

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Ecole Nationale Polytechnique**

Département : Génie Chimique

LA VALEF

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

**Thèse de Doctorat en Sciences**

Présentée par :

**SEBTI Aicha épouse BOUZID**

Magister en Génie Chimique de l'ENP, Alger

Intitulé

**Modélisation de la dépollution des eaux par  
photo-catalyse hétérogène**

Sous la direction de

M<sup>me</sup> Faroudja MOHELLEBI

Professeur à l'ENP

Présentée et soutenue publiquement le 04.12.2019

**Composition du jury :**

<b>Président</b>	<b>El Hadi BENYOUSSEF</b>	<b>Pr</b>	<b>ENP</b>
<b>Examineurs</b>	<b>Abdelmalek BERMAD</b>	<b>Pr</b>	<b>ENP</b>
	<b>Chérif SI MOUSSA</b>	<b>Dr</b>	<b>MCA, UYF, Médéa</b>
	<b>Salah HANINI</b>	<b>Pr</b>	<b>UYF, Médéa</b>
	<b>Mustapha HATTI</b>	<b>Dr</b>	<b>Directeur de Recherche, UDES</b>
<b>Directrice de thèse</b>	<b>Faroudja MOHELLEBI</b>	<b>Pr</b>	<b>ENP</b>

**ENP 2019**

Ecole Nationale Polytechnique (ENP)

10, Avenue des Frères Oudek, Hassen Badi, BP. 182, 16 200 El Harrach, Alger, Algérie



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Ecole Nationale Polytechnique**

Département : Génie Chimique

LAVALEF

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

**Thèse de Doctorat en Sciences**

Présentée par :

**SEBTI Aicha épouse BOUZID**

Magister en Génie Chimique de l'ENP, Alger

Intitulé

**Modélisation de la dépollution des eaux par  
photo-catalyse hétérogène**

Sous la direction de

M<sup>me</sup> Faroudja MOHELLEBI

Professeur à l'ENP

Présentée et soutenue publiquement le 04.12.2019

**Composition du jury :**

<b>Président</b>	<b>El Hadi BENYOUSSEF</b>	<b>Pr</b>	<b>ENP</b>
<b>Examineurs</b>	<b>Abdelmalek BERMAD</b>	<b>Pr</b>	<b>ENP</b>
	<b>Chérif SI MOUSSA</b>	<b>Dr</b>	<b>MCA, UYF, Médéa</b>
	<b>Salah HANINI</b>	<b>Pr</b>	<b>UYF, Médéa</b>
	<b>Mustapha HATTI</b>	<b>Dr</b>	<b>Directeur de Recherche, UDES</b>
<b>Directrice de thèse</b>	<b>Faroudja MOHELLEBI</b>	<b>Pr</b>	<b>ENP</b>

**ENP 2019**

Ecole Nationale Polytechnique (ENP)

10, Avenue des Frères Oudek, Hassen Badi, BP. 182, 16 200 El Harrach, Alger, Algérie

## ملخص : نمذجة معالجة المياه الملوثة بواسطة التحفيز الضوئي الغير متجانس

تنفيذ عملية التحفيز الضوئي لمعالجة المياه الملوثة على السلم الصناعي يتطلب إجراء وتطوير المزيد من البحوث في مجال النمذجة نظراً للآليات المعقدة (تدفق الماء، توزيع الإشعاع، والتفاعل الكيميائي) مما يجعل من الصعب التنبؤ بأداء المفاعل وتحجيمه. انطلاقاً من هذا المبدأ، وجدنا أنه من المثير للاهتمام اقتراح مقارنة تتمثل في استغلال إمكانات تقنيتين رقميتين، هما ميكانيكا الموائع الرقمية والشبكات العصبية الاصطناعية في نمذجة ومحاكاة هذا النوع من المفاعلات. أدت المقاربة الأولى القائمة على ميكانيكا الموائع الرقمية، إلى تطوير نموذج كلي للتنبؤ بتشغيل مفاعل تحفيز ضوئي يعمل بالطاقة الشمسية من خلال الاقتران بين الهيدروديناميكا، توزيع الإشعاع داخل هذا المفاعل والحركية الكيميائية. بالنسبة للنموذج الهيدروديناميكي، تم التحقق من النتائج التي تم الحصول عليها عددياً من خلال القياسات التجريبية لتوزيع أوقات الإقامة. تم نمذجة الهيدروديناميكية بسلسلة مكونة من 20 مفاعلاً مزوجاً بشكل مثالي والنموذج العددي المعتمد مثل بإخلاص سلوك المفاعل. تم الحصول على سرعة امتصاص الفوتون المطلوب لحساب حركية التحفيز الضوئي عن طريق حل معادلة النقل الإشعاعي. أظهرت النتائج العددية المحسوبة لمرودود الازالة التحفيزية للملوث النمذجي موافقة جيدة مع النتائج التي تم قياسها تجريبياً. سمحت لنا خطوات المحاكاة بإجراء تمثيل ظاهري أفضل للآليات التي تحدث داخل المفاعل وتسهيل إلى حد كبير في فهم الجوانب الأساسية للتحفيز الضوئي غير المتجانس. اعتمدت المقاربة الثانية على تطوير برنامج لتحديد البنية العصبية المثالية للتنبؤ بكفاءة بمرودود الازالة التحفيزية لملوثين نمذجيين (الكروم سداسي التكافؤ و التارترازين). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أداء الشبكات التي تم إنشاؤها من قبل البرنامج مرتبط بمعلمات الهيكل، وأن خوارزمية التعلم التنظيمي ووظائف النقل غير الخطية هي الأنسب لنمذجة مثل هذا النوع من طرق المعالجة المعقدة.

**الكلمات المفتاح:** التحفيز الضوئي الغير متجانس ، النمذجة، ميكانيكا الموائع الرقمية، الشبكات العصبية الاصطناعية.

### **Abstract: Modeling of water depollution by heterogeneous photo-catalysis**

The implementation of wastewater treatment by photo-catalysis in the industry requires further research and development on modeling due to the complexity of the involved mechanisms (hydrodynamics, radiation and chemical reaction) which makes the performance prediction and the design of photo-catalytic reactors a difficult task. Therefore, it is interesting to propose an approach that consists in exploiting the potentiality of two numerical techniques namely: computational fluid dynamics and artificial neural networks to model and simulate such reactors. The first is based on computational fluid mechanics (CFD) and led to the development of a global model to simulate the operating of a semi-pilot solar photo-reactor by coupling the hydrodynamic, the radiation distribution within this reactor and the chemical kinetic. For the hydrodynamic model, the numerical results were validated by experimental measurements of the residence time distribution. The global hydrodynamic was modeled by a cascade of 20 perfectly stirred reactors. Indeed, the numerical model had faithfully simulated the behavior of the reactor. The rate of photon absorption required for the calculation of the photo-catalytic kinetic was obtained by solving the radiative transfer equation. The numerical results calculated for the degradation yield of a model pollutant showed good agreement with those measured experimentally. The simulation steps conducted allowed us to obtain an accurate presentation of the phenomena involved in the studied reactor and a further comprehension of the fundamental aspects associated to the heterogeneous photo-catalysis. The second approach is based on developing a Matlab program to find the optimal neuronal network topology for predicting the photo-catalytic removal yeild of two model pollutants: hexavalent chromium and tartrazine. The obtained results showed that the performance of the generated networks by the program is function of their architectural parameters and that the bayesian regularization training algorithm and the nonlinear transfer functions are the most accurate for modeling such complex process.

**Key words:** Heterogeneous photo-catalysis, Modeling, Computational fluid dynamics, Artificial neural networks.

### **Résumé : Modélisation de la dépollution des eaux par photo-catalyse hétérogène**

L'implantation, dans l'industrie, de la photo-catalyse pour le traitement des eaux de rejet nécessite de nouvelles recherches dans le domaine de la modélisation vu la complexité des mécanismes impliqués (hydrodynamique, rayonnement et réaction chimique) qui rend difficile la prédiction de la performance des réacteurs et leur dimensionnement. Partant de ce principe, il nous est apparu intéressant de proposer une démarche qui consiste à exploiter les potentialités de deux techniques numériques que sont les réseaux de neurones artificiels et la mécanique des fluides numérique dans la modélisation et la simulation de ce type de réacteurs. La première approche, basée sur la mécanique des fluides numérique (CFD), a permis l'élaboration d'un modèle global pour prédire la performance de fonctionnement d'un photo-réacteur solaire semi-pilote et ce, par le couplage entre l'hydrodynamique, la distribution du rayonnement et la cinétique chimique. Pour ce qui est du modèle hydrodynamique, les résultats obtenus numériquement ont été validés par des mesures expérimentales de la distribution des temps de séjour. L'hydrodynamique a été modélisée par une cascade de 20 réacteurs parfaitement agités. Le modèle numérique adopté a fidèlement représenté le comportement du réacteur. La vitesse d'absorption de photons requise pour le calcul de la cinétique photo-catalytique a été obtenue par résolution de l'équation de transfert radiatif. Les résultats numériques calculés pour le rendement de dégradation du bleu de méthylène ont révélé une bonne adéquation avec ceux mesurés expérimentalement. Les étapes suivies lors de la simulation nous ont permis de mieux représenter certains phénomènes mis en jeu dans le réacteur et de mieux comprendre les aspects fondamentaux de la photo-catalyse hétérogène. La deuxième approche consiste en un développement d'un programme sur Matlab pour déterminer l'architecture neuronale optimale ayant la capacité de prédire le rendement d'élimination photo-catalytique de deux polluants modèles que sont le Cr(VI) et la tartrazine. Les résultats obtenus ont montré que la performance des réseaux générés par ce programme est fonction de leurs paramètres architecturaux. Après entraînement, nous avons constaté que l'algorithme d'apprentissage de régularisation bayésienne et les fonctions de transfert non linéaires se sont avérés être les mieux appropriés pour modéliser un tel procédé complexe.

**Mots clés :** Photo-catalyse hétérogène, Modélisation, Mécanique des fluides numérique, Réseaux de neurones artificiels.

## REMERCIEMENTS

Le travail de recherche de cette thèse a été accompli au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles (LAVALEF), dirigé par le **Professeur E.H. BENYOUSSEF**. Je tiens à le remercier vivement de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

J'exprime mes profonds remerciements à **M<sup>me</sup> F.MOHELLEBI**, Professeur à l'ENP, pour avoir accepté de diriger cette thèse et pour l'aide compétente qu'elle m'a apportée. Qu'elle trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance, pour sa compétence, sa rigueur scientifique et sa disponibilité.

J'adresse toute ma gratitude au Professeur **F.SOUAHI** pour la confiance qu'elle a témoignée en mes efforts pour faire aboutir ce travail. Je la remercie pour son soutien constant malgré son éloignement.

Je souhaite renouveler mes remerciements à **M E.H. BENYOUSSEF**, Professeur à l'ENP, de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Ma reconnaissance va également à **M A.M. BERMAD**, Professeur à l'ENP, qui a aimablement accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à **M S.HANINI**, Professeur à l'Université de Médéa, pour l'honneur qu'il me fait d'accepter d'être membre de ce jury.

Je souhaite exprimer mes vifs remerciements à **M M.HATTI**, Directeur de Recherche à l'UDES/CDER, d'avoir accepté de consacrer un temps à évaluer ce travail.

Ma gratitude s'étend également à **M C. SI MOUSSA**, Maître de Conférences à l'Université de Médéa, pour l'intérêt qu'il a porté à cette thèse et pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie mes amis et mes collègues pour leur présence et leur soutien permanents.

Je ne saurais terminer, sans remercier ma famille et ma belle-famille de m'avoir soutenue, encouragée et aidée tout au long de ce parcours.

Enfin, mes plus chaleureux remerciements et ma gratitude vont à ma maman, à mon mari Sadek et à mon petit ange Iyad. C'est à eux que je dédie ce travail.

## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale</b>	<b>14</b>
<b>Partie I: Revue bibliographique</b>	
<b>Chapitre I: La photo-catalyse hétérogène</b>	
<b>1. La photo-catalyse hétérogène</b>	<b>18</b>
<b>1.1 Introduction</b>	<b>18</b>
<b>1.2 Mécanisme de la photo-catalyse hétérogène</b>	<b>18</b>
<b>1.3 Les semi-conducteurs en photo-catalyse</b>	<b>20</b>
<b>1.4 Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène</b>	<b>22</b>
1.4.1 Influence de la concentration initiale en polluant	22
1.4.2 Influence de la concentration en catalyseur	22
1.4.3 Influence de la température	22
1.4.4 Influence du pH du milieu réactionnel	23
1.4.5 Influence de la nature du photo-catalyseur	23
1.4.6 Influence de l'intensité du rayonnement	23
<b>1.5 Sources d'irradiation en photo-catalyse hétérogène</b>	<b>24</b>
1.5.1 Irradiation solaire	24
1.5.2 Irradiation artificielle	25
<b>1.6 Les réacteurs photo-catalytiques</b>	<b>26</b>
1.6.1 Les réacteurs avec photo-catalyseur en suspension	26
1.6.2 Les réacteurs avec photo-catalyseur immobilisé	26
<b>1.7 Conclusion</b>	<b>26</b>
<b>Chapitre II: Modélisation des réacteurs photo-catalytiques par la CFD</b>	
<b>2. Modélisation des réacteurs photo-catalytiques par la CFD</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Introduction</b>	<b>29</b>
<b>2.2 Le modèle hydrodynamique</b>	<b>31</b>
2.2.1 Modélisation de la turbulence	32
2.2.2 Le modèle $k - \varepsilon$ standard	33
<b>2.3 Modélisation de la réaction photo-catalytique et de transport du polluant</b>	<b>34</b>
<b>2.4 Modélisation de la distribution du rayonnement</b>	<b>35</b>
2.4.1 Interaction lumière- particule	35
2.4.2 Equation de transfert radiatif	38
2.4.3 Résolution de l'équation de transfert radiatif	39
2.4.4 Propriétés optiques du milieu matériel	39
2.4.5 Vitesse volumétrique d'absorption de photons	39
<b>2.5 Conclusion</b>	<b>39</b>
<b>Chapitre III: Réseaux de neurones artificiels</b>	
<b>3 Réseaux de neurones artificiels</b>	<b>42</b>
<b>3.1 Introduction</b>	<b>42</b>
<b>3.2 Fondements historiques</b>	<b>42</b>
<b>3.3 Fondements théoriques</b>	<b>43</b>
3.3.1 Le modèle neurophysiologique	43

3.3.2	Le neurone artificiel	44
3.3.3	Réseaux de neurones artificiels	46
<b>3.4</b>	<b>Apprentissage</b>	<b>48</b>
3.4.1	Apprentissage non-supervisé	49
3.4.2	Apprentissage supervisé	49
3.4.3	Sur-apprentissage et estimation de la performance	51
3.4.4	Critère d'arrêt de la phase d'apprentissage et techniques de régularisation	51
<b>3.5</b>	<b>Intérêt fondamental des réseaux de neurones artificiels</b>	<b>53</b>
<b>3.6</b>	<b>Mise en œuvre des réseaux de neurones artificiels pour la modélisation statique</b>	<b>53</b>
3.6.1	Conception d'un modèle neuronal	53
<b>3.7</b>	<b>Application des réseaux de neurones artificiels à la modélisation des procédés photo-catalytiques de traitement des eaux</b>	<b>58</b>
<b>3.8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>61</b>
<b>Partie II: Etude expérimentale et modélisation</b>		
<b>Chapitre I: Application de la CFD à la modélisation d'un photo-réacteur tubulaire semi-pilote</b>		
<b>1.</b>	<b>Application de la CFD à la modélisation d'un photo-réacteur tubulaire semi-pilote</b>	<b>64</b>
<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>64</b>
<b>1.2</b>	<b>Présentation du réacteur tubulaire</b>	<b>64</b>
<b>1.3</b>	<b>Méthodologie de la simulation des réacteurs photo-catalytiques par la Mécanique des Fluides Numérique</b>	<b>65</b>
<b>1.4</b>	<b>Pré-processing : Création du domaine de calcul, maillage et étude de l'indépendance en maillage</b>	<b>66</b>
<b>1.5</b>	<b>Processing : Choix des modèles physiques, conditions initiales, conditions aux limites et schéma de résolution</b>	<b>67</b>
1.5.1	Le modèle hydrodynamique	67
1.5.2	Le modèle de rayonnement	67
1.5.3	Le modèle cinétique	69
1.5.4	Critères de convergence	70
<b>1.6</b>	<b>Post processing : Résultats et discussion</b>	<b>71</b>
1.6.1	Résultats de l'étude de l'indépendance en maillage	71
1.6.2	Résultats de l'étude hydrodynamique	72
1.6.3	Résultats de l'étude du transfert radiatif	81
1.6.4	Résultats de l'étude cinétique	86
<b>Chapitre II: Etude expérimentale de la photo-réduction catalytique du Cr(VI) sous rayonnement solaire et modélisation par les réseaux de neurones artificiels</b>		
<b>2.</b>	<b>Etude expérimentale de la photo-réduction catalytique du Cr(VI) sous rayonnement artificiel et modélisation par les réseaux de neurones artificiels</b>	<b>90</b>
<b>2.1</b>	<b>Matériels et méthode</b>	<b>90</b>
2.1.1	Dispositif expérimental	90
2.1.2	Source d'irradiation	90
2.1.3	Produits utilisés	90
2.1.4	Méthode d'analyse	91
2.1.5	Protocole expérimental	92
<b>2.2</b>	<b>Etude expérimentale</b>	<b>92</b>

2.2.1	Essais préliminaires	92
2.2.2	Influence de la concentration en TiO <sub>2</sub> sur le rendement de la photo-réduction des ions Cr(VI)	94
2.2.3	Influence de la concentration initiale en ions Cr(VI) sur le rendement de la photo-réduction des ions Cr(VI)	95
2.2.4	Influence du pH sur le rendement de la photo-réduction des ions Cr(VI)	95
<b>2.3</b>	<b>Modélisation par les réseaux de neurones artificiels</b>	<b>96</b>
2.3.1	Les différentes étapes de l'élaboration du modèle neuronal	97
2.3.2	Optimisation de l'architecture neuronale et choix du réseau	101
<b>Chapitre III: Etude expérimentale de la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire et modélisation par les réseaux de neurones artificiels</b>		
<b>3.</b>	<b>Etude expérimentale de la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire et modélisation par les réseaux de neurones artificiels</b>	<b>111</b>
<b>3.1</b>	<b>Matériels et méthodes</b>	<b>111</b>
3.1.1	Dispositif expérimental	111
3.1.2	Source de rayonnement	111
3.1.3	Produits utilisés	111
3.1.4	Méthodes d'analyse	112
3.1.5	Protocole expérimental	113
<b>3.2</b>	<b>Etude expérimentale</b>	<b>113</b>
3.2.1	Etude de l'effet combiné "photo-catalyseur (TiO <sub>2</sub> ) /rayonnement solaire" sur le rendement d'élimination de la tartrazine	113
3.2.2	Influence de la concentration en TiO <sub>2</sub> sur le rendement d'élimination de la tartrazine	114
3.2.3	Influence de la concentration initiale en tartrazine sur le rendement d'élimination de la tartrazine	115
3.2.4	Influence du pH du milieu réactionnel sur le rendement d'élimination de la tartrazine	115
<b>3.3</b>	<b>Etude de l'efficacité du système photo-catalytique UV solaire/TiO<sub>2</sub> sur la minéralisation de la tartrazine</b>	<b>117</b>
<b>3.4</b>	<b>Modélisation par les réseaux de neurones artificiels</b>	<b>118</b>
3.4.1	Les étapes de l'élaboration du modèle neuronal	118
3.4.2	Optimisation de l'architecture neuronale et choix du réseau	120
<b>Conclusion générale</b>		<b>129</b>
<b>Références bibliographiques</b>		<b>132</b>
<b>Annexes</b>		<b>140</b>

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **Partie I : Revue bibliographique**

