradation catalytique des substrats, y compris l'adsorption sur la surface. Il établit une relation entre la vitesse de photodégradation (r) et la quantité du colorant adsorbé à la surface du semi-conducteur, qui s'exprime comme suit :

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ads} dC}{1 + K_{ads} dC} \quad (\text{Eq IV.4})$$

Où :

k_r : est la constante de vitesse intrinsèque ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;

K_{ads} : la constante d'équilibre d'adsorption du colorant sur la particule de catalyseur (mg.L^{-1}) ;

t : est le temps d'irradiation (min).

Lorsque l'adsorption est relativement faible, l'équation (Eq IV.4) peut être simplifiée à la cinétique de premier ordre suivante avec une constante de vitesse apparente de premier ordre k_{app} .

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_r K_{ads} d t = -k_{app} t \quad (\text{Eq IV.5})$$

Avec :

k_{app} : est constante de vitesse apparente du premier ordre (min^{-1}).

Donc la formule de (L-H) est :

$$\frac{1}{k_{app}} = f(C_0) \quad (\text{Eq IV.6})$$

Pour suivre la dégradation du BB41 par le semi-conducteur MgBi_2O_4 au cours de la photocatalyse, l'étude de la cinétique est recommandable. On a réalisé la photocatalyse de gradient d'une plage de concentration initiale de 50 à 10 mg/L, avec une dose du MgBi_2O_4 de 0.25g.L^{-1} . Les tracés de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps dans la figure (IV.16).

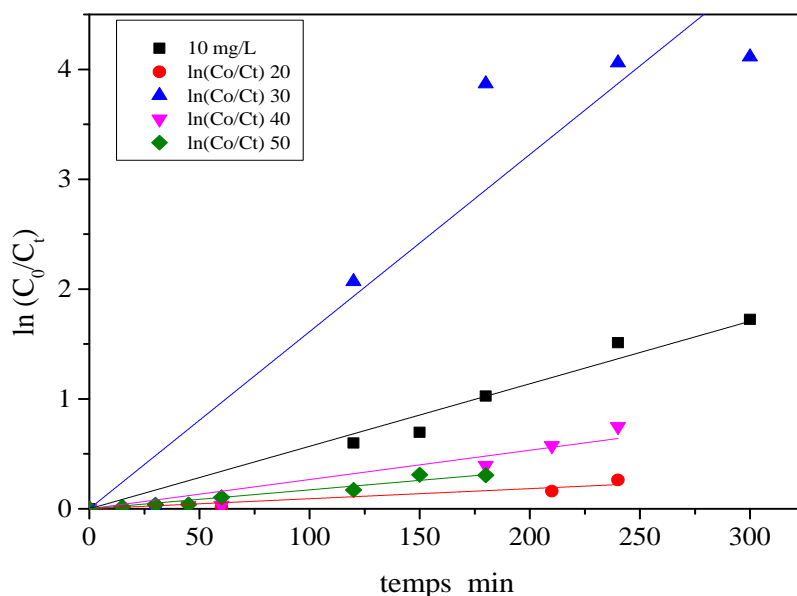


Figure IV.16: Modèle cinétique de la photocatalyse du BB41 sur MgBi₂O₄.

La figure (IV.16) nous permet de regrouper les valeurs de k_{app} de chaque tracé d'une concentration dans un tableau (IV.9). Il semble clairement que les k_{app} sont inversement proportionnelles à la concentration initiale.

Tableau IV.9: Paramètres cinétiques de la photocatalyse de BB41 à différentes Co en présence de MgBi₂O₄.