<b>Tableau 2 1: Coefficients du modèle k-<math>\epsilon</math> standard.</b>	<b>34</b>
<b>Tableau 3. 1 : Algorithmes d'apprentissage de rétro-propagation implémentés dans Matlab</b>	<b>56</b>
<b>Tableau 3. 2: Fonctions de transfert <math>s=f(v)</math>.</b>	<b>57</b>

### **Partie II: Etude expérimentale et modélisation**

<b>Tableau 1. 1: Caractéristiques des maillages testés.</b>	<b>67</b>
<b>Tableau 1. 2: Comparaison entre le temps de séjour moyen expérimental, théorique et numérique.</b>	<b>80</b>
<b>Tableau 1. 3: Paramètres relatifs au modèle cinétique de la dégradation du bleu de méthylène.</b>	<b>86</b>
<b>Tableau 2. 1 : Caractéristiques physico-chimiques du catalyseur utilisé.</b>	<b>91</b>
<b>Tableau 2. 2: Intervalle de variation des variables expérimentales.</b>	<b>97</b>
<b>Tableau 2. 3: Matrice des poids synaptiques et des biais du réseau optimal.</b>	<b>107</b>
<b>Tableau 2. 4: Ordre de pertinence des différentes variables d'entrée du modèle optimal.</b>	<b>107</b>
<b>Tableau 3. 1 : Caractéristiques physico-chimiques de la tartrazine.</b>	<b>112</b>
<b>Tableau 3. 2: Intervalle de variation des variables expérimentales.</b>	<b>118</b>
<b>Tableau 3. 3: Matrice des poids synaptiques et des biais du réseau optimal.</b>	<b>125</b>
<b>Tableau 3. 4: Ordre de pertinence des différentes variables d'entrée du modèle optimal.</b>	<b>126</b>

## LISTE DES FIGURES

### Partie I : Revue bibliographique

Figure 1.1: Principe général de la photo-catalyse hétérogène.	19
Figure 1.2: Réactions rédox au cours d'un processus photo-catalytique sur TiO <sub>2</sub> .	20
Figure 1.3: Potentiel rédox des bandes de conduction et de valence et des bandes interdites de quelques semi-conducteurs à pH=7.	21
Figure 1. 4: Carte mondiale de l'irradiation solaire global (2013)	24
Figure 2. 1 : Géométrie de l'interaction lumière surface.	36
Figure 2. 2 : Fonction de phase de Rayleigh.	36
Figure 2. 3: Fonction de phase dans le cas d'une diffusion isotrope.	37
Figure 2. 4: Fonction de phase de Henyey-Greenstein pour $g = -0,5$ , $g = 0$ et $g = 0,5$ .	37
Figure 3. 1: Un neurone avec son arborisation dendritique.	44
Figure 3. 2: Mise en correspondance neurone biologique/neurone artificiel.	44
Figure 3. 3: Structure d'un neurone artificiel.	45
Figure 3. 4: Schéma synoptique d'un neurone artificiel.	46
Figure 3. 5: Variation de l'erreur de l'apprentissage en fonction du nombre d'itération.	51
Figure 3. 6: Principe de la validation croisée.	52

### Partie II : Etude expérimentale et modélisation

Figure 1. 1: Photo-réacteur tubulaire étudié.	65
Figure 1. 2 : Domaine de calcul.	66
Figure 1. 3: Domaine de calcul, maillage et conditions aux limites.	71
Figure 1. 4: Résultats de l'indépendance en maillage.	72
Figure 1. 5: Champ de vitesse représenté par des lignes de courant.	73
Figure 1. 6: Contour de vitesse dans le réacteur tubulaire.	74
Figure 1. 7: Evolution temporelle de la concentration en KCl à la sortie du réacteur tubulaire en fonction du temps.	76
Figure 1. 8: Fonction réduite de distribution des temps de séjour.	76
Figure 1. 9: DTS pour différents types de réacteurs.	77
Figure 1. 10: Evolution de la concentration du traceur dans le réacteur tubulaire en fonction du temps.	79
Figure 1. 11: Comparaison entre la DTS expérimentale, théorique et numérique.	80
Figure 1. 12: Profil de la distribution du rayonnement solaire dans le réacteur en absence de TiO <sub>2</sub> .	81
Figure 1. 13: Profil de la distribution du rayonnement UV dans le réacteur tubulaire en absence de TiO <sub>2</sub> .	81
Figure 1. 14: Profil de la distribution du rayonnement UV dans le réacteur en présence de 0,1 g/L en TiO <sub>2</sub> .	82
Figure 1. 15: Profil de la distribution du rayonnement UV dans le réacteur en présence de 0,25 g/L en TiO <sub>2</sub> .	83
Figure 1. 16: Profil de la distribution du rayonnement UV dans le réacteur en présence de 0,75 g/L en TiO <sub>2</sub> .	83
Figure 1. 17: Profil de la distribution du rayonnement UV dans le réacteur en présence de 1,25 g/L en TiO <sub>2</sub> .	84
Figure 1. 18: Variation de l'intensité moyenne du rayonnement UV dans le réacteur tubulaire en fonction de différentes concentrations en TiO <sub>2</sub> .	85
Figure 1. 19: Variation de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption de photons en fonction de différentes concentrations en catalyseur	85
Figure 1. 20: Simulation par CFD de la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène à 5 mg/L.	87
Figure 1. 21: Simulation par CFD de la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène à 10 mg/L.	87
Figure 1. 22: Simulation par CFD de la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène à 20 mg/L.	88
Figure 2. 1: Dispositif expérimental de photo-catalyse en mode batch.	90
Figure 2. 2: Effet du rapport ( $[C_6H_8O_7]/[Cr(VI)]$ ) sur le rendement de photo-réduction du Cr (VI).	93
Figure 2. 3: Influence du dosage du photo-catalyseur (TiO <sub>2</sub> ) sur le rendement de photo-réduction du Cr(VI).	94
Figure 2. 4: Influence de la concentration initiale en ions Cr(VI) sur le rendement de photo-réduction du Cr(VI).	95
Figure 2. 5: Influence du pH du milieu sur le rendement de photo-réduction du Cr(VI).	96
Figure 2. 6: Coefficients de corrélation entre les paires de variables.	99

Figure 2. 7: Les différentes étapes de la conception du modèle neuronal optimal.	100
Figure 2. 8: Variation de l'erreur quadratique moyenne des réseaux de neurones optimaux entraînés par l'algorithme d'apprentissage de régularisation bayésienne et de Levenberg-Marquardt.	101
Figure 2. 9: Variation de l'erreur quadratique moyenne en fonction du nombre de neurones de la couche cachée pour l'algorithme "trainbr".	102
Figure 2. 10: Variation de l'erreur quadratique moyenne en fonction du nombre de neurones de la couche cachée pour l'algorithme "trainlm".	103
Figure 2. 11: Variation de l'erreur quadratique moyenne pendant la phase d'apprentissage et de validation.	104
Figure 2. 12: Courbe de régression linéaire de rendement de la photo-réduction du Cr(VI) pour la base d'apprentissage.	105
Figure 2. 13: Courbe de régression linéaire de rendement de la photo-réduction du Cr(VI) pour la base de validation	105
Figure 2. 14: Courbe de régression linéaire de rendement de la photo-réduction du Cr(VI) pour la base de test.	106
Figure 2. 15: Modélisation par RNA de l'effet de la concentration en TiO <sub>2</sub> sur le rendement de la photo-réduction du Cr(VI).	108
Figure 2. 16: Modélisation par RNA de l'effet de la concentration initiale du Cr(VI) sur le rendement de la photo-réduction du Cr(VI).	108
Figure 2. 17: Modélisation par RNA de l'effet du pH du milieu sur le rendement de la photo-réduction du Cr(VI).	109
Figure 3. 1: Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire.	111
Figure 3. 2: Rendement d'élimination de la tartrazine par adsorption, photolyse et photo-catalyse.	113
Figure 3. 3: Influence de la masse du photo-catalyseur (TiO <sub>2</sub> ) sur le rendement d'élimination de la tartrazine.	114
Figure 3. 4: Influence de la concentration initiale en tartrazine sur le rendement d'élimination de la tartrazine.	115
Figure 3. 5: Influence du pH du milieu réactionnel sur le rendement d'élimination de la tartrazine.	116
Figure 3. 6: Abattement du COT lors de la dégradation de la tartrazine en fonction du temps.	117
Figure 3. 7: Coefficients de corrélation de Bravais-Pearson entre les variables d'entrée.	119
Figure 3. 8: Variation de l'erreur quadratique moyenne des réseaux de neurones optimaux entraînés par l'algorithme d'apprentissage de régularisation bayésienne.	120
Figure 3. 9: Variation de l'erreur quadratique moyenne des réseaux de neurones optimaux entraînés par l'algorithme de Levenberg- Marquardt.	121
Figure 3. 10: Variation de l'erreur quadratique moyenne des réseaux de neurones entraînés par l'algorithme de régularisation bayésienne en fonction de type de la fonction de transfert et du nombre de neurones cachés.	122
Figure 3. 11 : Variation de l'erreur quadratique moyenne des réseaux de neurones entraînés par l'algorithme de Levenberg - Marquardt en fonction du type de la fonction de transfert et du nombre de neurones cachés.	122
Figure 3. 12: Variation de la performance du réseau optimal en fonction du nombre d'époch lors de la phase d'apprentissage et de validation.	123
Figure 3. 13: Courbe de régression linéaire de rendement d'élimination de la tartrazine pour la base d'entraînement.	124
Figure 3. 14: Courbe de régression linéaire de rendement d'élimination de la tartrazine pour la base de validation.	124
Figure 3. 15: Courbe de régression linéaire de rendement d'élimination de la tartrazine pour la base de test.	125
Figure 3. 16: Modélisation par RNA de l'effet de la concentration en TiO <sub>2</sub> sur le rendement d'élimination de la tartrazine.	126
Figure 3. 17: Modélisation par RNA de l'effet de la concentration initiale en tartrazine sur le rendement d'élimination de la tartrazine.	127
Figure 3. 18: Modélisation par RNA de l'effet du pH du milieu réactionnel sur le rendement d'élimination de la tartrazine.	127

## LISTE DES SYMBOLES

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
$C_0$	Concentration initiale en polluant	mg/L
$C_t$	Concentration en polluant à l'instant $t$	mg/L
$C_\mu, C_{\varepsilon 1}, C_{\varepsilon 2}, \sigma_k \text{ et } \sigma_\varepsilon$	Constantes adimensionnelles du modèle hydrodynamique	
$D_{ax}$	Coefficient de dispersion axiale	m <sup>2</sup> /s
$D_m$	Coefficient de diffusion moléculaire du polluant	m <sup>2</sup> /s
$D_t$	Diffusivité turbulente	m <sup>2</sup> /s
$E_g$	Energie de bande interdite	eV
$E(t_s)$	Fonction de distribution des temps de séjour	
$\Phi$	Fonction de phase	
$H$	Nombre de neurones cachés	
$I_{ij}$	Importance relative de la variable d'entrée $i$ par rapport à la variable de sortie $j$	
$I_\lambda$	Intensité du rayonnement	W/m <sup>2</sup>
$K_{ads}$	Constante d'équilibre du réactif	L/mg
$K_{cin}$	Constante cinétique de la réaction	mg/L.mn
$L$	Longueur du réacteur	m
$L_e$	Longueur théorique d'établissement du régime parfaitement turbulent	m
$\Omega', \Omega$	Angles solides	rad
$P$	Pression du fluide	Pa
$Pe$	Nombre de Péclet	
$\psi$	Rendement quantique du catalyseur	mol/W.s
$Q$	Débit volumique	m <sup>3</sup> /s
$Re$	Nombre de Reynolds	
$R^2$	Coefficient de corrélation de Bravais-Pearson	
$R_{ij}$	Tenseur de Reynolds	m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>
$S$	Terme source.	
$Sc_t$	Nombre de Schmidt turbulent	
$\Theta$	Angle polaire	rad
$V_R$	Volume du réacteur	m <sup>3</sup>
$X$	Valeur à normaliser	
$\bar{X}$	Valeur moyenne de la variable X	
$X_{max}$	Valeur maximale à normaliser	
$X_{min}$	Valeur minimale à normaliser	
$Y$	Valeur normalisée de la variable	
$\bar{Y}$	Valeur moyenne de la variable Y	
$Y_{max}$	Valeur maximale de l'intervalle de normalisation	
$Y_{min}$	Valeur minimale de l'intervalle de normalisation	
$\alpha_\lambda$	Coefficient d'extinction	m <sup>-1</sup>
$b$	Biais	
$\delta$	Symbole de Kroncker.	
$e^\alpha$	Vitesse volumétrique locale d'absorption de photons (LVRPA)	W/m <sup>3</sup>
$\varepsilon$	Taux de dissipation de l'énergie cinétique	m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup>
$f$	Fonction d'activation	
$\phi$	Angle azimutal	rad

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
$g$	Facteur d'anisotropie	
$\kappa$	Energie cinétique turbulente	$m^2/s^2$
$\kappa - \varepsilon$	Modèle de simulation hydrodynamique	
$k - \varepsilon - RNG$	Modèle de simulation hydrodynamique	
$\kappa_\lambda$	Coefficient d'absorption	$m^{-1}$
$k_p$	Constante caractéristique	$m$
$k - \omega$	Modèle de simulation hydrodynamique	
$k - \omega - RNG$	Modèle de simulation hydrodynamique	
$\lambda$	Longueur d'onde	$m$
$\nu$	Viscosité cinématique du fluide	$m^2/s$
$\nu_t$	Viscosité turbulente	$m^2/s$
$\omega$	Vorticité turbulente	$s^{-1}$
$r_0$	Vitesse initiale de réaction	$mg/L.min$
$\rho$	Masse volumique du fluide	$Kg/m^3$
$\sigma_X$	Ecart-type de la variable $X$	
$\sigma_Y$	Ecart-type de la variable $Y$	
$\sigma_\lambda$	Coefficient de diffusion	$m^{-1}$
$\tau$	Temps de séjour	$s$
$\theta_0$	Taux de recouvrement de la surface	
$\theta_i^{L-H}$	Fonction d'adsorption	
$\vartheta$	Temps de séjour réduit	
$u$	Vitesse du fluide	$m/s$
$w_{ik}$	Poids synaptique de connexion entre le neurone d'entrée $i$ et le neurone caché $k$	
$w_{kj}$	Poids synaptique de connexion entre le neurone caché $k$ et le neurone de sortie $j$	

## LISTE DES ABREVIATIONS

### Abréviation

BC  
BV  
CFD  
compet  
COV  
CPC  
dividerand  
DTS  
EDP  
ETR  
FFNN  
hardlim  
hardlims  
IA  
LED  
Linéaire positive  
Linéaire saturée  
Linéaire saturée symétrique  
logsig  
LVRPA  
MFN  
MLP  
MOD  
PTR  
purelin  
PVC  
R  
RNA  
RNG  
RPA  
tansig  
trainbfg  
trainbr  
traincgb  
traincgf  
  
traincgp  
traingdx  
trainlm  
trainoss  
trainrp  
trainscg  
UDES  
UV

### Signification

Bande de conduction  
Bande de valence  
Computational Fluid Dynamics  
Compétitive  
Composé Organique Volatil  
Collecteur Parabolique Composé  
Fonction de division  
Distribution des temps de séjour  
Equation aux dérivées partielles  
Equation de transfert radiatif  
Feedforward neural network  
Seuil  
Seuil symétrique  
Intelligence artificielle  
Light emitting diode  
poslin  
satlin  
satlins  
Sigmoïde logarithmique  
Local volumetric rate photons absorption  
Mécanique des fluides numérique  
Multi layers perceptron  
Méthode des ordonnées discrètes  
Capteur cylindro-parabolique  
Linéaire  
Polychlorure de vinyle  
Rendement d'élimination photo-catalytique  
Réseau de neurones artificiels  
Reynolds normalisation group  
Réacteurs parfaitement agités  
Tangente hyperbolique  
BFGS quasi-Newton  
Régularisation bayésienne  
Descente des gradients conjugués avec la méthode de mise à jour de Polak-Ribière  
Descente des gradients conjugués avec la méthode de mise à jour de Fletcher-Reeves  
  
Descente des gradients conjugués avec la méthode de reprises Powell-Beale  
Descente du gradient avec moment et taux d'apprentissage variable  
Algorithme d'apprentissage de Levenberg Marquardt  
Sécante à un pas  
Résilient Backpropagation  
Scaled conjugate gradient  
Unité de Développement des Equipements Solaires  
Ultra violet

# **Introduction générale**

## Introduction générale

L'implantation, dans l'industrie, de la photo-catalyse pour le traitement des eaux de rejet nécessite de nouvelles recherches dans le domaine de la modélisation vu la complexité des mécanismes impliqués (hydrodynamique, rayonnement et réaction chimique) qui rend difficile la prédiction de la performance des réacteurs et leur dimensionnement. Partant de ce principe, il nous est apparu intéressant de proposer une démarche qui consiste à exploiter les potentialités de deux techniques numériques que sont la mécanique des fluides numérique (MFN) ou CFD en anglais (Computational Fluid Dynamics) et les réseaux de neurones artificiels dans la modélisation de ce type de réacteurs. Les différences fondamentales entre ces deux techniques résident dans la théorie engagée, le degré de complexité et la finalité de l'utilisation. La modélisation par la mécanique des fluides numérique est fondée sur la résolution des équations de conservation et vise la mise en place d'un modèle de simulation capable d'appréhender le fonctionnement des réacteurs photo-catalytiques sièges de phénomènes fortement complexes et couplés (Qi et al., 2011). En effet, elle permet de fournir une description locale plus fine des champs de vitesse et de radiation et d'associer ces deux aspects à la cinétique de dégradation photo-catalytique en respectant au mieux les particularités de la géométrie du réacteur. Pour cette première technique, la fiabilité des prédictions va souvent de pair avec un temps de calcul important (Boyjoo et al., 2013; Casado et al., 2017a; Duran et al., 2011). Les réseaux de neurones artificiels constituent la deuxième technique de modélisation adoptée dans la présente thèse. Ce sont des modèles empiriques qui reposent sur une approche stochastique de type "boîte noire". Comparativement à la modélisation par la mécanique des fluides numériques qui nécessite la connaissance explicite des lois régissant le processus photo-catalytique, la mise en œuvre d'un modèle neuronal prédictif requiert uniquement une base de données expérimentale, constituée de couples (entrées – sorties) (Elmolla and Chaudhuri, 2011; Khataee and Kasiri, 2010; Mohammadi et al., 2015a).

Le présent travail de thèse se décline en deux parties chacune composée de trois chapitres :

Le premier chapitre de la première partie constitue un état de l'art sur la technique photo-catalytique en solution. Il est consacré à la présentation des données essentielles sur la photo-catalyse hétérogène. Le but étant de déterminer les informations pertinentes nécessaires à la modélisation des réacteurs photo-catalytiques.

Le deuxième chapitre décrit succinctement les trois aspects fondamentaux de la modélisation des réacteurs photo-catalytiques par la mécanique des fluides numérique à savoir : l'aspect hydrodynamique, l'aspect transfert radiatif et l'aspect cinétique. Nous commençons par exposer tout d'abord l'évolution des travaux de recherche effectués dans ce domaine puis les fondements théoriques associés à chaque aspect.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation de la théorie des réseaux de neurones artificiels. Les différents éléments de base de cet outil mathématique et les étapes de conception d'un modèle neuronal y sont décrits. Nous avons limité cette présentation aux aspects utiles à la suite de ce travail.

Une synthèse sur les principaux travaux utilisant les réseaux de neurones artificiels dans le domaine de traitement des eaux par photo-catalyse hétérogène est présentée à la fin de ce chapitre.