C ₀ (mg/L)	10	20	30	40	50
R ²	0,98532	0,92367	0,9605	0,94643	0,97181
k _{app} (min ⁻¹)	0,00569	0,00398	0,00301	0,00257	0,00183

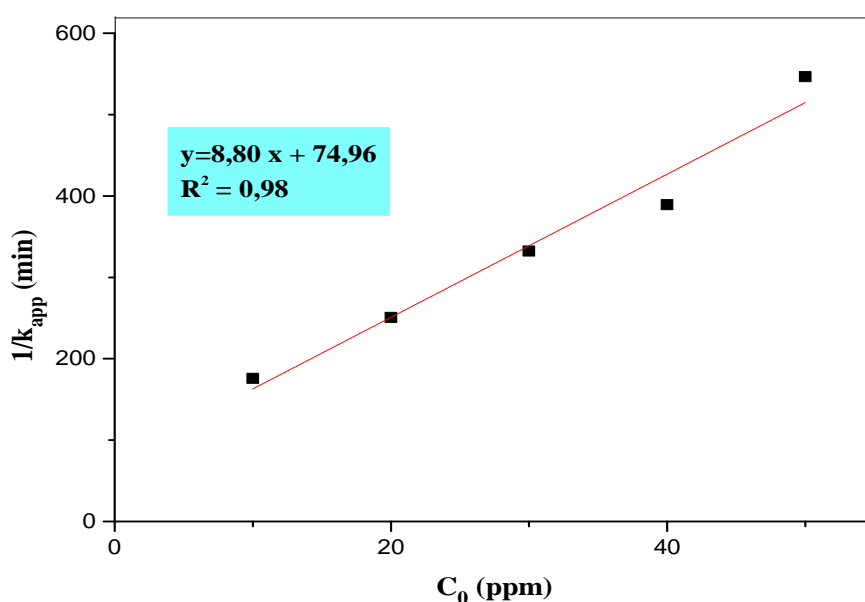


Figure IV.17: Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour la photocatalyse du BB41.

Le tracé de $(1/k_{app})$ en fonction de la concentration initiale en BB41 qui est représenté dans la figure (IV.17), représente une droite avec $R^2 = 0.98$ et des valeurs de $k_r = 0,113$ mg/L.min et $K_{ads} = 0.117$ L/mg. Cette allure approuve que la photocatalyse du BB41 sur $MgBi_2O_4$ soit bien décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

La figure (IV.16) avec la figure (IV.17) montrent que la photodégradation du BB41 sur $MgBi_2O_4$ est exactement décrite par le modèle de pseudo-premier ordre de Langmuir-Hinshelwood, avec :

- un coefficient de détermination $R^2 = 0.98$ dans une plage de concentration initiale entre 10 à 50 mg/L.
- La constante de vitesse k_{app} diminue (tableau IV.8) avec l'augmentation de la concentration initiale en BB41.

Ces résultats sont similaires avec celles de Boutra dans la photodégradation de RS 3BL à différents C_0 en présence de ZnO/bentonite [3].

7. Les espèces responsables au processus photocatalytique :

Le mécanisme de la photocatalyse du bleu basique 41 étudié sur le semi-conducteur $MgBi_2O_4$ a été déterminé en identifiant les espèces responsables dans la réaction photocatalytique.

Ce travail a été effectué à l'aide des scavengers (inhibiteurs), chaque scavenger inhibe son propre espèce active. Cela nous permet d'élucider le mécanisme de dégradation photocatalytique.

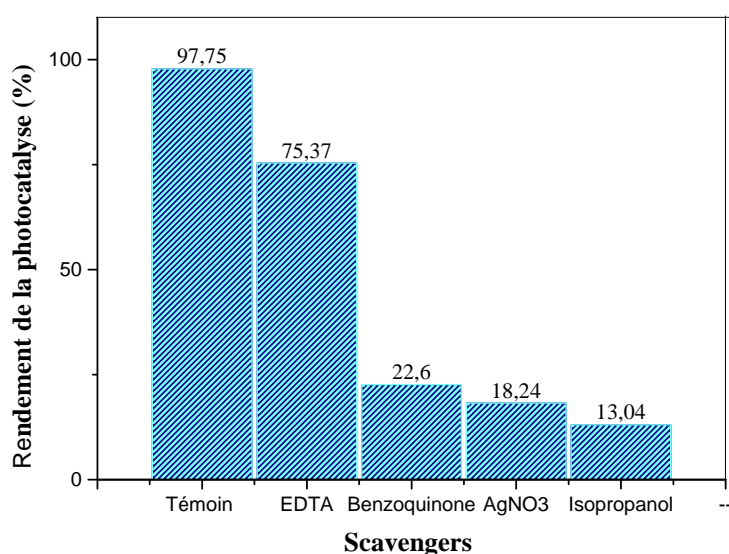


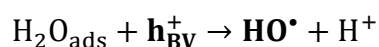
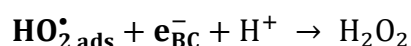
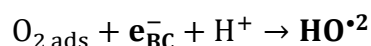
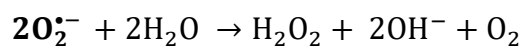
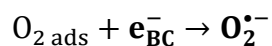
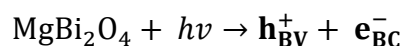
Figure IV.18: Influence du scavengers sur le rendement de la photocatalyse du BB41 en présence de $MgBi_2O_4$.

La figure IV.18 montre que les quatre inhibiteurs affectent la photocatalyse à des pourcentages différents, ce qui implique que les quatre espèces sont participées dans le mécanisme réactionnel de la photocatalyse du BB41 en présence de $MgBi_2O_4$.

Par rapport au témoin de 97.75% d'élimination du BB41, on a trouvé :

- L'ajout du Iso-propanol a conduit une inhibition majeure de 86,96% ce qui implique que juste 13.04% du colorant est éliminé, cette observation confirme que les radicaux HO^{\bullet} sont l'espèce actif principal dans la réaction de photocatalyse du BB41 en présence de $MgBi_2O_4$.
- L'ajout du Nitrate d'argent et Benzoquinone ont été inhibés de 81,76% et 77,4% la photocatalyse avec des dégradations de 18.24% et 22.6% du colorant respectivement ce qui montre que les espèces actifs de $O_2^{\bullet-}$ et e^- ont été également exploités dans la réaction de la photocatalyse du BB41.
- Une inhibition mineure avec l'ajout du l'EDTA par rapport aux les autres inhibitions, 75.37% d'élimination donc une inhibition partielle de 24.63%, ce qui implique que le trou h^+ a un effet mineur dans la photocatalyse du BB41.

Nous en tirons à partir de ces résultats obtenues que les quatre espèces actifs soient participées dans la photocatalyse du BB41 en présence de MgBi_2O_4 selon le mécanisme suivant :



Conclusion

D'après ces résultats, nous concluons que:

- la photocatalyse est convenable pour l'élimination du colorant textile.
- Pour 03 facteurs à examiner, les deux logiciels de la modélisation conduit à des bons résultats, mais reste le plan d'expériences est simple par rapport aux réseaux neurones artificiels du coté de le nombre minimum d'expériences.
- La cinétique de cette étude est suivi le modèle de Langmuir-Hinshelwood pour une vitesse de mécanisme réactionnel du premier ordre.
- Les radicaux \mathbf{HO}^{\bullet} sont les responsables de la réaction photocatalytique.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Ce travail avait un double objectif, le premier est élaboré et caractérisé un semi-conducteur de structure spinelle MgBi_2O_4 et utilisé comme photocatalyseur, et le second est la modélisation de la photocatalyse du bleu basique 41 en présence MgBi_2O_4 .

Dans la première partie est consacrée à préparation du semi-conducteur par voie nitrate afin d'utiliser comme un photocatalyseur pour le traitement de colorant cationique contenu dans l'eau. La caractérisation du semi-conducteur a été faite par le MEB/EDX, GL et DRX.