Le premier chapitre de la seconde partie est consacré à l'application de la mécanique des fluides numérique avec réaction chimique à la modélisation des phénomènes qui interviennent dans un photo-réacteur solaire semi-pilote fonctionnant en mode continu. Ce dernier, réacteur de forme tubulaire, a été utilisé pour l'étude de la décoloration du bleu de méthylène dans une suspension aqueuse contenant du dioxyde de titane (Benhabiles et al., 2012a; Chekir et al., 2016b). Cette technique a pour objectif de développer un modèle de simulation global et de modéliser le couplage entre l'hydrodynamique, le rayonnement et la cinétique dans un domaine géométrique représentatif du réacteur étudié. Le code de calcul Ansys Fluent est utilisé dans cette partie du travail pour simuler l'écoulement et la distribution du rayonnement au sein du réacteur. Une étude de champs des vitesses est menée pour caractériser le comportement hydrodynamique du réacteur. Les résultats du calcul effectué en mode permanent sont validés par des mesures de distribution des temps de séjour. Le modèle numérique du rayonnement choisi est la méthode des ordonnées discrètes. Ce modèle permet de déterminer la distribution du rayonnement solaire au sein des différentes parties du réacteur et de quantifier l'absorption de l'énergie lumineuse à travers la LVRPA. La cinétique de décoloration du bleu du méthylène est également modélisée en mode transitoire par l'implémentation d'un sous-programme dans le code de calcul. La validation du couplage des trois aspects fondamentaux de la photo-catalyse est effectuée en comparant la performance simulée du réacteur à celle obtenue expérimentalement en terme de rendement d'élimination du polluant modèle choisi.

Le deuxième et le troisième chapitre de cette même partie sont consacrés au développement d'un modèle neuronal de type "feedforward multi-couches" qui permet de prédire le rendement d'élimination de deux polluants modèles que sont : le Cr(VI) et la tartrazine (Sebti et al., 2017). Pour cela, nous avons tout d'abord présenté les expériences réalisées en mode batch ainsi que les résultats obtenus notamment concernant l'influence des différentes conditions opératoires sur le rendement d'élimination du Cr(VI) et de la tartrazine. Cette étape expérimentale est réalisée afin de recueillir le maximum de données expérimentales nécessaires au développement du modèle neuronal. Pour chaque polluant modèle, nous avons appliqué les étapes d'élaboration des réseaux de neurones décrites dans le chapitre 3 à savoir: la constitution de la base de données à partir des mesures expérimentales, la conception du modèle et le test de son pouvoir prédictif. Dans l'étape de conception, les trois paramètres architecturaux du réseau optimisés sont : le nombre de neurones de la couche cachée, la fonction d'activation et l'algorithme d'apprentissage. Cette méthodologie a permis de mettre en place plusieurs configurations neuronales. La capacité prédictive de chaque configuration a été démontrée en comparant les rendements d'élimination prédits à ceux mesurés expérimentalement.

Cette thèse se termine par une conclusion générale qui présente les résultats essentiels de cette étude tout en formulant quelques perspectives pour la poursuite de ces travaux.

**Partie 1 :**  
**Revue bibliographique**

# **Chapitre 1 : La photo-catalyse hétérogène**

### 1. La photo-catalyse hétérogène

#### 1.1 Introduction

La photo-catalyse est une technologie attractive en raison de ses applications potentielles dans divers domaines tels que la synthèse chimique sélective (Carp, 2004), la médecine (Blake et al., 1999) et la technologie environnementale (Chen et al., 2000). Dans les procédés sélectifs, la photo-catalyse a été utilisée pour la synthèse de produits chimiques d'intérêt tels que la réduction du dioxyde de carbone en méthanol, le fractionnement de l'eau pour la production de l'hydrogène et l'oxydation sélective de composés organiques (Carp, 2004). Le traitement du cancer est l'une des applications les plus importantes associées à la photo-catalyse dans le domaine médical (Blake et al., 1999). Nous citerons, à titre d'exemple, l'expérience menée par un groupe de chercheurs. (Blake et al., 1999; Huang et al., 1997). Ces auteurs ont démontré qu'une irradiation de 30 minutes, en présence de  $\text{TiO}_2$ , était suffisante pour la destruction totale des cellules de leucémie mono-cytaire (U937). Pour la technologie environnementale, l'application de la photo-catalyse, la plus répandue, est la dépollution de l'eau et de l'air. Il s'agit d'un procédé de traitement non sélectif qui vise à l'élimination de polluants récalcitrants (Ballari et al., 2009; Banerjee et al., 2014; del Rio, 2011; Muthukumar et al., 2014). Lors de ce procédé, les contaminants organiques sont minéralisés en molécules inorganiques stables telles que le dioxyde de carbone, l'eau et les sels.

Cependant, les deux principales raisons, pour lesquelles les applications industrielles photo-catalytiques à grande échelle restent encore limitées (Van Gerven et al., 2007), sont:

- Le faible rendement d'illumination (limitation de transfert de photons),
- Le contact limité entre le catalyseur activé et les réactifs (limitation de transfert de masse).

La limitation de transfert de photons est due au fait qu'en traversant le milieu réactionnel, la lumière peut être absorbée avant qu'elle n'atteigne la surface du photo-catalyseur. Ainsi, il est très difficile d'atteindre une irradiation optimale quasi-homogène en tout point du réacteur. Le transfert de masse peut être amélioré si le contact entre le catalyseur et les réactifs ainsi que l'élimination des produits formés sont optimisés.

#### 1.2 Mécanisme de la photo-catalyse hétérogène

Le mécanisme de la photo-catalytique hétérogène suit les mêmes étapes que les procédés catalytiques hétérogènes classiques. Le fait que les réactions photo-induites soient activées par l'absorption de photons plutôt que par l'énergie thermique constitue la principale différence avec la catalyse hétérogène conventionnelle.

En effet, lorsqu'un catalyseur semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,...) est irradié par une lumière d'énergie supérieure ou égale à son intervalle de bande (dit "bande interdite" ou "band gap" en anglais), il y a absorption de ces photons et création de paire d'électrons  $e_{CB}^-$ - trous ( $h_{VB}^+$ ) avec transfert d'un électron de la bande de valence à celle de conduction (figure 1.1 (a) et réaction 1.1) (Bethi et al.,

2016; Sakkas et al., 2010; Vincent et al., 2011). Il y a alors création d'une lacune électrochimique ( $h\nu_{VB}^+$ ) au niveau de la bande de valence (réaction 1.1).

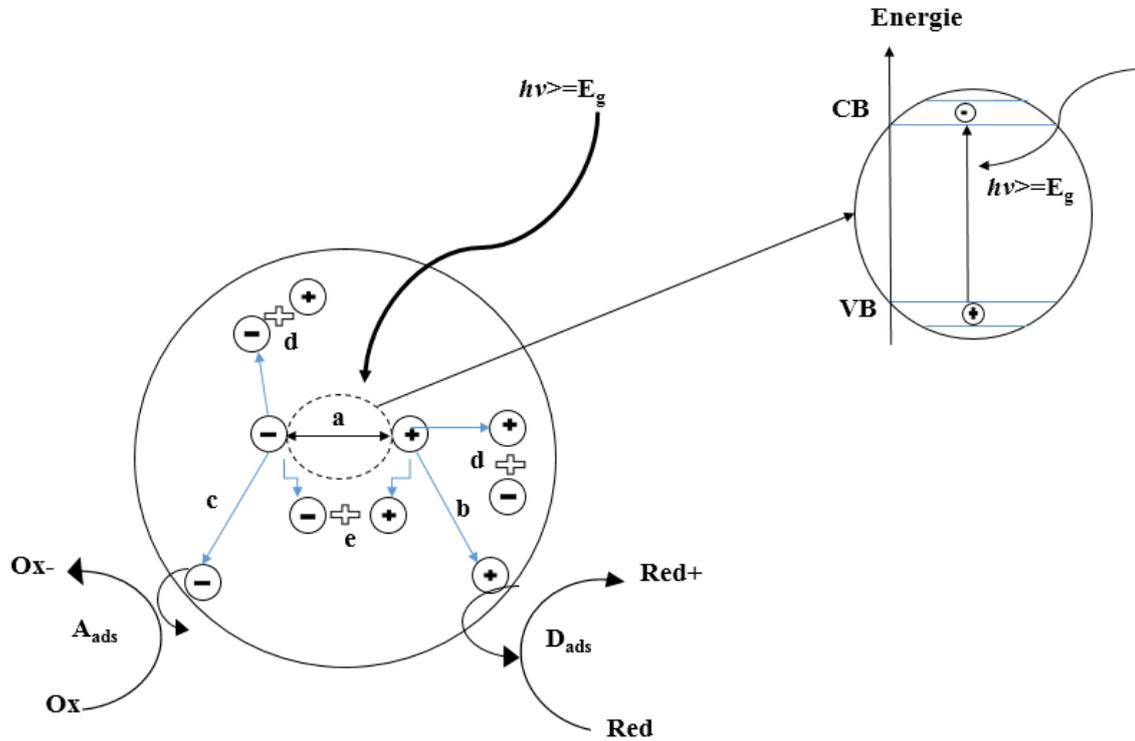


Figure 1.1: Principe général de la photo-catalyse hétérogène.

**Absorption de photon et génération de paire d'électron-trou (a) ; recombinaison en volume (b) ; recombinaison en surface (c) ; réduction d'un accepteur d'électron (d) ; oxydation d'un donneur d'électron(e).**



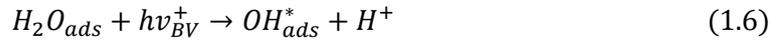
Simultanément, en présence, d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel rédox de chaque adsorbat, un transfert d'électron peut s'opérer vers les molécules de caractère électro-accepteur ( $A_{ads}$ ) (figure 1.1 (d) et réaction 1.2) tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère électro-donneur ( $D_{ads}$ ) (figure 1.1 (e) et réaction 1.3). Enfin, une recombinaison électron-trou reste possible. Elle peut avoir lieu dans le volume (figure 1.1 (b)) ou en surface (figure 1.1 (c)) et s'accompagne d'un dégagement de chaleur (réaction 1.4) (Bahnmann, 2004; Herrmann, 2010).



En présence d'un catalyseur de type  $TiO_2$ , les électrons de la bande de conduction vont quant à eux être rapidement piégés par le dioxygène adsorbé à la surface du  $TiO_2$  pour former les radicaux anions super oxydes  $O_2^{*-}$  (réaction 1.5) (Hoffmann et al., 1995).



La réaction 1.5 permet à la fois de générer une espèce active oxydante mais contribue aussi à la séparation des charges. Les trous photo-générés ( $h_{BV}^+$ ) (réaction 1.1) peuvent réagir avec l'eau adsorbée ou les espèces  $OH^-$  pour former des radicaux hydroxyles très réactifs ( $OH^*$ ), de courte durée de vie comparée à celle de  $O_2^{*-}$  (réactions 1.6 et 1.7) (Cox, 2007; del Rio, 2011; Hoffmann et al., 1995).



Ils peuvent aussi oxyder directement une molécule adsorbée (réaction 1.8)



D'autres réactions peuvent avoir lieu en phase adsorbée. Nous pouvons citer, parmi elles, celles qui conduisent à la formation d'un radical hydroperoxyde  $HO_2^*$  (réaction 1.9) puis de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  (réaction 1.10) qui peut se décomposer à la surface du catalyseur en radical hydroxyle ( $OH^*$ ) (réactions 1.11 et 1.12) sous l'action des radiations ou par réaction avec  $O_2^{*-}$ .



La figure 1.2 résume toutes les réactions d'oxydo-réduction ayant lieu au cours d'un processus photo-catalytique sur  $TiO_2$  (Guillard et al., 2008).

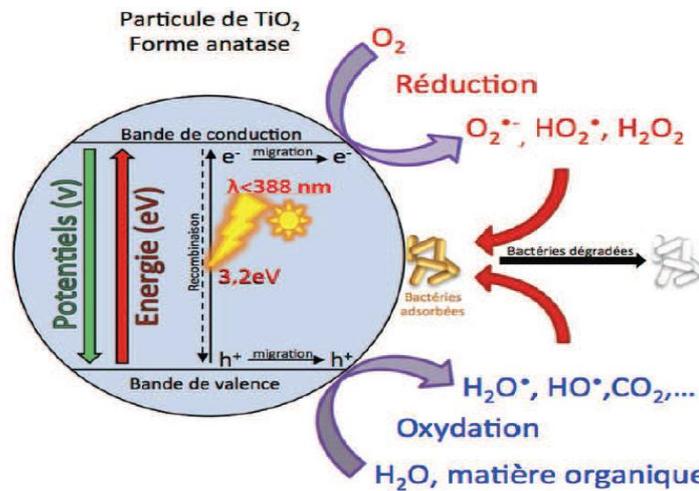


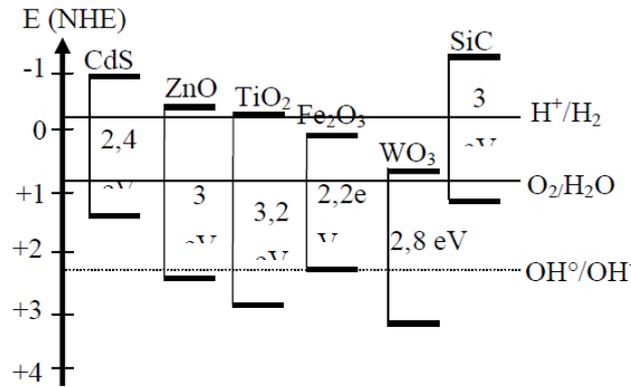
Figure 1.2: Réactions redox au cours d'un processus photo-catalytique sur  $TiO_2$  (Guillard et al., 2008).

### 1.3 Les semi-conducteurs en photo-catalyse

Un semi-conducteur est caractérisé par sa capacité à adsorber simultanément deux réactifs, qui peuvent être réduits et oxydés par une activation photonique grâce à une absorption efficace ( $h\nu > E_g$ ).

La capacité d'un semi-conducteur à subir le transfert d'un électron photo-induit vers un substrat adsorbé dépend à la fois de la position des bandes d'énergie du semi-conducteur et du potentiel redox de l'adsorbat. Afin de réduire une espèce chimique, la bande de conduction (BC) du semi-conducteur doit

être plus négative que le potentiel rédox de l'espèce chimique. A l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel de la bande de valence (BV) du semi-conducteur doit être plus positif que le potentiel rédox de l'adsorbat (Bandara et al., 1997; Carp, 2004; Hoffmann et al., 1995; Vincent et al., 2011). La figure 1.3 donne la position des bandes de valence et de conduction de certains semi-conducteurs étudiés en photo-catalyse (Mills and Le Hunte, 1997).



**Figure 1.3: Potentiel rédox des bandes de conduction et de valence et des bandes interdites de quelques semi-conducteurs à pH=7 (Mills and Le Hunte, 1997).**

Plusieurs oxydes ou sulfures semi-conducteurs ont des énergies de bande interdite ( $E_g$ ) suffisante pour catalyser une large gamme de réactions chimiques d'intérêt environnemental (Hoffmann et al., 1995). Parmi ces catalyseurs, l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ), le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ), l'oxyde de cérium (IV) ( $CeO_2$ ), le sulfite de cadmium (CdS) et l'oxyde de fer (III) ( $Fe_2O_3$ ), sont les plus étudiés (Carp, 2004; Vincent et al., 2007). Cependant, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large sont les plus utilisés pour la photo-catalyse en raison de leur résistance à la photo-corrosion (Galnares de la Garza, 2017; Hoffmann et al., 1995). En effet, la stabilité et la non toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photo-catalyseur. Des études pour l'application solaire, s'intéressent au CdS car il possède de faibles bandes interdites. Malheureusement, il se corrode facilement même si l'ajout de sulfures et sulfites réduit en partie ce phénomène. De plus, le relargage d'ions toxiques tels que  $Cd^{2+}$  en solution rend CdS inapproprié à des fins dépolluantes (Bandara et al., 1997). De même, l'hématite ( $\alpha - Fe_2O_3$ ), qui possède une bande de valence très oxydante (2,3 eV) et une bande de conduction à grand pouvoir réducteur et le ZnO pourraient être des photo-catalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible mais ils souffrent tous deux aussi de photo-corrosion (Bandara et al., 1997; Hoffmann et al., 1995). Les réactions 1.13 et 1.14 sont des réactions de compétition qui affaiblissent considérablement l'activité photo-catalytique (Galnares de la Garza, 2017; Haddou, 2010).



Le TiO<sub>2</sub> apparaît comme le plus intéressant car il est inerte, non toxique, bon marché, peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique et catalyse effacement les réactions dans le domaine UV (Ballari et al., 2009; Blake et al., 1999; Carp, 2004; Gupta et al., 2011; Mota et al., 2014).

#### 1.4 Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène

La vitesse d'une réaction photo-catalytique est influencée par plusieurs paramètres (Banerjee et al., 2014; Barrera-Díaz et al., 2012; Van Gerven et al., 2007).

##### 1.4.1 Influence de la concentration initiale en polluant

Généralement, il est admis que la vitesse de la réaction est fonction de la concentration en réactifs et suit le mécanisme proposé par Langmuir Hinshelwood (équation 1.15).

$$r_0 = K_{cin}\theta_0 = K_{cin} * \frac{K_{ads} * C_0}{1 + K_{ads} * C_0} \quad (1.15)$$

Avec

- $r_0$  : La vitesse initiale de réaction (ppm/min),
- $\theta_0$  : Le taux de recouvrement de la surface,
- $C_0$  : La concentration initiale du réactif (ppm),
- $K_{cin}$  : La constante cinétique de la réaction,
- $K_{ads}$  : La constante d'équilibre du réactif étudié (ppm<sup>-1</sup>).

Le taux de recouvrement  $\theta_0$  peut dépendre aussi de la concentration d'autres composés présents dans le milieu. Ces composés peuvent entrer en compétition à la surface du photo-catalyseur et même le désactiver s'ils s'adsorbent trop fortement sur les sites actifs (Sauer and Ollis, 1996).

##### 1.4.2 Influence de la concentration en catalyseur

Herrmann (1999) a montré que la vitesse initiale de dégradation d'un grand nombre de polluants organiques est directement proportionnelle à la présence du catalyseur à faible concentration. Elle devient indépendante à partir d'une certaine masse et ce, quelle que soit la forme du réacteur photo-catalytique utilisé. Nous assistons alors à un effet d'écrantage du photo-catalyseur qui empêche la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photo-catalytique de la réaction.

##### 1.4.3 Influence de la température

Les systèmes photo-catalytiques fonctionnent à température ambiante car il s'agit de processus d'activation photonique et non thermiques. Pour une gamme de température allant de 20°C à 80°C, l'énergie d'activation est faible et la température n'affecte pas la vitesse de dégradation. Cependant, pour des températures comprises entre -40°C et 0°C, cette énergie augmente et l'activité photo-catalytique diminue. A des températures supérieures à 80°C, l'activité est limitée et l'adsorption des réactifs devient un processus exothermique.

### 1.4.4 Influence du pH du milieu réactionnel

La valeur du pH influe considérablement sur la vitesse de dégradation des polluants. Dans le cas où les réactions sont catalysées par le  $TiO_2$ , la surface des particules se charge positivement ( $TiOH^+$ ) en milieu acide tandis qu'elle se charge négativement ( $TiO^-$ ) en milieu alcalin. Cette modification de charge de la surface a un effet sur l'adsorption des molécules réactives et affecte la cinétique de dégradation.

### 1.4.5 Influence de la nature du photo-catalyseur

Le  $TiO_2$  existe sous trois formes cristallines principales ; anatase, rutile et brookite. Le rendement photo-catalytique est dépendant de la structure cristalline du catalyseur. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisée en photo-catalyse. Des travaux comparant l'activité photo-catalytique de l'anatase et du rutile ont mis en évidence que la recombinaison des paires ( $e_{BC}^-/hv_{BV}^+$ ) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase (Schindler and Kunts, 1990) ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants. Toutefois, un mélange d'anatase et de rutile à raison, respectivement, de 80 et 20%, mélange connu sous forme de Degussa P25, permet d'atteindre une photo-activité plus importante que chaque forme utilisée seule (Agustina et al., 2005).