Dans la deuxième partie, les effets de la dose du catalyseur, de la concentration initiale en colorant et le temps de la photocatalyse et leurs interactions ont été étudiés par la modélisation de la photolyse du bleu basique 41 en présence MgBi_2O_4 : la méthode des plans d'expérience « méthode de surface de réponse basée sur le plan de Box-Behnken », et la méthode des réseaux neurones artificiels. La méthodologie de surface de réponse de Box-Behnken a été utilisée avec succès pour déterminer la signification des facteurs étudiés à différents niveaux au cours du processus de la photocatalyse du BB41 en présence de MgBi_2O_4 .

Les résultats ont révélé que la dose en MgBi_2O_4 et le temps étaient les paramètres les plus influents suivis par la concentration du colorant bleu basique 41. Les conditions optimales trouvées au Box-Behnken pour la photocatalyse du BB41 sont: à une dose du catalyseur de 0.75 g.L^{-1} , une concentration initiale du BB41 à 10ppm et un temps de la photocatalyse de 300 minutes. Dans les conditions optimales, l'efficacité d'élimination du BB41 s'approche de 99,36%. Les réseaux de neurones artificiels ont été mis en œuvre pour optimiser l'activité photocatalytique du BB41 en présence de MgBi_2O_4 . Pour l'instabilité des valeurs de MSE = 0.141 et des coefficients de corrélation ($R^2 > 0.97$), avec une variation du nombre de neurones dans un intervalle de 18 à 20.

L'étude de la cinétique et le mécanisme de la photocatalyse a nous permis de conclure que le processus photocatalytique obéit au modèle du premier ordre selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood, et les radicaux HO^\bullet sont les radicaux majeurs responsables au mécanisme de la photocatalyse du bleu basique 41 présence le semi-conducteur MgBi_2O_4 .

Les résultats obtenus ont montré que le semi-conducteur MgBi_2O_4 est un bon catalyseur pour l'élimination du bleu basique 41 sous irradiation artificiel par la photocatalyse hétérogène. En

perspectives de recherche, nous proposons l' application sur terrain comme un traitement tertiaire dans les traitements des eaux usées chargés en colorants et la régénération et la réutilisation du catalyseur.

Références

bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A.BELLIFA, Synthèses, caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes MO_x/TiO_2 et $\text{MO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (M= Cr, V) Essais de tests catalytiques, thèse de doctorat, Tlemcen, Algérie, 2009.
- [2] H.Iboukhoulef, traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système fenton-like ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}$), Tizi-Ouzou, Algérie, 2014.
- [3] Rekhila gharib, etude de nouveaux oxydes mixtes semi-conducteurs pour applications en photocatalyse dans le domaine de l'énergie et de l'environnement, thèse de doctorat, alger, algérie, 2015.
- [4] J.Goupy, Introduction aux plans d'expériences avec applications, Dunod, Paris, 2013.
- [5] A.Sarrai, Elimination des composés pharmaceutiques dans les effluents aqueux par un procédé de traitement basé sur le couplage de l'adsorption et les techniques d'oxydation avancée, thèse de doctorat, Médéa, Algérie, 2018.
- [6]. N.Djouambi, photodégradation de composés organiques a impact environnemental, thèse de doctorat, Annaba, Algérie, 2018.
- [7]. B.Boutra, Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieu aqueux, thèse de doctorat, Alger, Algérie, 2019.
- [8]. A.BAKHTIAR, Élaboration des photocatalyseurs hétérogènes à base d'argile pour la dégradation des contaminants organiques en solution aqueuse, oran, algérie, 2023.
- [9]. H.elmarouazi, elaboration, caractérisation et evaluation photocatalytique de matériaux de type tio_2 dopé-graphène, thèse de doctorat, strasbourg, france, 2021.
- [10]. M.badaoui, etude de l'activité photocatalytique des catalyseurs Bi_2O_3 et WO_3 synthetises vis-a-vis la dégradation de l'orange ii et du pheno, thèse de doctorat, sidi bel abbes, algérie, 2018.
- [11] y.ghalmi, etude du comportement electrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (nio) ; application en photovoltaïques, thèse de doctorat, setif, algérie, 2019.