La taille des particules revêt une importance certaine dans le rendement photo-catalytique. La finesse des particules induit une diminution dans la recombinaison des paires d'électrons-trous ( $e_{BC}^-/hv_{BV}^+$ ) (Rothenberger et al., 1985). Ismail (2012) a démontré que la dégradation photo-catalytique d'un polluant de type 2-chlorophenol sous irradiation artificielle en présence de  $TiO_2$  sous forme anatase est plus importante pour une granulométrie du catalyseur comprise entre 12 et 23 nm. L'auteur a trouvé une photo-réactivité meilleure pour l'anatase de taille 17 nm.

### 1.4.6 Influence de l'intensité du rayonnement

Il existe une relation de proportionnalité entre le flux photonique et la vitesse de réaction. Pour des faibles intensités, la vitesse augmente d'une façon linéaire avec l'intensité. Les paires électron-trou sont consommées plus rapidement par la réaction chimique que par les réactions de recombinaison. Au-delà d'une certaine valeur limite d'intensité, la dépendance s'effectue en racine carrée. Carp (2004) a démontré que, pour le  $TiO_2$ , cette valeur limite d'irradiation est égale à  $25 \text{ mW/cm}^2$ . Le passage de l'ordre de proportionnalité de 1 à 0,5 résulte de la recombinaison des paires électron-trou qui limite l'utilisation des photons disponibles (limitation par le transfert de charge). Pour des intensités plus élevées, la vitesse évolue indépendamment du flux photonique et le transfert de masse devient le paramètre déterminant du processus photo-catalytique.

Puisque la vitesse de réaction dépend du nombre de photons absorbés par le catalyseur, la source de rayonnement revêt donc une importance cruciale dans la photo-catalyse hétérogène. Deux principaux paramètres déterminent le choix d'une source de rayonnement (Chekir et al., 2016b):

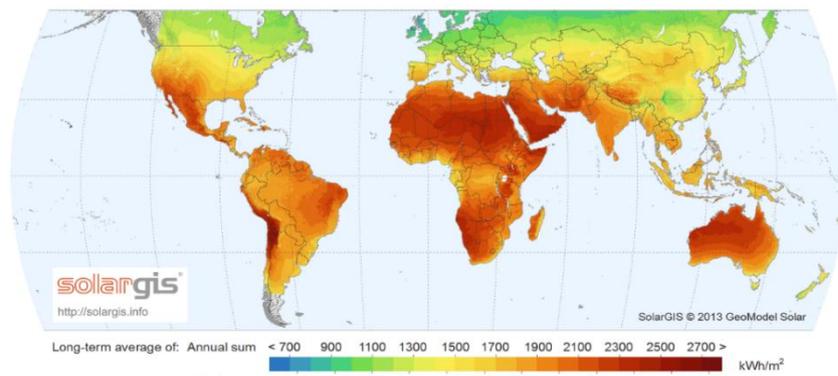
- La distribution spectrale de la lumière émise,
- La puissance.

Les sources de lumière utilisées en photo-catalyse hétérogène sont : l'irradiation solaire et l'irradiation artificielle.

## 1.5 Sources d'irradiation en photo-catalyse hétérogène

### 1.5.1 Irradiation solaire

L'utilisation efficace du rayonnement solaire dans la photo-catalyse hétérogène est avantageuse car elle induit favorablement sur les coûts de fonctionnement (Van Gerven et al., 2007). Une analyse de cycle de vie faite par Muñoz et al. (2005) a démontré que l'impact de la consommation électrique des réacteurs équipés de sources de rayonnement artificiel est plus élevé et ce ; comparativement aux réacteurs photo-catalytiques fonctionnant sous irradiation solaire. L'utilisation de l'énergie solaire comme source naturelle est certes gratuite mais sa disponibilité reste intermittente. En effet, l'ensoleillement, qui mesure la durée d'exposition d'un lieu au soleil, varie dans le temps et suivant la position géographique. La figure 1.4 met en relief l'irradiation solaire de par le monde ("www.solargis.com," 2016).



**Figure 1. 4: Carte mondiale de l'irradiation solaire globale (2013)**  
("www.solargis.com," 2016),

D'après la figure 1.4, l'Algérie dispose d'un gisement solaire des plus importants au monde avec une durée moyenne d'ensoleillement, dans les zones désertiques, de 3500 heures/an. L'énergie reçue quotidiennement sur une surface horizontale de 1 m<sup>2</sup> est de l'ordre de 5 KWh sur la majeure partie du territoire national, soit près de 1700 KWh/m<sup>2</sup>/an au nord et de 2263 KWh/m<sup>2</sup>/an au sud du pays. Ce potentiel exceptionnel constitue pour l'Algérie, un facteur crucial pour élaborer et peaufiner sa vision du développement durable (Madjoudj and Dahmane, 2017).

Nous avons mentionné dans la section précédente que le TiO<sub>2</sub> est le photo-catalyseur le plus actif sous rayonnement ultraviolet (315 – 400 nm). Comme ce rayonnement appartient à une région très étroite représentant environ 5 % du spectre solaire, l'élimination des polluants par le soleil n'a pas trouvé un grand créneau. Cette limitation a incité les chercheurs à développer de nouveaux catalyseurs actifs dans le visible en modifiant les propriétés électroniques et optiques d'oxydes photo-catalyseurs par l'imprégnation d'éléments dopant dans leurs matrices (Bethi et al., 2016; Haddou, 2010).

### 1.5.2 Irradiation artificielle

Une source de rayonnement artificielle est considérée comme étant efficace pour la photo-catalyse hétérogène lorsqu'elle permet d'assurer une illumination uniforme du milieu réactionnel et de minimiser les pertes de chaleur pendant son fonctionnement. Elle doit être également facilement intégrée dans le réacteur (Litter, 2005). En général, les sources utilisées en photo-catalyse sont les lampes à arc au mercure (basse, moyenne et haute pression) et les lampes fluorescentes (Galnares de la Garza, 2017).

#### - Les lampes à arc

Dans les lampes à arc, la lumière ultraviolette est générée suite à l'excitation de la vapeur de mercure par une décharge électrique. Les longueurs d'onde émises et la puissance des lampes à vapeur de mercure dépendent de la température de l'arc, de la pression à l'intérieur de la lampe et du matériau avec lequel la paroi est fabriquée. Pour les lampes à mercure basse pression (<1 atm), 85 % de l'énergie radiante est émise à une longueur d'onde de 254 nm. Avec une pression élevée (1 atm), la lampe émet des rayonnements ayant des longueurs d'onde plus grandes (297-365 nm) (Casado et al., 2017a; Galnares de la Garza, 2017).

#### - Les lampes fluorescentes

Les lampes fluorescentes sont des lampes à vapeur de mercure modifiées. Dans ces lampes, le tube en verre est revêtu d'un luminophore à base de phosphore. Ce luminophore absorbe le rayonnement émis à 254 nm, par la vapeur de mercure, et réémet de l'énergie radiante à des longueurs d'onde plus grandes. Le spectre d'émission des lampes fluorescentes est relativement large et les longueurs d'onde réémises dépendent de la composition chimique du phosphore.

#### - Les diodes électroluminescentes

Outre les lampes à arc, la technologie des diodes électroluminescentes à haute luminosité (Light Emitting Diode, LED) a connu depuis 2003 une croissance impressionnante et ses applications ont rapidement émergées dans les procédés photo-catalytiques hétérogènes. Chen et al. (2005) ont démontré que les LEDs constituent une alternative innovante aux sources de rayonnement classiques. Une LED est un composant électronique (diode) constitué d'un semi-conducteur inorganique capable d'émettre des photons lorsqu'il est soumis à une excitation électrique. Les UV-LED présentent plusieurs avantages par rapport aux lampes UV à mercure. En effet, la durée de vie nominale des LEDs est d'environ 100000 heures, soit entre 10 et 100 fois plus grande que celle des lampes UV conventionnelles. En outre, leurs petites tailles offrent des options intéressantes et une flexibilité maximale dans la conception des réacteurs (Chen et al., 2005; Galnares de la Garza, 2017). Ceci nous laisse penser que les UV-LED seront les sources d'illumination des réacteurs photo-catalytiques de demain.

### 1.6 Les réacteurs photo-catalytiques

Les réacteurs photo-catalytiques sont différents des réacteurs de catalyse classique en raison de l'irradiation qui active le catalyseur. Le rôle du réacteur est de mettre simultanément en contact les eaux polluées, l'oxygène, la lumière UV, et le photo-catalyseur. La conception du réacteur photo-catalytique implique de prendre en compte des paramètres tels que l'immobilisation et l'irradiation du photo-catalyseur, le débit et la concentration des eaux usées. La conception finale proposée du réacteur photo-catalytique dépendra de ces paramètres. Dans le photo-réacteur, les particules du photo-catalyseur doivent être en contact étroit avec l'effluent. Selon la disposition du catalyseur, deux configurations de réacteurs photo-catalytiques existent :

#### 1.6.1 Les réacteurs avec photo-catalyseur en suspension

Dans ce type de réacteur, le catalyseur est dispersé en fines particules à l'intérieur du volume réactionnel. Il présente l'avantage d'avoir une moindre limitation du transfert de masse au niveau de l'interface liquide-solide. Cependant, une étape de filtration du catalyseur doit être envisagée (Chekir et al., 2016b).

#### 1.6.2 Les réacteurs avec photo-catalyseur immobilisé

Pour éviter l'étape de séparation du catalyseur qui est une opération souvent coûteuse et énergivore, il est possible de fixer le catalyseur sur un support. En fonction de la conception, l'immobilisation peut être réalisée sur des billes ou des plaques de verre, sur du sable, sur de l'acier, ou sur des matériaux poreux structurants (silice, zéolithes, charbon actif, nanotubes de carbone). Cette configuration de réacteurs réduit la surface dédiée à la réaction photo-catalytique et augmente les limitations de transfert de masse entre le liquide et le catalyseur.

Dans le cas de l'illumination solaire, en raison de la faible intensité du rayonnement UV utilisable, la surface éclairée et la surface de contact eau/photo-catalyseur doivent être importantes. Différents photo-réacteurs ont été développés. A titre d'exemples nous citerons : les capteurs cylindro-parabolique (PTR) et les collecteurs paraboliques composés (CPC). Leurs designs sont différents s'ils utilisent un concentrateur solaire et si  $\text{TiO}_2$  est déposé ou en suspension. Les PTR et CPC sont développés au niveau de la Plateforme Solaire d'Almería située dans le sud de l'Espagne, qui est le lieu recevant le maximum de soleil en Europe. Notons qu'avec la lumière artificielle, généralement fournie par une ou plusieurs lampes à mercure, la conception est moins contraignante.

### 1.7 Conclusion

Qu'elle soit curative ou préventive, de santé publique ou simplement actrice de notre confort moderne, solution technique à des problèmes industriels et à impact fort sur l'environnement ou également stratégique en terme de défense nationale, l'apport de la photo-catalyse à la désinfection de l'air et de l'eau est déterminant, notamment dans la mesure où la photo-catalyse sous UV semble pouvoir offrir une solution globale, vis-à-vis à la fois des toxiques, des odeurs ou COV et des micro-organismes.

A terme, l'avenir de la photo-catalyse pour la purification/décontamination de l'air et de l'eau, qui repose sur ses avantages économiques, implique que les dispositifs photo-catalytiques en gestation ou qui éclosent actuellement sur le marché se révèlent à la hauteur des performances revendiquées et des espérances qu'ils ont fait ou pourraient faire naître au niveau du grand public (Lacombe et al., 2007)

# **Chapitre 2 : Modélisation des réacteurs photo-catalytiques par la CFD**

### 2. Modélisation des réacteurs photo-catalytiques par la CFD

#### 2.1 Introduction

Malgré les avantages de la photo-catalyse et les nombreuses recherches effectuées en laboratoire dans le domaine, certains facteurs entravent encore le développement de systèmes à grande échelle. Le manque de modèles appropriés et d'outils de simulation permettant de prévoir et d'analyser les performances des réacteurs photo-catalytiques ainsi que l'absence d'une stratégie adéquate de dimensionnement sont les principaux obstacles auxquels est confronté le développement de systèmes industriels de traitement de l'eau utilisant cette technologie. L'application de la Mécanique des Fluides Numérique (MFN) est une solution efficace à ce problème. Grâce à la modélisation simultanée de l'hydrodynamique, du transfert de masse, de la réaction chimique et de la distribution du flux photonique, la CFD permet une compréhension et une analyse des performances globales des réacteurs et ce, en calculant les valeurs locales des paramètres relatifs au processus photo-catalytique (vitesse d'écoulement, vitesse de la réaction chimique, concentration en polluant, intensité du rayonnement). En outre, l'application de la CFD réduit considérablement les coûts, les délais et les efforts nécessaires au développement du design optimal (Adesina, 2004; Boyjoo et al., 2013; Duran et al., 2011).

La mécanique des fluides numérique est une approche locale de modélisation qui consiste à résoudre dans un domaine donné, les équations fondamentales de la mécanique des fluides éventuellement couplées aux équations de transfert de matière et de chaleur de manière à caractériser les écoulements ainsi que les phénomènes qui leur sont associés. Les origines de la CFD remontent à la publication des équations de Navier (Navier, 1822) et Stokes (Stokes, 1950) mais ce n'est qu'au début des années 1950 que la mécanique des fluides numérique a connu un essor de développement significatif et ce, grâce à l'évolution des méthodes de calcul numérique intensif promu par l'émergence des machines de calcul puissantes (Cassano and Alfano, 2000; Cockx et al., 2001). Une résolution analytique de ces équations différentielles est complexe voire indéterminée, jusqu'à maintenant, sauf dans de rares cas où l'écoulement est considéré unidimensionnel. La technique utilisée consiste à discrétiser le système d'équations différentielles en équations algébriques qui seront résolues numériquement dans le domaine discrétisé lui aussi en un ensemble fini de mailles. Il existe un certain nombre de méthodes de discrétisation pour les équations aux dérivées partielles (EDP), comme la méthode des éléments finis ou des différences finies ou encore celle des volumes finis (Huang et al., 2011). Cette méthode offre un volume important d'informations sur les différentes variables (vitesse, pression, concentration, température, irradiation,...) en tout point du domaine d'étude, mais elle nécessite un temps de calcul considérable.

Au jour d'aujourd'hui la CFD est de plus en plus utilisée dans différents domaines comme l'aéronautique, l'automobile, l'électrique, etc.

Dans le domaine du Génie Chimique, les problèmes sont, en général, très complexes de par le fort couplage entre les phénomènes de transfert de matière, de chaleur et de quantité de mouvement ainsi

que par la présence, dans certains cas, d'un écoulement poly-phasique. De plus l'existence de termes sources fortement non linéaires dans les équations (réactions chimiques, comportement rhéologique complexe des fluides dans le cas des polymères) offrent à la CFD des domaines en continuelle expansion (Aillet, 2014). Toutefois, la problématique de la simulation des réacteurs photo-catalytiques de traitement de l'eau par cette approche reste peu abordée dans la littérature (Boyjoo et al., 2013; Casado et al., 2017a; Cox, 2007; Denny et al., 2009; Duran et al., 2011; Pérez and Nava, 2018; van Walsem et al., 2018).

Cox (2007) a développé un modèle CFD pour caractériser le fonctionnement d'un réacteur annulaire à bulles de gaz destiné au traitement photo-catalytique d'une solution d'oxalate de sodium. Les trois étapes suivies pour élaborer le modèle se résument à modéliser en premier lieu l'hydrodynamique du système poly-phasique (gaz, liquide, solide) par le modèle de turbulence  $k - \epsilon$ , à décrire numériquement la distribution du rayonnement au sein du réacteur par la méthode des ordonnées discrètes et enfin à incorporer le modèle cinétique de dégradation du polluant. Le travail a mis en évidence la complexité de l'application de la CFD aux réacteurs photo-catalytiques en phase liquide.

Duran et al. (2011) ont appliqué la mécanique des fluides numérique pour modéliser la dégradation photo-catalytique de l'acide benzoïque dans deux réacteurs annulaires à lit fixe illuminés par des lampes UV. Les simulations hydrodynamiques ont été réalisées en régimes laminaire et turbulent ( $350 < Re < 11000$ ). La distribution du rayonnement artificiel a été obtenue par résolution de l'équation de transfert radiatif en tenant compte des propriétés optiques du milieu réactionnel. Pour chacune des configurations, la cinétique chimique de dégradation du polluant a été couplée à l'hydrodynamique et à la distribution du rayonnement. Les résultats obtenus ont démontré que la performance du modèle global dépend de la capacité du sous-modèle hydrodynamique à prédire le transfert de masse à la surface du photo-catalyseur.

Boyjoo et al. (2013) ont publié une synthèse de la plupart des travaux effectués dans le domaine de la modélisation des procédés photochimiques de traitement des eaux par la mécanique des fluides numérique (Cox, 2007; Huang et al., 2011; Kumar and Bansal, 2012; Mohajerani et al., 2010; Qi et al., 2011; Romero et al., 1997). Dans cet article, les auteurs ont mis en relief les différents aspects inexplorés liés aux processus photo-catalytiques et ont proposé quelques recommandations quant à la démarche adéquate de modélisation notamment la nécessité de prendre en considération le caractère anisotrope de la diffusion du flux photonique induit par les particules solides de photo-catalyseur. Ils ont étudié également l'influence des conditions aux limites et la qualité des parois (matériaux, transparence, rugosité) sur l'hydrodynamique et la distribution du rayonnement au sein des réacteurs.

Turolla et al. (2016) ont appliqué la mécanique des fluides numérique pour modéliser la dégradation photo-catalytique de l'acide oxalique dans un réacteur photo-catalytique fonctionnant en mode batch. Une importance particulière a été accordée, dans cet article, à la caractérisation optique du  $TiO_2$ . Les mesures goniométriques, effectuées lors de cette étude, ont permis de déterminer les propriétés optiques du  $TiO_2$ , à savoir le coefficient d'absorption, le coefficient de diffusion et le facteur d'anisotropie.

L'hydrodynamique a été simulée par un modèle laminaire tandis que la distribution de la lumière artificielle, dans le réacteur, a été obtenue par résolution de l'équation de transfert radiatif en utilisant la méthode des ordonnées discrètes. Le renforcement de flux photonique par diffusion, qui résulte de l'interaction entre le rayonnement et les particules solides de  $\text{TiO}_2$  en suspension, a été décrit par la fonction de phase de Henyey-Greenstein (Henyey et Greenstein, 1941).

La loi cinétique de minéralisation de l'acide oxalique a été introduite comme terme source dans l'équation de transport. Cette loi, proposée par Grčić and Li Puma (2013), est basée sur le mécanisme réactionnel développé par Mendive et al. (2006)

Casado et al. (2017a) ont utilisé la mécanique des fluides numérique pour modéliser un réacteur photo-catalytique annulaire fonctionnant en mode batch et irradié par une source de lumière artificielle. La démarche des auteurs consiste en une description rigoureuse de l'hydrodynamique, de la distribution du rayonnement et évidemment de la cinétique chimique. Vu les conditions expérimentales où  $Re=665$ , les simulations ont été réalisées en régime laminaire. Le rayonnement au sein du réacteur a été modélisé par la méthode des ordonnées discrètes. Pour ce qui est de la réaction chimique, les auteurs ont développé un modèle mécanistique de minéralisation de méthanol. Ce dernier, couplé à l'hydrodynamique et à la distribution spatiale de l'intensité de rayonnement, a permis d'appréhender et de simuler plus précisément les phénomènes mis en jeu dans le réacteur.

Bien que chaque étude se différencie d'une part par la configuration du réacteur mise en jeu et d'autre part par la molécule à dégrader, les auteurs ont adopté une approche commune pour la modélisation du processus photo-catalytique par la mécanique des fluides numérique. Cette approche est basée sur le couplage entre l'écoulement, le transfert radiatif et la réaction chimique.

### 2.2 Le modèle hydrodynamique

Les équations de Navier-Stokes régissent le mouvement des fluides "newtoniens". Pour un fluide, newtonien, incompressible et en négligeant l'effet de la pesanteur, l'équation de bilan de quantité de mouvement (équation 2.1) s'écrit (Denny et al., 2009; Mohajerani et al., 2010) :

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + \frac{\partial(U_i U_j)}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j^2} \quad (2.1)$$

Avec

$U_i$  : La composante de la vitesse instantanée selon la direction  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), (mais la vitesse caractéristique de l'écoulement est généralement prise égale à la composante de la vitesse dans la direction de l'écoulement) (m/s),

$\nu$  : La viscosité cinématique du fluide ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),

$P$  : La pression du fluide (Pa),

$\rho$  La masse volumique du fluide ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ ).

Les différents termes de la première équation du système (2.1) représentent les forces d'inertie, les forces de pression, les forces visqueuses, et les forces de volume appliquées au fluide.

L'équation 2.1 est résolue avec l'équation 2.2 de la conservation de masse.

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2.2)$$

Un écoulement peut être turbulent ou laminaire selon le nombre de Reynolds (équation 2.3) qui décrit l'importance des effets de l'inertie par rapport à la viscosité.

$$Re = \frac{U \cdot L}{\nu} \quad (2.3)$$

Avec

$L$  : La longueur caractéristique (dans le cas d'un tube c'est le diamètre) (m).

Pratiquement il n'y a pas une classification finale du régime en fonction du nombre de Reynolds vu qu'il dépend aussi de la géométrie de l'écoulement, de la rugosité de la surface et du niveau de fluctuations à l'entrée. Sur la base d'une analyse de ce nombre adimensionnel, dans un écoulement à petit nombre de Reynolds, les forces visqueuses et le transport par diffusion sont prédominants. Ces écoulements sont généralement stables. Ils sont dits laminaires. Dans le cas d'écoulement avec un grand nombre de Reynolds, le transport de quantité de mouvement par convection est prédominant, des phénomènes de turbulence apparaissent. Ces types d'écoulement sont moins stables. Les écoulements deviennent donc instables au-delà d'un certain nombre de Reynolds (Qi et al., 2011).

Il est couramment admis que pour un fluide newtonien s'écoulant dans une conduite cylindrique, la valeur du nombre de Reynolds critique, correspondant à la transition entre le régime laminaire et l'apparition de la turbulence, est de 2100 (Queffeuou, 2009).

### **2.2.1 Modélisation de la turbulence**

Un écoulement turbulent peut être caractérisé par:

- Un écoulement instationnaire et désordonné à grand nombre de Reynolds,
- Un vecteur vitesse, en un point, variant de façon aléatoire en direction et en module,
- La présence d'un grand nombre de tourbillons de taille très variée.

La notion de turbulence traduit donc l'impossibilité à décrire complètement le mouvement de chaque particule fluide. La modélisation de la turbulence consiste à diviser l'écoulement en une composante moyenne et en une composante fluctuante. La décomposition de la vitesse se fait selon l'équation 2.4 (Mohajerani et al., 2010):

$$U(x, t) = \bar{U}(x, t) + \bar{u}(x, t) \quad (2.4)$$

La vitesse moyenne  $\bar{U}(x, t)$  (équation 2.5) est égale à :

$$\bar{U}(x, t) = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} u_i(t) dt \quad (2.5)$$

Afin que  $\bar{U}(x, t)$  soit représentative d'une vitesse moyenne,  $\Delta t$  doit être choisi suffisamment grand pour filtrer les effets fluctuants de la turbulence. Par définition, la moyenne de la composante fluctuante est donc nulle (équation 2.6)

$$\bar{u}(x, t) = 0 \quad (2.6)$$

L'écoulement est alors décrit par ses grandeurs moyennes (équations 2.7 et 2.8).

$$\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial t} + \frac{\partial (\overline{U_i U_j})}{\partial x_i} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \nu \left[ \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right] - \overline{u_i u_j} \right] \quad (2.8)$$

L'équation 2.8 est similaire à celle de l'équation de Navier-Stokes à laquelle est ajouté un terme supplémentaire : le tenseur de Reynolds (équation 2.9). Ce terme rend compte du transport par les fluctuations turbulentes.

$$R_{ij} = -\overline{u_i u_j} \quad (2.9)$$

Nous remarquons que la décomposition du Reynolds a permis de décrire un certain nombre d'équations pour les inconnues du problème. Cependant, nous introduisons à chaque étape des inconnues supplémentaires. Il s'agit alors de fermer le problème en introduisant des modèles pour les inconnues supplémentaires

C'est ainsi qu'est introduite la notion de modèles à viscosité turbulente (modèles du premier ordre) basée sur l'hypothèse de Boussinesq (1872) et qui consiste à modéliser directement les tensions de Reynolds à l'aide d'une viscosité turbulente. De ce fait, la relation 2.10 est utilisée.

$$-\overline{u_i u_j} = \nu_t \left[ \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right] - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \quad (2.10)$$

Avec

$\nu_t$ : La viscosité turbulente ( $m^2/s$ ),

$k$ : L'énergie cinétique turbulente ( $m^2/s^2$ ),

$\delta$ : Le symbole de Kroncker.

### 2.2.2 Le modèle $k - \varepsilon$ standard

Ce modèle a été proposé par Launder et Spalding (1974) et depuis, ce modèle est très utilisé pour les applications d'ingénierie et de mécanique des fluides. Il se base sur la relation de Prandtl et Kolmogorov (équation 2.11) qui lie la viscosité turbulente  $\nu_t$  à l'énergie cinétique turbulente  $k$ , et au taux de dissipation de l'énergie turbulente  $\varepsilon$ .

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (2.11)$$

Avec

- $\nu_t$ : La viscosité turbulente ( $m^2/s$ ),
- $k$ : L'énergie cinétique turbulente ( $m^2/s^2$ ),
- $\varepsilon$ : Le taux de dissipation de l'énergie turbulente ( $m^2/s^3$ ).
- $C_\mu$ : La constante adimensionnelle à déterminer,

Les valeurs de  $k$  et  $\varepsilon$  sont déterminées par la résolution des équations de transport des deux grandeurs, s'écrivant sous la forme des équations 2.12 et 2.13.

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \nu_t \left[ \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right] \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \nu_t \left[ \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right] \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] - \varepsilon \quad (2.13)$$

Ces équations ont été testées avec succès pour différents problèmes de turbulence. Il reste donc pour fermer le système à déterminer les constantes.

$C_\mu, C_{\varepsilon 1}, C_{\varepsilon 2}, \sigma_k$  et  $\sigma_\varepsilon$ .

Ces constantes se déterminent à partir de résultats expérimentaux obtenus dans des cas très simples d'écoulement turbulent. Le tableau 2.1 donne les valeurs des différentes constantes du modèle  $k - \varepsilon$  standard.

**Tableau 2 1: Coefficients du modèle k-ε standard.**

$C_\mu$	$\sigma_k$	$\sigma_\varepsilon$	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$
0,09	1,00	1,22	1,44	1,92

Notons qu'il existe d'autres modèles qui permettent de modéliser la turbulence. Nous citerons : le modèle  $k - \varepsilon - RNG$ ;  $k - \omega$  standard et  $k - \omega - RNG$ . Cependant, les calculs avec le modèle  $k - \varepsilon$  nécessitent un temps moins important et sa convergence est assez facile.

### 2.3 Modélisation de la réaction photo-catalytique et de transport du polluant

La simulation CFD nécessite la résolution, en régime instationnaire, de l'équation de transport du polluant (équation 2.14) en tenant compte des phénomènes de diffusion, d'advection ainsi que du taux de disparition de l'espèce due à la réaction chimique (Casado et al., 2017a) soit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_j \frac{\partial C}{\partial x_j} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x_j \partial x_j} + S \quad (2.14)$$

Avec

- $C$ : La concentration du polluant ( $mol/m^3$ ),
- $D_m$ : Le coefficient de diffusion moléculaire du polluant ( $m^2/s$ ),
- $S$ : Le terme source.

Le premier terme de cette équation représente la variation de la concentration en polluant au cours du temps. Le deuxième terme correspond au transport de l'espèce par la vitesse de l'écoulement ou par advection. La contribution de la diffusion moléculaire et turbulente dans le transport du polluant est

exprimée par le terme  $D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x_j \partial x_j}$ . L'équation 2.14 contient aussi un terme source S qui correspond au taux de disparition du polluant dû à la réaction chimique. L'emploi d'un terme source dans l'équation de transport permet d'inclure l'expression de la cinétique chimique dans l'interface de simulation et ainsi de coupler cette dernière à l'écoulement.

En appliquant la décomposition de Reynolds à la concentration instantanée ( $C = \bar{C} + C'$ ) et en moyennant l'équation de transport 2.14 nous obtenons l'équation de transport moyenne du polluant (équation 2.15) :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} = D_m \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x_j \partial x_j} - \frac{\partial \overline{u'_j C'}}{\partial x_j} + \bar{S} \quad (2.15)$$

Dans cette équation 2.15, le terme,  $\overline{u'_j C'}$  apparaît. Il est dû à la fluctuation turbulente. Possédant la dimension d'un flux diffusif, il peut être modélisé par une expression analogue à la loi de Fick (équation 2.16).

$$\overline{u'_j C'} = -D_t \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} \quad (2.16)$$

$D_t$  étant la diffusivité turbulente qui peut être écrite en fonction de la viscosité turbulente et du nombre de Schmidt turbulent ( $Sc_t$ ) (équation 2.17).

$$D_t = \frac{\nu_t}{Sc_t} \quad (2.17)$$

La valeur du nombre de Schmidt turbulent est généralement prise égale à 0,7.

L'équation 2.15 de transport du polluant s'écrit alors sous la forme de l'équation 2.18 :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \left( D_m + \frac{\nu_t}{Sc_t} \right) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} \right) + \bar{S} \quad (2.18)$$

L'équation 2.18 peut être utilisée pour décrire l'évolution de la concentration du polluant dans l'espace et dans le temps au sein du photo-réacteur. En tenant compte d'un certain nombre d'hypothèses et de simplifications liées à la géométrie et à l'écoulement, et des conditions aux limites ainsi que des conditions initiales, l'équation peut être résolue numériquement

## 2.4 Modélisation de la distribution du rayonnement

### 2.4.1 Interaction lumière- particule

Lorsqu'une particule intercepte un photon de longueur d'onde  $\lambda$ , elle absorbe son énergie et en réémet tout ou une partie selon une fonction de distribution de la lumière, dite fonction de phase. Cette fonction de phase représente la probabilité pour qu'un faisceau incident dans l'angle solide  $d\Omega'$  centré sur la

direction  $\Omega'$ , soit diffusé dans l'angle solide  $d\Omega$  centré sur  $\Omega$ . Elle contribue alors à l'augmentation du flux de l'énergie dans la direction  $\Omega$  (figure 2.1). Cette fonction renseigne également sur la forme du diagramme de rayonnement diffusé par la particule solide (Simonot et al., 2014; Turolla et al., 2016).

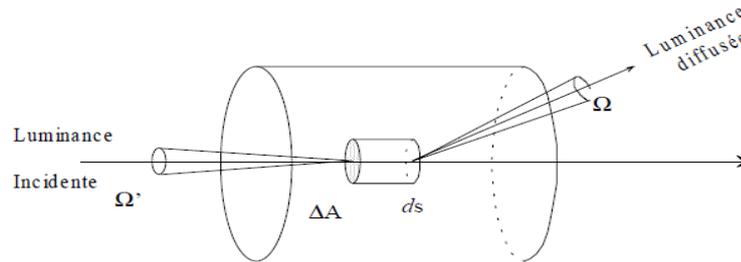


Figure 2. 1 : Géométrie de l'interaction lumière surface (Turolla et al., 2016).

Pour les milieux hétérogènes, les mécanismes d'absorption et de diffusion sont décrits par les théories de Mei et de Rayleigh. Ces deux théories sont une application des équations de l'électromagnétisme de Maxwell à des particules sphériques ou ellipsoïdales de petites tailles. La théorie de Rayleigh s'applique à des particules d'un diamètre inférieur à 0,05 fois la longueur d'onde. Cette théorie propose la fonction de phase suivante (équation 2.19) Blasi, 1996.

$$\Phi(\theta) = \frac{3}{4}(1 + (\cos\theta)^2) \quad (2.19)$$

$\theta$  étant l'angle de diffusion (angle entre les deux angles solides de départ et d'arrivé de la lumière incidente).

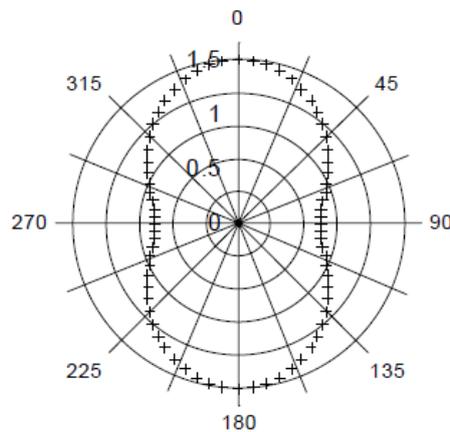


Figure 2. 2 : Fonction de phase de Rayleigh ( Lallich et al., 2007).

La figure 2.2, ci-dessus, représente la fonction de phase de Rayleigh. Nous remarquons que pour cette fonction, la diffusion est relativement isotrope. Notons que la diffusion est dite isotrope lorsque le rayonnement est réparti de manière équiprobable dans toutes les directions de l'espace. Cette situation se rencontre dans un milieu de propagation homogène et isotrope. Dans ce cas, la fonction de phase est constante ( $\Phi(\theta)=1$ ). La figure 2.3 schématise le diagramme de la diffusion dans un milieu homogène et isotrope (Lallich et al., 2007; Moura Mauro, 1998).

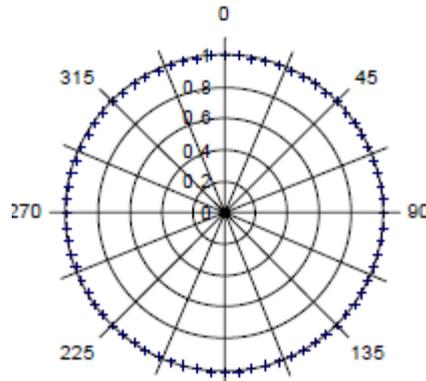


Figure 2. 3: Fonction de phase dans le cas d'une diffusion isotrope (Moura Mauro, 1998).

Lorsque le diamètre des particules est supérieur au seuil de 0,05 fois la longueur d'onde et ce, jusqu'à plusieurs fois la longueur d'onde, le phénomène de diffusion devient beaucoup plus complexe et il est nécessaire d'appliquer la théorie de Mei. Plusieurs fonctions sont proposées dans la littérature pour exprimer cette théorie notamment la fonction d'Henyeey-Greenstein (équation 2.20) qui est très utilisée par les physiciens car sa forme mène à des comportements réalistes de la diffusion (Blasi, 1996; Henyeey and Greenstein, 1941).

$$\Phi(\theta) = \frac{1}{4\pi} \frac{(1 - g^2)}{(1 + g^2 - 2 * g * \cos\theta)^{3/2}} \quad (2.20)$$

Il s'agit d'une fonction empirique qui ne dépend que du seul paramètre  $g$ . Ce paramètre adimensionnel mesure le degré d'anisotropie de la diffusion par les particules solides. En effet, dans les milieux anisotropes, la diffusion s'effectue dans des directions préférentielles. Le rayonnement diffusé n'aura donc pas la même intensité dans toutes les directions de l'espace. Cette orientation préférentielle des mouvements de la diffusion se traduit graphiquement par l'apparition de ce que nous appelons les lobes de diffusion. Le paramètre d'anisotropie  $g$  peut varier de  $g = -1$  pour une diffusion strictement vers l'arrière à  $g = +1$  pour une diffusion strictement vers l'avant. Le cas  $g = 0$  correspond à une diffusion isotrope. La figure 2.4 représente la fonction de phase de Henyeey-Greenstein pour  $g = -0,5$ ;  $g = 0$  et  $g = 0,5$  (Lopès Rogério et al., 1998; Simonot et al., 2014).

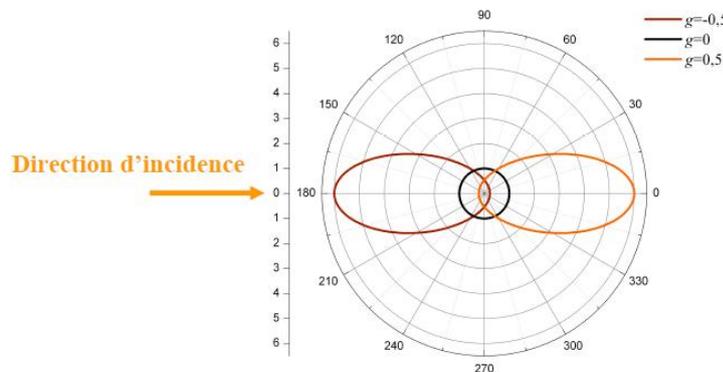


Figure 2. 4: Fonction de phase de Henyeey-Greenstein pour  $g = -0,5$ ;  $g = 0$  et  $g = 0,5$  (Simonot et al., 2014.)

Plusieurs fonctions de phase ont été proposées dans la littérature (Satuf et al., 2007), cependant les études ont démontré que la fonction d'Heney-Greenstein décrit assez convenablement l'anisotropie des milieux aqueux chargés en présence de TiO<sub>2</sub>.

### 2.4.2 Equation de transfert radiatif

L'étude de l'absorption et de la diffusion de la lumière par des particules fait en partie l'objet de la théorie du transfert radiatif. Pour un élément de volume d'un milieu réactionnel, ces deux phénomènes, ayant des comportements fortement associés, sont à la base de l'établissement d'un champ de radiation. Le transfert radiatif est alors le résultat de l'interaction entre les photons représentant la phase immatérielle et le catalyseur représentant la phase matérielle. Le champ de radiation (ou la distribution de l'intensité lumineuse) s'obtient par la résolution de l'équation de transfert radiatif (ETR) (Duran et al., 2011; Kumar and Bansal, 2012; Turolla et al., 2016). Toutefois, dans le cas des réacteurs photo-catalytiques, la complexité de la géométrie et la prise en compte du phénomène de diffusion rendent la résolution de l'ETR beaucoup plus complexe voir analytiquement impossible. Le recours à des solutions numériques est alors nécessaire.

Depuis sa publication pour la première fois par Spadoni et al. (1978), cette équation a été rapidement introduite dans le domaine énergétique afin de caractériser les transferts de chaleur et le rayonnement solaire. Cependant, l'utilisation de l'ETR pour l'étude des processus photochimiques est beaucoup plus récente (Romero et al., 1997).

L'expression de l'équation de transfert radiatif pour une onde monochromatique est exprimée par l'équation (2.21) :

$$\frac{dI_\lambda(s, \Omega)}{ds} = -\kappa_\lambda(s, \Omega)I_\lambda(s, \Omega) - \sigma_\lambda(s, \Omega)I_\lambda(s, \Omega) + \frac{1}{4\pi}\sigma_\lambda(s, \Omega) \int_{4\pi} \Phi(\Omega' \rightarrow \Omega)I_\lambda(s, \Omega)d\Omega \quad (2.21)$$

Avec

$I_\lambda$ : L'intensité du rayonnement (W/m<sup>2</sup>),

$\kappa_\lambda$ : Le coefficient d'absorption (m<sup>-1</sup>),

$\sigma_\lambda$ : Le coefficient de diffusion (m<sup>-1</sup>),

$\Phi$ : La fonction de phase.