- [12]. Mr faouzi saib, synthèse et caractérisation des oxydes semi-conducteurs appliqués a la photocatalyse et production d'hydrogène, thèse de doctorat, buira, algérie, 2019.
- [13].l.dehimi, etude et simulation des cellules solaires multi-jonctions a base de matériaux semi-conducteurs iii-v, thèse de doctorat, biskra, algérie, 2019.
- [14] a.jezzini, znfe_2o_4 pour des applications en photocatalyse hétérogène dans le visible, thèse de doctorat, sorbonne, france, 2020.
- [15]. E.OMARI, Synthèse, propriétés redox et catalytiques des oxydes polymétalliques La $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Cu, Zn, Co),thèse de doctorat, Biskra, Algérie,2021.
- [16]. S.Bastien, nanopoudres de ferrite de nickel produites par plasma inductif et analyse in situ de leur comportement thermochimique, thèse de doctorat, Sherbrooke, Canada, 2017.
- [17]. V.Trannoy, Vers l'élaboration de pistes magnétiques enregistrables : de la molécule au matériau, thèse de doctorat, Paris, France, 2015.
- [18] Z.Sefrou,Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique, thèse de doctorat, tlemcen, algérie, 2020.
- [19]. S.karam application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données a l'optimisation des processus de dépôt, thèse de doctorat, france, 2004.
- [20] n.bouzaouit, optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences, annaba, algérie, 2016.
- [21] el bah mouhame, investigation experimentale sur l'effet de la geometrie de l'outil et des conditions de coupe en tournage en utilisant les techniques statistiques, thèse de doctorat, guelma, algérie, 2016.
- [22] maurice pillet, les plans d'expériences par la méthode taguchi, 5ème edition, editions d'organisation, 2011.
- [23] f.rabier, modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module igbt utilisé en traction ferroviaire, thèse de doctorat, toulouse, france, 2007.

- [24] a.slimane, influence d'une heterogeneite mecanique sur la déchirure d'une structure soudée, thèse de doctorat, sidi bel abbes, algérie, 2016.
- [25]. Jacques goupy, lee creighton, introduction aux plans d'expériences, dunod, 3eme edition, paris, 2006.
- [26]. Bendaoudi seif eddine, etude de l'usure et du coefficient de frottement de Ti_3SiC_2 et l'influence deTiC sur son comportement tribologique, thèse de doctorat, sidi bel abbes, algérie, 2014.
- [27] a.benosman, contribution a l'étude de la rétention des polluants par des réseaux de polymères, thèse de doctorat, tlemcen, algérie, 2019.
- [28] mohamed yessin ammar, mise en œuvre de reseaux de neurones pour la modelisation de cinetiques reactionnelles en vue de la transposition batch/continu, thèse de doctorat, toulouse, france, 2007.
- [29] a.sebti, modélisation de la dépollution des eaux par photo-catalyse hétérogène, thèse de doctorat, alger, algérie, 2019.
- [30] m. Bennemla, etude de la photodégradation catalytique et oxydative des produits pharmaceutiques en solution aqueuse, thèse de doctorat, alger, algérie, 2017
- [31]m. Zakhrouf, development of a neuronal system for modeling streamflows of some watersheds in algeria, phd thesis, tlemcen, algeria, 2021.
- [32] s.belkacem, etude de la dégradation d'un principe actif par oxydation anodique couplée au réactif de fenton, thèse de doctorat, alger, algérie, 2018.
- [33] y.bourek, etude de la decharge electrique par l'intelligence artificielle, these de doctorat, batna, algerie, 2016.
- [34] s.gazut, conception et mise en oeuvre de nouvelles méthodes d'élaboration de plans d'expériences pour l'apprentissage de modèles non linéaires, thèse de doctorat, france, 2007.
- [35] S.Boumaza, M.Trari, R.Bouarab, la production catalytique et photo-catalytique d'hydrogène sur les spinelles $CuCr_2O_4$ et $ZnCr_2O_4$, 2IWH, p.27-29, Octobre 2007,