La variation de l'énergie lumineuse sur un élément de volume est la somme de (Duran et al., 2011; Huang et al., 2011; et al., 2012; Turolla et al., 2016) :

- La perte d'énergie due à l'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  à savoir  $(-\kappa_\lambda(s, \Omega)I_\lambda(s, \Omega))$  ;

- La perte d'une partie de l'énergie incidente, dans la direction de propagation  $\Omega$ , due à une diffusion à savoir  $(-\sigma_\lambda(s, \Omega)I_\lambda(s, \Omega))$  et d'un gain d'énergie représenté par la fonction de phase  $(+\frac{1}{4\pi}\sigma_\lambda(s, \Omega) \int_{4\pi} \Phi(\Omega' \rightarrow \Omega)I_\lambda(s, \Omega)d\Omega)$ . Rappelons que la fonction de phase exprime la probabilité de diffusion du rayonnement provenant de la direction  $\Omega'$  dans la direction  $\Omega$ .

### 2.4.3 Résolution de l'équation de transfert radiatif

La méthode des ordonnées discrète (MOD) est la méthode numérique la plus couramment employée dans la littérature pour résoudre l'équation de transfert radiatif. L'utilisation de la MOD avec les conditions aux limites associées, se fait suivant deux étapes. La première étape consiste en une discrétisation angulaire de l'espace d'étude. Cette étape permet de passer de l'équation de transfert radiatif, qui est de type intégral-différentiel, à un système d'équations algébriques obtenus en remplaçant le terme intégral par un ensemble discret de directions. Dans la deuxième étape, une discrétisation spatiale permet de résoudre le système d'équation ainsi obtenu.

### 2.4.4 Propriétés optiques du milieu matériel

L'équation de transfert radiatif (équation 2.21), ne peut pas être résolue si l'on ne connaît pas les propriétés optiques du milieu matériel ainsi que les conditions aux limites du réacteur étudié. Les coefficients  $\kappa_\lambda$  et  $\sigma_\lambda$  caractérisent l'atténuation du champ de rayonnement durant le passage à travers un milieu absorbant et diffusant (suspension de particules de semi-conducteur dans un photo-réacteur). Ces paramètres sont fonction de la longueur d'onde. Ils sont parfaitement homogènes dans tout le volume réactionnel dans le cas d'un réacteur parfaitement agité

### 2.4.5 Vitesse volumétrique d'absorption de photons

L'équation de transfert radiatif permet de calculer le champ de rayonnement et d'en déduire la vitesse volumétrique locale d'absorption de photons (en anglais : local volumetric rate photons absorption LVRPA) en tout point du volume réactionnel. Cette grandeur représente le nombre de moles de photons absorbés par unité de volume et par unité de temps. Elle est fondamentale dans un photo-réacteur car elle permet de faire le lien entre le transfert de rayonnement et la vitesse de la réaction. La LVRPA est fonction de la puissance de la source de rayonnement, de la géométrie du réacteur et des caractéristiques optiques du milieu réactionnel.

## 2.5 Conclusion

Ce chapitre présente une synthèse relative à la modélisation des réacteurs photo-catalytiques par la mécanique des fluides numérique. Le choix d'utiliser la CFD à cette fin, est basé sur la possibilité de coupler les trois aspects fondamentaux de la photo-catalyse hétérogène que sont : l'écoulement, le transfert radiatif et la réaction chimique. Pour ce qui est de l'écoulement, les équations classiques de conservation de masse et de mouvement sont présentées, suivies par une description du phénomène de turbulence, ainsi que sa modélisation avec le modèle du premier ordre  $k - \epsilon$ . Le transport du polluant ainsi que la façon dont évolue sa concentration dans le réacteur sont également modélisés par l'équation de transport de masse de type advection- diffusion avec un terme source. Ce dernier permet de prendre en considération la réaction photo-catalytique de dégradation du polluant. Lors de cette démarche, il est apparu que la résolution de l'équation du transfert radiatif et la détermination des paramètres la

## **Chapitre 2 : Modélisation des réacteurs photo-catalytiques par la CFD**

constituant (propriétés optique du milieu : coefficients d'absorption et de diffusion, fonction de phase) est une étape cruciale pour le développement du modèle. Cette étape est à la base du calcul de la vitesse volumétrique locale d'absorption de photons qui joue un rôle prépondérant notamment dans le calcul de la vitesse des réactions photo-catalytiques.

# **Chapitre 3 : Réseaux de neurones artificiels**

### 3 Réseaux de neurones artificiels

#### 3.1 Introduction

Le développement des réseaux de neurones artificiels (RNA) provient de l'idée d'imiter la structure et le fonctionnement du cerveau humain qui gère un flux d'informations à partir d'une base d'apprentissage (Hajreem et al.1997, Lippman et al.1987). Ce sont de puissants modèles empiriques qui permettent de calculer et d'établir la complexité des relations entrées – sorties d'un système (Najjar and Zhang, 2000). Les réseaux de neurones sont interconnectés afin d'adapter et d'identifier tous les poids entre les variables d'un jeu de données. La littérature dédiée fait largement état d'applications où les RNA offrent des solutions compactes et rapides pour la modélisation et la simulation de phénomènes complexes tels que la prévision, la classification et le filtrage de données, etc (Croall and Mason, 1992).

Les réseaux de type *feedforward* sont les modèles neuronaux les plus couramment utilisés pour simuler les relations non linéaires (Al Shamisi et al., 2011; Bolanca et al., 2014; Burney et al., 2004).

Ce type de réseaux a été choisis dans le cadre de notre travail, en raison de sa robustesse (Khataee and Kasiri, 2010).

#### 3.2 Fondements historiques

Les chercheurs McCulloch et Pitts (1943) donnaient naissance au concept du réseau de neurone formel inspiré des découvertes en biologie. Ce modèle, appelé aussi réseau à seuil, est constitué de neurones logiques ayant un comportement binaire (0 ou 1). Ces deux physiiciens ont été les premiers à montrer que les neurones formels peuvent réaliser des fonctions logiques telles que développées dans certaines études (Al Shamisi et al., 2011; Bolanca et al., 2014; Najjar and Zhang, 2000).

Le psychologue Hebb (1949), dans son ouvrage intitulé "The Organization of behavior", a introduit le terme "connexionnisme" pour expliquer le fonctionnement des modèles massivement parallèles et connectés. Il a ainsi initié la notion d'apprentissage du réseau en proposant de nombreuses règles de mise à jour des poids dont la plus connue est la "règle de Hebb" (Al Shamisi et al., 2011). Cette dernière est souvent résumée par « des neurones qui stimulent en même temps, sont des neurones qui se lient ensemble ». Dit autrement, plus on stimule un circuit neuronal par un type de comportement, plus les neurones de ce circuit vont se relier fortement ensemble, plus il sera évident et facile d'avoir ce nouveau comportement. Ce postulat suggère que lorsque deux neurones sont excités conjointement, il se crée ou renforce un lien les unissant.

Le psychologue Rosenblatt (1958) a développé le modèle du perceptron. Il s'agit d'un réseau de neurones, constitué de deux couches, capable d'apprendre à différencier des formes simples et à calculer certaines fonctions logiques. Ce réseau, inspiré du système visuel, a été appliqué pour la reconnaissance de formes avec succès

Au début des années 1960, les travaux de recherche de Rosenblatt ont suscité un grand intérêt dans le milieu scientifique. En effet, s'inspirant du perceptron, l'automaticien Widrow (1960) a développé le modèle Adaline (Adaptative Linear Element). Dans sa structure, le modèle ressemble au perceptron, cependant la loi d'apprentissage est différente. Celle-ci est à l'origine de l'algorithme d'apprentissage de rétro-propagation du gradient très utilisé aujourd'hui dans les réseaux multicouches (Croall and Mason, 1992; Najjar and Zhang, 2000).

Deux scientifiques américains Minsky et Papert (1969), dans leur ouvrage "Perceptrons", ont démontré les limites du modèle proposé par Rosenblatt, en particulier son incapacité à résoudre des problèmes non linéaires. Par conséquent, les travaux de recherche se sont ralentis considérablement jusqu'aux années 80 (Burney et al., 2004; Najjar and Zhang, 2000).

Hopfield (1982) a réussi à lever quelques limitations du Perceptron mises en avant par Minsky en développant un modèle qui utilise les réseaux entièrement connectés basés sur la règle de Hebb.

Il faut attendre plus de 10 ans pour que les chercheurs mettent au point la technique d'apprentissage qui permet de régler les paramètres d'un perceptron multicouches. En effet, c'est Werbos (1974), qui le premier proposa l'idée d'appliquer au RNA la technique de rétro-propagation (Back-propagation) du gradient des erreurs développé dans les années 60. Durant sa thèse qu'il soutient en 1974, il analyse la pertinence de cette méthode mais, compte tenu du désintérêt de la communauté scientifique pour le RNA, suite à la publication de Minsky et Papert, il ne publie aucun résultat sur le sujet avant 1982.

C'est finalement au milieu des années 1980 que cette méthode est découverte et popularisée par plusieurs équipes de recherche : Parker (1985); LeCun (1985) et Rumelhart (1986).

Rumelhart et al. (1986) ont démontré que l'utilisation de la rétro-propagation du gradient des erreurs appliquée à un perceptron multicouches permet de dépasser les limites du perceptron soulevées par Minsky et Papert en 1969 (Basheer and Hajmeer, 2000).

Cette avancée a permis de développer une nouvelle génération de réseaux capable de traiter avec succès des phénomènes non linéaires et d'envisager des techniques connexionnistes à des problèmes réels. Depuis l'apparition de la rétro-propagation, la recherche dans le domaine des réseaux de neurones s'est relancée et leurs applications n'ont cessé de croître (Amooy, 2012; Avouris and Gasser, 1992; Burney et al., 2004; Ondrušek, 2002).

### 3.3 Fondements théoriques

#### 3.3.1 Le modèle neurophysiologique

Le cerveau comporte  $10^{12}$  neurones avec 1000 à 10000 synapses (connexions) par neurone. Un neurone biologique est une cellule composée d'un corps cellulaire et d'un noyau. Le corps cellulaire se ramifie pour former les dendrites. Ces dernières sont parfois si nombreuses que l'on parle alors de chevelure dendritique ou d'arborisation dendritique. C'est par les dendrites que l'information est acheminée de l'extérieur vers le soma, corps du neurone. L'information traitée par le neurone chemine le long de l'axone pour être transmise aux autres neurones. La transmission entre deux neurones n'est pas directe.

En fait, il existe un espace intercellulaire de quelques dizaines d'Angströms entre l'axone du neurone afférent et les dendrites du neurone efférent. La jonction entre deux neurones est appelée la synapse (figure 3.1) (Touzet, 1992).

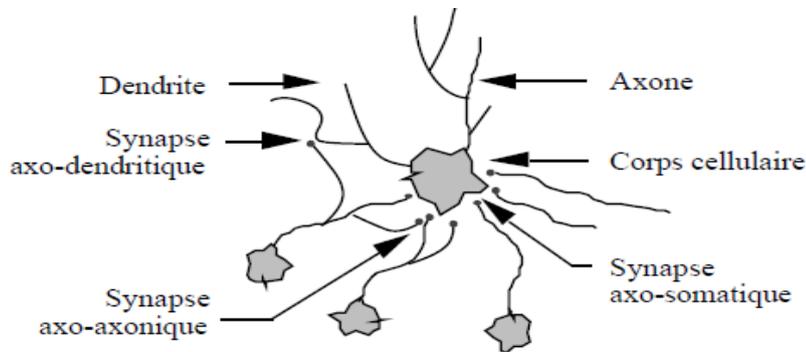


Figure 3. 1: Un neurone avec son arborisation dendritique (Touzet, 1992).

Il est important de noter que la propagation du signal sur la totalité du système nerveux nécessite l'activation des neurones. Un neurone ne s'active que si le signal total reçu au niveau de ses dendrites dépasse un certain seuil (Dreyfus et al., 2004; Chamekh, 2007)

Les réseaux de neurone biologiques réalisent facilement un certain nombre d'applications telles que la reconnaissance de formes, le traitement du signal, l'apprentissage, la mémorisation. Ces applications sont, malgré tous les efforts déployés en algorithmique et en intelligence artificielle, à la limite des possibilités actuelles. C'est à partir de l'hypothèse que le comportement intelligent émerge de la structure et du comportement des éléments de base du cerveau que les réseaux de neurones artificiels se sont développés. Les réseaux de neurones artificiels sont des modèles et à ce titre, ils peuvent être décrits par leurs composants, leurs variables descriptives et les interactions des composants (Parizeau, 2004; Touzet, 1992).

### 3.3.2 Le neurone artificiel

La figure 3.2, montre l'analogie entre le neurone biologique et le neurone artificiel (Touzet, 1992).

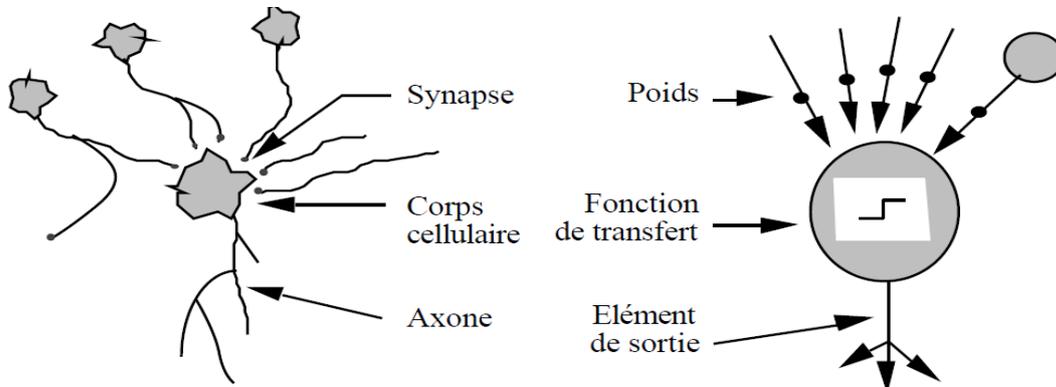


Figure 3. 2: Mise en correspondance neurone biologique/neurone artificiel (Touzet, 1992).

Chaque neurone est un processus élémentaire (Dreyfus et al., 2004). Il reçoit un nombre variable d'entrées en provenance de neurones amonts. A chaque variable d'entrée est associé un poids "w" représentatif de la force de connexion. Chaque processus élémentaire est doté d'une sortie unique qui se ramifie pour alimenter un nombre variable de neurones avals. A chaque connexion également est associé un poids synaptique (Ammar, 2007; Touzet, 1992).

La figure 3.3 donne la structure d'un neurone artificiel.

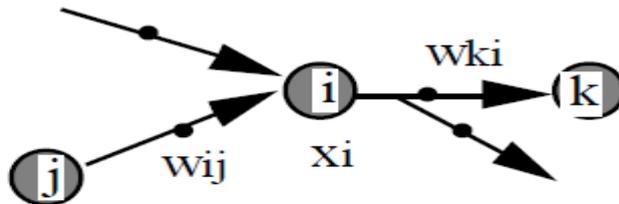


Figure 3. 3:Structure d'un neurone artificiel (Touzet, 1992).

Pour le neurone d'indice  $i$ , les entrées sur celui-ci sont de poids "w<sub>ij</sub>" alors que les connexions avals sont de poids "w<sub>ki</sub>".

Les opérations effectuées par le neurone artificiel sur ses entrées, afin de calculer la sortie, se résument en trois étapes (Al Shamisi et al., 2011; Benkirane, 2013; Bolanca et al., 2014; Parizeau, 2004; Touzet, 1992; Zribi and Boujelbene, 2012):

- Pondération : Multiplication de chaque entrée par son poids ( $x_i * w_i$ ),
- Sommation : Sommation des entrées pondérées. Cette combinaison linéaire permet de déterminer le potentiel du neurone "v", auquel s'ajoute un terme constant ou "biais" (b) (équation 3.1),

$$v = b_1 + \sum_{i=1}^{p-1} x_i * w_i \quad (3.1)$$

- Activation : Application d'une fonction de nature linéaire ou non linéaire au potentiel du neurone (équation 3.2) ;

$$s = f(v) \quad (3.2)$$

Par conséquent, le modèle général du neurone artificiel est composé des éléments suivants :

- Une ou plusieurs entrées pondérées,
- Un sommateur,
- Une fonction d'activation,
- Une sortie.

Il est commode de représenter graphiquement le neurone artificiel comme indiqué sur la figure 3.4. Cette représentation est le reflet de l'inspiration biologique qui a été à l'origine de la première vague d'intérêt pour les neurones artificiels dans les années 1940 à 1970 (Dreyfus and al., 2004.).

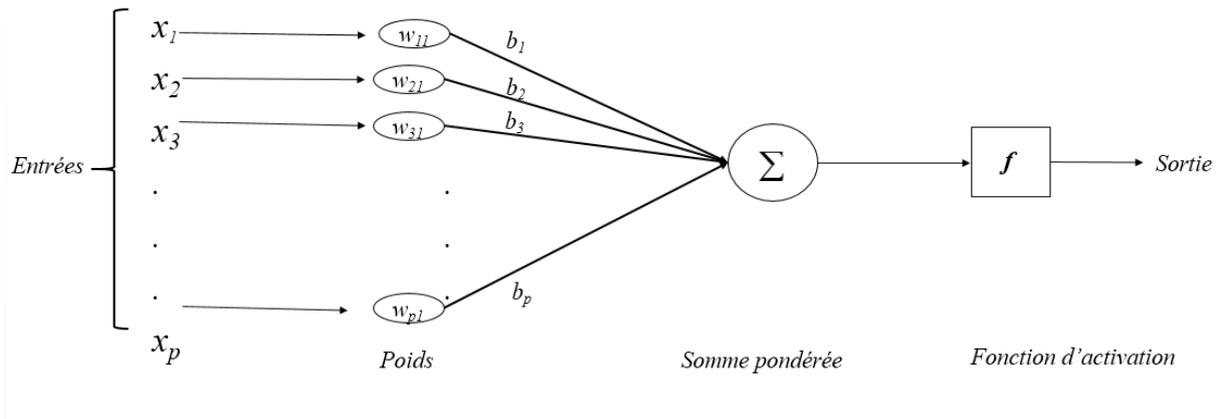


Figure 3. 4:Schéma synoptique d'un neurone artificiel (Dreyfus and al., 2004).

La fonction d'activation  $f$  calcule la valeur de la sortie du neurone. Cette valeur qui est transmise aux neurones avals représente l'état de neurone (activé ou non activé).

Le choix d'une fonction d'activation se révèle être un élément constitutif important dans la conception des modèle neuronaux.

### 3.3.3 Réseaux de neurones artificiels

#### a. Notion de couche

Un réseau de neurones est un maillage de plusieurs neurones généralement organisés en couches. Nous appelons *couche*, un ensemble de  $n$  neurones possédant chacun  $p+1$  entrées ( $p$  entrées+  $1$  biais).

Les équations (3.3) et (3.4) expriment le potentiel et la sortie d'un neurone  $j$  de cette couche (Dreyfus et al., 2004).

$$v_j^k = \sum_{i=1}^p x_i * w_{ij}^k + b_j^k \tag{3.3}$$

$$s_j^k = f_j^k \left( \sum_{i=1}^p x_i * w_{ij}^k + b_j^k \right) \tag{3.4}$$

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  $k$ .

#### b. Notion de réseau

Un réseau de neurones artificiel est un modèle mathématique constitué de plusieurs processus élémentaires, qui sont les neurones, opérant en parallèle et connectés par des poids. Chaque processus 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.

La structure ou la topologie d'un réseau est la manière dont les neurones sont connectés. Les structures résultantes peuvent être très variées mais elles sont souvent réparties en deux grandes familles à savoir *les réseaux de neurones non bouclés* et *les réseaux de neurones bouclés*.

### b.1 Type de réseau

#### - Les réseaux de neurones non bouclés ou réseaux Feedforward

Dans ce type de structure dite feedforward (FFNN), les neurones d'une même couche peuvent se connecter uniquement avec les neurones de la couche suivante. L'orientation du réseau est fixée par le sens de propagation de l'information qui circule de la couche d'entrée vers la couche de sortie sans "retour en arrière". Pour ces réseaux, les notions des couches d'entrée et de sortie sont donc systématiques. Ces dernières constituent l'interface du réseau avec l'extérieur. La couche d'entrée reçoit les signaux (ou variables) d'entrée et la couche de sortie fournit le résultat. Enfin, les neurones des autres couches (couches cachées) n'ont aucun lien avec l'extérieur et sont appelés neurones cachés.

Par convention les neurones d'entrée ont toujours une fonction d'activation "identité", laissant passer, sans la modifier, l'information vers les couches cachées. Un neurone dans une couche cachée ou dans une couche de sortie effectue les opérations suivantes :

- Il additionne le biais aux entrées pondérées de plusieurs connections et applique ensuite une fonction d'activation à cette somme (équation 3.5) :

$$s_j^k = f_j^k \left( \sum_{i=1}^p x_i * w_{ij}^k + b_j^k \right) \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (3.5)$$

- Il propage la valeur résultante par les connections partantes aux neurones de la couche suivante où elle subit le même processus (équation 3.6) :

$$O^k = f_o \left( \sum_{j=1}^m s_j^k * w_{kj}^k + b_o^k \right) \quad k = 1, 2, 3, \dots, l \quad (3.6)$$

La combinaison des équations 3.5 et 3.6 donne l'expression de la sortie du réseau en fonction de ses entrées (équation 3.7)

$$O^k = f_o \left( \sum_{j=1}^m w_{kj}^k * \left( f_j^k \left( \sum_{i=1}^p x_i * w_{ij}^k + b_j^k \right) \right) + b_o^k \right) \quad k = 1, 2, 3, \dots, l \quad (3.7)$$

A cette catégorie de réseaux appartient le perceptron multicouche (ou MLP pour Multi Layer Perceptron). Il s'agit d'un réseau à une seule couche cachée dont les neurones sont activés par une fonction sigmoïde. Les études menées par Avouris and Gasser (1992), Croall and Mason (1992) et Häck and Köhne (1996) montrent que le MLP constitue un approximateur universel du moment qu'il peut approcher n'importe quelle fonction sous réserve d'utiliser un nombre suffisant de neurones dans la couche cachée.

#### - Les réseaux de neurones bouclés

Contrairement aux réseaux FFNN, avec un modèle neuronal bouclé ou récurrent, le sens de propagation du flux de données est aléatoire. Ce type de réseaux est muni de connections rétroactives qui peuvent

exister entre tous les neurones du réseau sans distinction, ou seulement entre certains neurones (Benkirane, 2013; Fiordaliso, 1997). L'introduction de ces connections rétroactives permet au réseau de prendre en considération un certain nombre d'états passés. Ce type d'architecture est utilisée pour la modélisation de séquences temporelles complexes telles que : la reconnaissance de forme, le traitement automatique de la parole. La version la plus simple des RNN est celle proposée par Elman (1990). Dans cette architecture, des boucles sont rajoutées à la structure d'un simple MLP. Cette modification a permis d'introduire un mécanisme de mémoires des entrées précédentes qui persiste dans les états internes du réseau et peut ainsi impacter toutes ses sorties. A ce type de réseaux appartiennent, également, les réseaux de Jordan, les Echo State Networks et les réseaux de neurones à base de cellules Long Short-Term Memory (Ammar, 2007; Gérard et al., 2004; Khataee and Kasiri, 2010).

#### 3.4 Apprentissage

L'apprentissage est une phase du développement des réseaux de neurones durant laquelle le comportement du réseau est modifié jusqu'à l'obtention de la performance souhaitée. Durant cette phase de fonctionnement, le réseau adapte sa structure par une procédure itérative et ajuste ses paramètres libres (poids et biais) afin de fournir, sur ses neurones de sortie les valeurs désirées. Une fois l'apprentissage réalisé, les paramètres du réseau ne sont plus modifiés (Lauret, 2014).

Le processus d'adaptation des paramètres s'effectue par des algorithmes d'entraînement basés essentiellement sur des règles d'apprentissage adaptées aux types de problèmes à traiter. L'efficacité de l'apprentissage se traduit par la capacité du réseau à extraire de l'information pertinente, à partir des exemples qui lui sont présentés. La base d'apprentissage du réseau peut contenir des données expérimentales, des résultats de simulation ou de simples données d'observation (Baez Senties, 2007). Plusieurs algorithmes ont été développés ces dernières années pour entraîner les réseaux de neurones. Ces algorithmes d'apprentissage s'appuient généralement sur :

- les règles basées sur les principes de transmission des signaux des neurones biologiques mises au point par Hebb (1949).
- des règles purement mathématiques : règle de delta, moindre carrée

Les algorithmes d'apprentissage des réseaux de neurones, tout comme la description de leurs structures, peuvent être classés en deux familles : les algorithmes non supervisés et les algorithmes supervisés. Cette distinction repose sur la forme des exemples d'apprentissage fournis au réseau (Daneshvar et al., 2006). Dans le cas de l'apprentissage supervisé, les exemples sont de type (Entrée, Sortie associée) alors que l'on ne dispose que de valeurs (Entrée) pour l'apprentissage non supervisé.

### 3.4.1 Apprentissage non-supervisé

L'apprentissage non supervisé consiste à ajuster les poids synaptiques et les biais de tous les neurones intervenant dans le réseau à partir d'un ensemble d'apprentissage constitué uniquement de valeurs d'entrée (Khalil, 2006). Comme le résultat attendu par le réseau n'est pas connu au préalable, ce type d'apprentissage cherche à détecter les différences et les similarités dans les exemples d'apprentissage. Les poids, biais et sorties du réseau convergent théoriquement vers les représentations qui capturent les régularités des données. Il est adapté à des réseaux appelés "autoorganiseurs" et est utilisé en particulier pour la classification et la catégorisation des données (Baez Senties, 2007; Khalil, 2006).

### 3.4.2 Apprentissage supervisé

Dans ce cas les exemples sont des couples (entrée (s), sortie(s) désirée(s) ou réelle(s)). L'apprentissage supervisé consiste à calculer les poids de telle manière que les sorties prédites par le réseau soient, pour les exemples d'apprentissage, aussi proches que possibles des sorties désirées. Ils sont de puissants outils (Ammar, 2007; Baez Senties, 2007; Fiordaliso, 1997) pour :

- Approximer des fonctions;
- Prévoir la sortie d'un processus.

Les algorithmes d'apprentissage sont des algorithmes d'optimisation qui cherche à minimiser par des méthodes d'optimisation non linéaires une fonction erreur ou fonction coût, préalablement pré-spécifiée. Cette dernière, qui constitue une mesure de l'écart entre les sorties réelles et les sorties prédites, est considérée comme un indice de performance de prédiction du réseau (Lauret, 2014). L'optimisation se fait de manière itérative en modifiant les poids et les biais du réseau en fonction du gradient de cette fonction erreur. Le gradient, estimé par la méthode de rétro-propagation, est utilisé directement par l'algorithme d'optimisation proprement dit. Les poids et les biais sont initialisés aléatoirement avant l'apprentissage puis sont modifiés itérativement jusqu'à l'obtention d'un compromis satisfaisant entre la précision de l'approximation sur l'ensemble d'apprentissage et la précision de l'approximation sur un ensemble de validation disjoint du précédent (Benkirane, 2013; Magoulas and Vrahatis, 2006).

Dans le cadre d'une modélisation, les valeurs, que doit avoir la sortie du réseau en fonction des entrées correspondantes sont connues en tous point ou seulement en certains points, ce qui permet de fournir au réseau des exemples (entrées, sorties) de la fonction qu'il doit réaliser. L'apprentissage est alors qualifié de supervisé. Par conséquent, le problème de modélisation du procédé photo-catalytique de traitement des eaux sera abordé par un réseau de neurone feedforward entraîné par un algorithme de rétro-propagation du gradient.

#### - Algorithme de rétro-propagation du gradient

L'apprentissage des réseaux de neurones de type feedforward est réalisé à l'aide d'algorithmes fondés sur le calcul du gradient de la fonction coût. En effet, pour un réseau comprenant  $p$  entrées ( $x=(x_1, x_2, \dots, x_p)$ ) et  $m$  sorties, il est clair que le vecteur de sortie qui en résulte ( $O=(O_1, O_2, \dots, O_m)$ ) est différent de

celui désiré ( $T=(T_1, T_2, \dots, T_m)$ ). Chaque composante  $x_i, O_i, T_i$  est un vecteur composé de  $N$  échantillons où  $N$  représente le nombre de l'ensemble d'apprentissage. L'équation 3.8 exprime cette fonction coût à partir de l'erreur quadratique  $e_j$  (équation 3.9) (Burney et al., 2004; Forgez, 1998; Gérard et al., 2004) :

$$E = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e_j \quad (3.8)$$

$$e_j = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m (Q_{i,j} - T_{i,j})^2 \quad (3.9)$$

L'algorithme de rétro-propagation du gradient définit chaque nouveau poids en fonction de l'ancien (équation 3.10):

$$w_{ij}^k(nv) = w_{ij}^k(an) - \mu * \frac{\partial E}{\partial w_{ij}^k(an)} \quad (3.10)$$

$\mu$  est le coefficient d'apprentissage qui détermine la vitesse de convergence de l'algorithme. L'ajustement des coefficients se fait en commençant par les poids de la couche de sortie pour finir par les poids de la couche d'entrée, d'où le nom de rétro-propagation. Une fois que les poids et les biais sont modifiés ; le vecteur  $x$  est de nouveau présenté en entrée et le réseau calcule le vecteur de sortie  $O$ . Si l'erreur est toujours jugée trop importante, les étapes d'ajustement sont réitérées jusqu'à ce que la fonction erreur respecte le critère de précision fixé (Burney et al., 2004; Khataee and Kasiri, 2010).

L'implantation de l'algorithme de rétro-propagation suit les étapes suivantes (Dreyfus et al., 2004; Lauret, 2014) :

- Initialisation : Cette étape porte sur le choix de la structure du réseau (nombre de couches cachées, nombre de neurones par couche) et sur l'initialisation aléatoire des paramètres libres du réseau (poids et biais).
- Présentation des données d'apprentissage : les  $n$  exemples de la base d'apprentissage formés par les couples  $((x_i, T_i), i=1, \dots, N)$  sont présentés au réseau d'une manière successive ainsi que les gradients accumulés au fur et à mesure. La modification des paramètres n'intervient qu'après présentation de tous les exemples. Ce mode d'apprentissage est encore appelé déterministe, "off line" ou "by-epoch". Le réajustement des poids se fait suivant la moyenne de tous les exemples ce qui rend la méthode moins sensible aux bruits que peuvent contenir les entrées.
- Calcul des nouvelles valeurs des paramètres en utilisant les équations 3.5, 3.6 et 3.7.
- Evaluation de l'erreur quadratique moyenne sur la totalité de l'ensemble d'apprentissage. En effet, par le principe des itérations successives, les valeurs des poids subissent des changements. Un critère d'arrêt peut, cependant, être défini afin de mettre un terme au processus d'apprentissage et d'éviter le phénomène de sur-apprentissage du réseau.

### 3.4.3 Sur-apprentissage et estimation de la performance

Le processus d'apprentissage par rétro-propagation de la descente du gradient vise à réduire l'erreur que commet le réseau. Son principe est de suivre la pente de l'erreur en fonction du nombre d'itérations dans le but d'atteindre un minimum global et de détecter par conséquent la fin de la phase d'apprentissage (figure 3.5) (Magoulas and Vrahatis, 2006). En effet, si les données dont nous disposons sont représentatives du processus que nous essayons d'apprendre ou de modéliser et que l'algorithme converge vers un minimum global alors il devrait bien performer sur d'autres données issues du même processus. Cependant, si les données d'apprentissage représentent partiellement le processus, il n'est pas évident que la performance optimale du réseau soit atteinte en minimisant l'erreur (minimum local) lorsqu'elle est testée sur un jeu de données différent de celui qui a servi à l'entraînement. Ce dernier cas peut engendrer un phénomène dit de sur-apprentissage. Ce phénomène n'est pas désirable en pratique car le réseau se trouvant en sur-apprentissage perd de sa capacité de généralisation. Il ne pourra pas accomplir sa tâche de prédiction avec de nouvelles données. Le sur-apprentissage se produit également lorsque l'architecture du réseau possède un nombre de neurones cachés plus important que nécessaire (sur-paramétrisation) (Baez Senties, 2007; Kıranşan et al., 2015).

Plusieurs méthodes de régularisation existent afin d'éviter le sur-apprentissage du réseau lors de la phase d'entraînement. Les méthodes actives opèrent directement lors de cette phase tandis que les méthodes passives permettent de sélectionner le meilleur modèle une fois l'apprentissage effectué (Lauret, 2014).

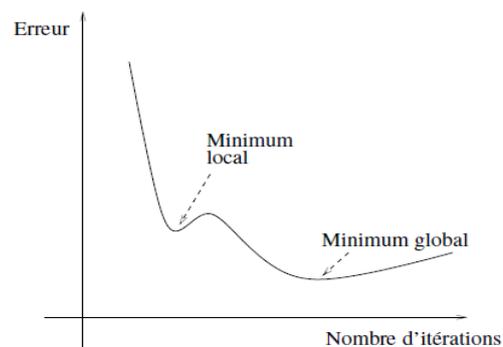


Figure 3. 5: Variation de l'erreur de l'apprentissage en fonction du nombre d'itération (Lauret, 2014).

### 3.4.4 Critère d'arrêt de la phase d'apprentissage et techniques de régularisation

Le procédé de minimisation de la fonction coût par lui-même ne garantit pas un apprentissage optimal du réseau car le minimum atteint peut n'être que local et non global. Les méthodes de régularisation ont été introduites afin d'éviter au réseau d'être piégé dans un minimum local et de limiter le phénomène de sur-apprentissage.

La validation croisée est une technique de régularisation passive qui consiste à utiliser deux ensembles indépendants de données pour entraîner le réseau (Khataee and Kasiri, 2010; Molga, 2003): l'un pour l'apprentissage (ajustement des poids) et l'autre pour la validation, c'est à dire le calcul d'un indice de performance de généralisation. Le critère d'arrêt consiste alors à stopper l'apprentissage lorsque l'indice

de performance calculé sur l'ensemble de validation cesse de s'améliorer pendant plusieurs périodes d'entraînement. L'erreur quadratique moyenne est donnée par l'équation 3.11.

$$MSE = \frac{1}{N_{val}} \sum_{i=1}^{N_{val}} (Q_i - T_i)^2 \quad (3.11)$$

$N_{val}$ , dimension de l'ensemble de validation est également choisie comme mesure de la performance de généralisation du réseau. Au cours de la phase d'apprentissage, tous les paramètres libres sont mémorisés et les poids retenus sont ceux pour lesquels l'erreur obtenue sur la base de validation est la plus faible. La figure 3.6 illustre le principe de la validation croisée (Baez Senties, 2007; Bagheri et al., 2015; Fiordaliso, 1997; Lauret, 2014).

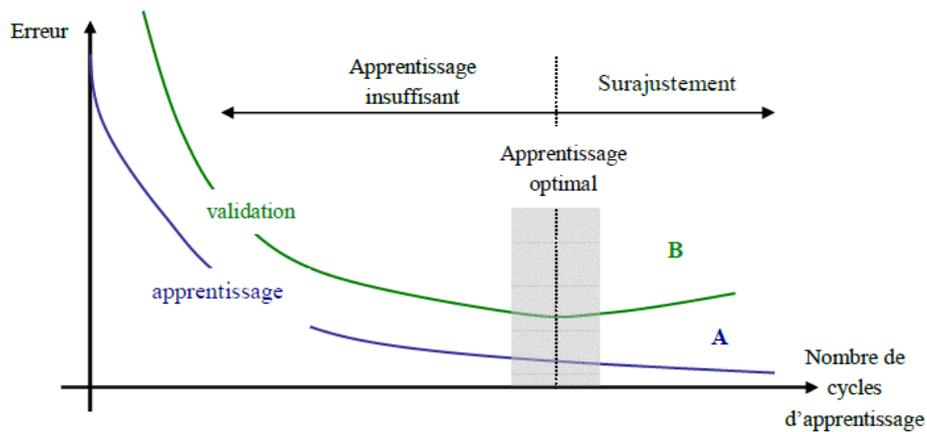


Figure 3. 6: Principe de la validation croisée (Lauret, 2014).

Cette méthode est efficace pour résoudre des problèmes de prévision à condition de disposer de données suffisantes pour constituer les bases à la fois représentatives et distinctes (Ammar, 2007).

Parmi les méthodes actives, nous citerons, la méthode de régularisation par modération des poids. Cette dernière consiste à ajouter un terme à la fonction coût qui pénalise les poids trop élevés. En effet, il a été observé, qu'en situation de sur-ajustement, que certains paramètres du réseau obtiennent des valeurs absolues trop élevées. Ces valeurs élevées rendent la sortie du réseau très sensible à l'entrée correspondante (Ammar, 2007; Simonot et al., 2014)

L'algorithme de rétro-propagation de la descente du gradient modifie les poids et les biais à partir de  $\frac{\partial E}{\partial W}$ . Ce terme n'est rien d'autre que la première dérivée de la fonction coût. L'inconvénient de cet algorithme est sa relative lenteur de convergence à partir du moment où le nombre de neurones sur les différentes couches, composant le réseau, est important (Lauret, 2014). Plusieurs algorithmes d'apprentissage ont été développés dans le but d'améliorer les performances d'entraînement du réseau, et ce en utilisant des techniques d'optimisation du deuxième ordre basées sur la méthode de Newton. Ces algorithmes présentent au moins deux avantages par rapport à celui de la descente du gradient, à savoir : une convergence plus rapide des paramètres du réseau à celui de la descente du gradient et une valeur minimale de la fonction d'erreur beaucoup plus faible. Parmi ces algorithmes nous retrouvons ceux de Levenberg-Marquardt, Quasi Newton, Résilient, Gauss Newton, ... etc (Ammar, 2007; Khataee and Kasiri, 2010; Si Moussa, 2010).

### 3.5 Intérêt fondamental des réseaux de neurones artificiels

Les réseaux de neurones artificiels à apprentissage supervisé, tels que nous les avons définis précédemment, possèdent une propriété intéressante à l'origine de leur intérêt pratique dans les domaines très divers : les approximateurs universels parcimonieux (Dreyfus et al., 2004).

En effet, vingt ans après la publication de l'ouvrage où Minsky et Papert exposaient les limitations du Perceptron simple, Hornik et al. (1989-1991) établissent les réseaux de neurones comme une classe d'approximateurs universels. Les travaux effectués sur des réseaux de neurones de type feedforward ont démontré que toute fonction bornée suffisamment régulière peut être approchée, avec une précision arbitraire, dans un domaine fini de l'espace de ses variables, par un réseau de neurones comportant une couche de neurones cachés en nombre fini, possédant tous la même fonction d'activation, et un neurone de sortie linéaire (Burney et al., 2004; Lauret, 2014; Molga, 2003). Néanmoins, cette propriété ne permet pas de choisir, pour un type de fonction donnée, le nombre de neurones optimal dans la couche cachée. Autrement dit, ce théorème ne mène pas vers une technique de construction d'architecture.

La parcimonie est la propriété mathématique qui donne aux réseaux de neurones tout leur intérêt pratique, notamment en modélisation et en commande de procédés. En effet, pour une précision donnée, le nombre de paramètres libres des approximateurs non linéaires varie linéairement avec le nombre d'entrées, tandis qu'il varie exponentiellement avec les approximateurs linéaires. Les réseaux de neurones étant non linéaires par rapport à leurs paramètres (poids et biais), ils sont donc plus parcimonieux que les approximateurs usuels tels que les polynômes puisqu'ils permettent de réduire le nombre de paramètres ajustables (Ammar, 2007; Baez Senties, 2007; Khalil, 2006).