- [36] S.Chemlal, M.Sghyar, M.Rafiq, A.Larbot, L.Cot, élaboration de membranes de spinelle de cobalt CoAl_2O_4 et de spinelle de Manganese MnAl_2O_4 pour l'ultrafiltration, *Ann. Chim.Sci. Mat*, vol 25, pp. 577-582, 2000.
- [37] N. Mironova-Ulmane, A. Sarakovskis, V.Skvortsova, Up-conversion and photoluminescence in Er^{3+} single crystal $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$, *Physics Procedia* vol.76, p.106 – 110, 2015.
- [38]. S.bouafia, dégradation de colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton « application a la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, blida, algérie, 2010.
- [39] mr. Ridha djellabi, contribution de la photocatalyse a l'élimination des polluants industriels, thèse de doctorat, annaba, algérie, 2015.
- [40] c.ayral, elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, toulouse, france, 2009.
- [41] t. Grangeon, etude multi-echelle de la granulométrie des particules fines générées par érosion hydrique : apports pour la modélisation, grenoble, france, 2012.
- [42] a.queffeuou, etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (cov) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides, lorraine, france, 2009
- [43]. W.derafa, synthèse et caractérisation de ligands bases de schiff et leurs complexes de métaux de transition – etude electrochimique, elaboration d'électrodes modifiées et tests d'efficacités electrocatalytiques, setif, algérie, 2016.
- [44]. K. M. Reza, a. Kurny, et f. Gulshan, « parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 : a review », *applied water science*, vol. 7, no 4, p. 1569-1578, juill. 2017.
- [45] g.byzynski, diogo p. Volanti, c.ribeiro, valmor r. Mastelaro, e.longo, « direct photo-oxidation and superoxide radical as major responsible for dye photodegradation mechanism promoted by TiO_2 -RgO heterostructure », *journal of materials science: materials in electronics*, vol.29, p. 17022-17037, aout 2018.

- [46] w.wang, g.huang, j.c.yu, p.keung wong, «advances in photocatalytic disinfection of bacteria: development of photocatalysts and mechanisms » journal of environmental sciences, vol. 34, p.232 – 247, juin 2015.
- [47] t.lundstedt, e.seifert, l.abramo, b.thelin a.nystrom , j.pettersen , r.bergman, « experimental design and optimization », chemometrics and intelligent laboratory systems, vol.42, p.3–40, mai 1998.
- [48] h.a. Hamad, w.a. Sadik, m.m. Abd el-latif, a.b. Kashyout, et m.y. Feteha, « photocatalytic parameters and kinetic study for degradation of dichlorophenol-indophenol (dcpip) dye using highly active mesoporous tio₂ nanoparticles », journal of environmental sciences, vol. 43, p. 26-39, mai 2016.
- [49] h .chenini¹, k .djebbar¹, t .sehili¹, a.bouchoul², d.a.rouag ², influence des paramètres opérationnels sur la dégradation photocatalytique de ” l’ orange g “ en présence d’une suspension aqueuse de dioxyde de titane, sciences & technologie a –vol.33,pp.25-32, juin 2011.
- [50] juang r.s., lin s.h., hsueh p.y., removal of binary azo dyes from water by uv-irradiated degradation in tio₂ suspensions. Journal of hazardous materials, 182-820, 2010.

Annexe

Annexe



Figure A₁: Début de la photocatalyse d'une solution de BB41 de 30mg/l avec une dose de 0.5mg/l du SC (après 60min d'adsorption).



Figure A₂: La fin de la photocatalyse d'une solution de BB41 de 30mg/l avec une dose de 0.5mg/l du SC.