### 3.6 Mise en œuvre des réseaux de neurones artificiels pour la modélisation statique

D'une manière générale, lorsque nous disposons de mesures, en nombre fini, des entrées et des sorties d'un processus physique, chimique, biologique, économique, etc, les réseaux de neurones permettent de faire un meilleur usage de ces mesures que les méthodes d'approximation conventionnelles. Concrètement, cela se traduit par leur capacité incontournable à réaliser une tâche de *modélisation statique* (ou une *régression*) lorsque la relation entre ces entrées et sorties est analytiquement inconnue mais pour laquelle nous disposons de données suffisamment nombreuses et représentatives. De tels modèles stochastiques, conçus à partir de mesures, sont désignés par modèles "boîte noire" (Dreyfus et al., 2004). Cet aspect de "boîte noire" des réseaux de neurones est à l'origine de la difficulté du choix de leur architecture, puisque qu'aucune fonction particulière ne peut être clairement identifiée à l'intérieur de ces réseaux ce qui freine toute tentative de réalisation de structures standardisées adaptées à des classes de problèmes données (de Oña and Garrido, 2014).

#### 3.6.1 Conception d'un modèle neuronal

La mise en œuvre d'un réseau de neurone artificiel nécessite la réalisation des étapes suivantes (Dreyfus et al., 2004; Ammar, 2007; Khataee and Kasiri, 2010, 2010; Lauret, 2014) :

### - Collecte des données

L'objectif de cette étape est de recueillir des données, à la fois pour entraîner le réseau de neurones mais aussi pour le tester. Dans le cas d'applications sur des données réelles, l'objectif est de rassembler un nombre de données suffisant pour constituer une base représentative de données susceptibles d'intervenir en phase d'utilisation du système neuronal. La présentation de données très différentes de celles qui ont été utilisées lors de l'apprentissage peut entraîner une sortie totalement imprévisible.

### - -Analyse des données

Cette étape consiste à déterminer les entrées pertinentes, c'est-à-dire les grandeurs ou les variables qui ont une influence directe sur le procédé que nous cherchons à modéliser. En effet, la présentation des données doit être la plus compacte possible tout en conservant la même qualité d'information et en gardant à l'esprit que les variables d'entrée doivent être indépendantes.

### - Séparation de la base de données

Comme défini précédemment l'apprentissage nécessite d'avoir deux bases de données distinctes et représentatives : une base d'apprentissage et une base de validation croisée. Il est également possible de construire une troisième base dite de "test" pour évaluer la performance du réseau. Il n'y a pas de règles pour déterminer ce partage à la fois quantitatif et qualitatif. Il résulte souvent d'un compromis tenant compte du nombre de données dont nous disposons et du temps imparti pour effectuer l'apprentissage. Chaque base doit cependant satisfaire aux contraintes de représentativité et doit généralement refléter la distribution réelle c'est à dire la probabilité d'occurrence des divers événements.

### - Mise en forme des données

D'une manière générale la base de données constituée de couples (entrée/sortie) doit subir un prétraitement. Un prétraitement courant consiste à effectuer une normalisation appropriée qui tient compte de l'amplitude des valeurs acceptées par le réseau et ce en ramenant les données mesurées dans des intervalles restreints. Ceci permet d'éviter la saturation du réseau et d'améliorer la vitesse de convergence de l'algorithme d'apprentissage.

### - Construction d'un réseau avec une structure adaptée

Plusieurs paramètres sont à déterminer au niveau de l'architecture des réseaux notamment le nombre de couches cachées, le nombre de neurones pour chaque couche, les fonctions d'activation pour le passage d'une couche à l'autre et l'algorithme utilisé en apprentissage.

### - Nombre de couches cachées

Mis à part les couches d'entrée et de sortie, il faut décider du nombre de couches intermédiaires ou cachées. En effet, sans couche cachée, le réseau n'offre que de faibles possibilités d'adaptation. L'utilisation d'un réseau avec plusieurs couches cachées apporte plus de complexité pour une performance équivalente à celle d'un réseau à une seule couche cachée. L'adoption d'une structure

neuronale est donc un compromis entre la complexité et la performance. Cependant, le choix d'un réseau avec une seule couche cachée est souvent motivé en raison de sa propriété d'approximation universelle.

#### - Nombre de neurones cachés

Le nombre de neurones dans la couche cachée joue un rôle crucial dans le contrôle de la capacité de généralisation du modèle neuronal. Si le nombre de neurones est trop petit, le réseau possédera peu de paramètres ajustables et ne pourra pas capter toutes les dépendances nécessaires à la modélisation. A contrario, si le nombre de neurones est important, le modèle sur-apprend et il devient possible, pendant la phase d'optimisation de l'architecture, de modéliser certains bruits liés à l'ensemble d'apprentissage. En pratique ; cela n'est pas souhaitable. A ce jour, il n'y a pas de règles pour déterminer le nombre de neurones cachés adéquat pour obtenir une performance spécifique. Ce nombre se détermine souvent empiriquement. Cependant, pour les réseaux de neurones de type feedforward, plusieurs formules simples ont été proposées pour calculer ce nombre optimal de nœuds cachés. Elles dépendent uniquement des paramètres suivants : le nombre de couches cachées ( $k$ ), la dimension des deux vecteurs d'entrée ( $p$ ) et de sortie ( $m$ ) et le nombre d'exemples d'apprentissage ( $N$ ). Tamura et Waibel (1988) ont démontré que  $p - 1$  et le  $p/2 + 3$  sont les nombres optimaux de nœuds cachés pour les réseaux FFNN à une seule couche cachée et à deux couches cachées, respectivement. Huang et al. ont proposé (2003) la formule  $\sqrt{(m + 2) * p} + 2\sqrt{p/(m + 2)}$  pour le calcul du nombre optimal de neurones pour un modèle à une seule couche cachée. Lorsque le nombre de couches augmente, il est également possible de se référer à l'expression  $m\sqrt{N/(m + 2)}$ . Jinchuan et Xinshe (2006) ont proposé, quant à eux, la formule  $(p + \sqrt{N})/k$ . Le nombre optimal de neurones cachés a été aussi estimé par Shibata et Ikeda (2009). Ces derniers ont proposé la formule suivante :  $\sqrt{p * m}$ . Hunter (2012) a démontré que ce nombre optimal pour un MLP est égal à  $p + 1$  (Sheela and Deepa, 2013).

#### - Algorithme d'apprentissage

Tous les modèles de réseaux de neurones requièrent un apprentissage. Plusieurs types d'apprentissages peuvent être adaptés à un même type de réseau de neurones. Les critères de choix sont souvent la rapidité de convergence ou les performances de généralisation.

Le critère d'arrêt de l'apprentissage est calculé à partir d'une fonction de coût, caractérisant l'écart entre les valeurs de sortie obtenues et les valeurs réelles. La technique de validation croisée permet un arrêt adéquat de l'apprentissage pour obtenir de bonnes performances de généralisation.

La méthode d'optimisation de la fonction coût la plus utilisée est la rétro-propagation de la descente du gradient de premier ordre. 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 nous utilisons 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 de neurones.

Le tableau 3.1 met en relief le type d'algorithmes d'apprentissage de rétro-propagation implémenté dans Matlab (Al Shamisi et al., 2011; Si Moussa, 2010):

**Tableau 3. 1 : Algorithmes d'apprentissage de rétro-propagation implémentés dans Matlab**

Algorithme	Code Matlab	Caractéristiques
<b>Levenberg Marquardt</b>		
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.
<b>Descente du gradient</b>		
Descente du gradient avec moment et taux d'apprentissage variables	traingdx	Descente du gradient avec moment et taux d'apprentissage variables
<b>Descente des gradients conjugués</b>		
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 <i>traincgp</i> . 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 mise à jour de Polak-Ribière	traincgp,	Nécessite une mémoire de stockage légèrement plus grande que <i>traincgf</i> . Convergence plus rapide sur quelques problèmes.
<b>Quasi-Newton</b>		
BFGS quasi-Newton	trainbfg	Exige le stockage d'une approximation de la matrice Hessienne et nécessite plus de calcul à chaque itération que les algorithmes de gradients conjugués. Il possède habituellement une convergence plus rapide.
Sécante à un pas	trainoss	Exige moins de stockage et de nombre d'époques que l'algorithme BFGS. On peut considérer cela comme un compromis entre les algorithmes de quasi-Newton complets et les algorithmes de gradients conjugués.

Algorithme	Code Matlab	Caractéristiques
<b>Régularisation Bayésienne</b>		
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 généralisation meilleure. Il réduit la difficulté de déterminer l'architecture de réseau optimum.

**- Fonction d'activation**

Le choix de la fonction d'activation est une étape importante dans l'élaboration d'un modèle neuronal, puisque c'est cette fonction généralement non linéaire, qui traite la base de données et donne la forme fonctionnelle au modèle neuronal final.

L'utilisation de l'algorithme de rétro-propagation pour l'apprentissage du réseau impose des fonctions dérivables. La fonction d'activation la plus simple est l'activation linéaire,  $f(x)=x$ , qui retourne tout simplement les valeurs en sortie de la couche sans aucune modification. Cette activation s'utilise le plus souvent dans le cadre des tâches de la régression où la couche de sortie doit produire une valeur réelle. Les différentes fonctions de transfert, pouvant être utilisées comme fonction d'activation du neurone, sont énumérées dans le tableau 3.2. Les plus utilisées sont les fonctions 'seuil' (en anglais 'hard limit'), 'linéaire' et 'sigmoïde'.(Ammar, 2007; Baez Senties, 2007; Khataee and Kasiri, 2010; Touzet, 1992) .

**Tableau 3. 2: Fonctions de transfert  $s=f(v)$ .**

Nom de la fonction	Relation d'entrée/de sortie	Icone	Nom Matlab
Seuil	$s = 0 \text{ si } v < 0$ $s = 1 \text{ si } v \geq 0$		hardlim
Seuil symétrique	$s = -1 \text{ si } v < 0$ $s = 1 \text{ si } v \geq 0$		hardlims
Linéaire	$s = v$		purelin
Linéaire saturée	$s = 0 \text{ si } v < 0$ $s = v \text{ si } 0 \leq v \leq 1$ $s = 1 \text{ si } v > 1$		satlin

Nom de la fonction	Relation d'entrée/de sortie	Icone	Nom Matlab
Linéaire saturée symétrique	$s = -1$ si $v < -1$ $s = v$ si $-1 \leq v \leq 1$ $s = 1$ si $v > 1$		satlin
Linéaire positive	$s = 0$ si $v < 0$ $s = v$ si $v \geq 0$		poslin
Sigmoïde logarithmique	$s = \frac{1}{1 + \exp(-v)}$		logsig
Tangente hyperbolique	$s = \frac{\exp(v) - \exp(-v)}{\exp(v) + \exp(-v)}$		tansig
Compétitive	$s = 1$ si $v$ maximum $s = 0$ autrement		compet

- **Validation**

Une fois le réseau de neurones entraîné, il est nécessaire de le tester sur une base de données différente de celle utilisée pour l'apprentissage ou la validation croisée. Ce test permet à la fois d'apprécier les performances du système neuronal et de détecter le type de données qui pose problème. Si les performances ne sont pas satisfaisantes, il faudra soit modifier l'architecture du réseau, soit modifier la base d'apprentissage (caractéristiques discriminantes ou représentativité des données).

**3.4 Application des réseaux de neurones artificiels à la modélisation des procédés photocatalytiques de traitement des eaux**

L'apparition de l'algorithme de rétro-propagation de la descente du gradient et du Perceptron multicouches en 1986 a rapidement suscité chez les chercheurs un regain d'intérêt pour les réseaux de neurones. Suite à ce progrès, le champ d'application des RNA s'est considérablement étendu à de nombreux domaines notamment le Génie chimique. En effet, à l'origine cet outil de modélisation a été exploité par Hoskins and Himmelbau (1988) pour approximer les états et les paramètres d'un système simple constitué de trois réacteurs parfaitement agités fonctionnant en série et pour identifier les causes de leur comportement anormal. L'architecture du réseau adoptée était composée de six neurones d'entrée correspondant aux variables d'état du système, de trois neurones cachés et de six neurones de sortie. Les sorties du réseau représentaient les défaillances du système. Le but de cette modélisation était d'associer un type de défaillance à un exemple de données mesurées. Après entraînement, le réseau a réussi à identifier correctement le type de défaillance. Bhat et al. (1989) ont utilisé un réseau de neurones non bouclé avec un apprentissage supervisé comportant une couche cachée afin de prédire la valeur du pH à la sortie d'un réacteur continu parfaitement agité. Watanabe et al. (1989) ont estimé les défauts lors du procédé catalytique de conversion de l'heptane en toluène par un réseau de neurones à une seule

couche cachée constituée de trois neurones d'entrée et de cinq neurones de sortie. Le réseau avec quatre neurones cachés a démontré une excellente capacité à prédire les défaillances du système étudié. Mavrovouniotis (1991) a édité un ouvrage sur l'application de l'intelligence artificielle (IA) dans le Génie des procédés. Il a mis en relief, à travers les dix chapitres de l'ouvrage, l'utilité de l'IA notamment les réseaux de neurones et la logique floue pour la conception, le diagnostic et le contrôle des processus. Do Nascimento et al. (1994) ont exploité les dernières avancées en matière d'IA pour prédire le rendement de traitement photo-chimique des eaux polluées. En effet, le taux de conversion par photolyse d'une solution d'oxalate d'uranyle a été modélisé par les réseaux de neurones artificiels. En entrée du réseau feedforward, nous retrouvons le débit d'entrée et les dimensions du réacteur et à la sortie, la vitesse de conversion du polluant. 15 neurones activés par une fonction sigmoïde ont été utilisés dans la couche cachée. La comparaison des résultats prédits avec ceux obtenus expérimentalement a révélé que les réseaux de neurones constituent une approche simple et efficace pour modéliser des problèmes qualifiés de complexes tels que les procédés photo-chimiques. Oliveros et al. (1998) ont appliqué les réseaux de neurones artificiels à la modélisation de la dégradation photo-catalytique de l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque (DHB). Le but était de prédire l'évolution de la concentration résiduelle de l'acide au cours du traitement. Les données d'entrée au réseau étaient : la concentration initiale de l'acide, la masse du photo-catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) et le temps d'irradiation. La concentration résiduelle de l'acide a été choisie comme sortie du réseau. 40 points expérimentaux ont été utilisés pour entraîner le réseau et 26 points pour tester sa performance de prédiction. Après une phase d'apprentissage, le réseau à une seule couche cachée avec 4 neurones a permis de reproduire correctement les résultats expérimentaux de la dégradation de l'acide DHB. Pareek et al. (2002) ont utilisé l'approche neuronale pour modéliser la dégradation photo-catalytique sous rayonnement artificiel de la liqueur de Bayer (solution noire et visqueuse issue du procédé de raffinage de la bauxite en alumine). La couche d'entrée du réseau était constituée de cinq variables à savoir : la puissance de la lampe, le temps d'irradiation, le pH initial de la solution, la masse du catalyseur et le taux de carbone organique total. La vitesse de la réaction de dégradation de la liqueur a été choisie comme sortie du réseau. Le nombre de neurones cachés optimal a été optimisé en utilisant une base de données constituée de 400 points expérimentaux. Le réseau feedforward, avec huit neurones cachés ayant une fonction d'activation sigmoïde, a alors donné la meilleure performance de prédiction. Toma et al. (2004) ont appliqué les réseaux de neurones à apprentissage supervisé pour prédire le rendement d'élimination photo-catalytique des oxydes d'azote ( $\text{NO}$  et  $\text{NO}_x$ ) dans un réacteur à lit fixe. Le réseau utilisé avait cinq couches dont trois couches cachées constituées de sept, trois et quatre neurones respectivement. La couche d'entrée contenait trois neurones : la masse de  $\text{TiO}_2$ , la surface exposée au rayonnement artificiel et le temps d'irradiation. Les neurones de sortie correspondaient à l'efficacité du procédé en terme de réduction des deux polluants. 488 points expérimentaux ont été utilisés pour entraîner et tester le réseau. Les auteurs ont conclu que les résultats prédits étaient en parfaite concordance avec ceux obtenus expérimentalement. Emilio et al. (2007) ont, quant à eux, construit un modèle neuronal sur la base de 58 données extraites de l'étude

expérimentale de la dégradation de l'acide nitrilotriacétique dans un système UV/TiO<sub>2</sub>. La masse du photo-catalyseur, le temps d'irradiation et la concentration initiale du polluant ont été considérés comme les neurones d'entrée du réseau et le rendement de dégradation comme sortie. Un réseau de type feedforward, à une seule couche cachée avec cinq neurones, leur a permis de prédire le comportement du système avec précision. Monteagudo et al. (2008) ont appliqué les réseaux de neurones de type feedforward pour la modélisation du procédé de traitement photo-catalytique des eaux générées par une centrale thermoélectrique. Dans cette étude, les lentilles de Fresnel ont été utilisées pour concentrer le rayonnement solaire sur le réacteur. L'efficacité photo-catalytique du système solaire/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> a été évaluée en terme de rendement d'élimination des cyanures. Khataee (2009) a utilisé un réseau de neurones de type feedforward à une couche cachée pour la prédiction du taux de décoloration par photo-catalyse, du rouge basique 46 (BR 46), un colorant azoïque de l'industrie textile. Les neurones d'entrée du réseau correspondaient aux quatre variables expérimentales du procédé à savoir : la concentration initiale du polluant, le temps d'irradiation, le pH initial du milieu réactionnel et l'intensité du rayonnement artificiel. Le taux d'abattement de la couleur a été considéré comme sortie du réseau. L'entraînement et le test du réseau ont été effectués avec 140 données expérimentales. Le réseau avec huit neurones cachés a démontré ainsi une excellente performance de prédiction. Khataee and Kasiri (2010) ont présenté une synthèse sur les récentes applications de la modélisation neuronale dans le domaine de traitement photo-catalytique (*homogène et hétérogène*) des eaux usées. Cet article a confirmé que les RNA constituent une approche simple et efficace pour décrire, avec succès, le comportement de ces processus complexes. Elmolla and Chaudhuri (2011) ont consacré un chapitre, complet dans l'ouvrage *Artificial Neural Networks* édité par Hui, à l'utilisation des réseaux de neurones artificiels pour modéliser, simuler et prédire la performance d'élimination des polluants récalcitrants par les procédés d'oxydation avancée. Après la présentation des fondements théoriques, les auteurs fournissent huit exemples très détaillés et précis sur l'application des réseaux de type feedforward à apprentissage supervisé pour la prédiction des rendements d'élimination de quelques polluants non biodégradables par les techniques de traitement conventionnelles. La minéralisation du 17- $\alpha$  éthinylestrodiol (un œstrogène synthétique, EE2) dans un système TiO<sub>2</sub>/UV, a été également modélisée par les RNA par Frontistis et al. (2012). Les résultats expérimentaux, constitués de 222 points, ont servi à la conception d'un modèle neuronal composé de cinq neurones d'entrée (masse de TiO<sub>2</sub>, concentration initiale de EE2, temps d'irradiation, conductivité électrique de la matrice, taux de carbone organique total dissous dans la matrice) et d'un neurone de sortie (rendement de minéralisation de EE2). Après plusieurs essais, les résultats ont révélé que la structure du réseau avec 13 neurones cachés est la plus performante. Hassani et al. (2015) et Shargh et Behnajady (2016) ont appliqué les RNA pour déterminer les relations qui existent entre les paramètres qui influent sur le procédé photo-catalytique et son efficacité d'élimination des polluants pharmaceutiques de type ciprofloxacine et phénazopyridine. Les auteurs ont adopté, pour la modélisation des procédés photo-catalytiques, des réseaux de type feedforward à apprentissage supervisé. La structure avec une seule couche cachée a été la plus

communément choisie. Certains réseaux ont été entraînés avec un nombre limité de données et malgré cela, d'excellentes performances de prédiction ont été enregistrées. L'ajustement des paramètres libres des réseaux a été effectué avec l'algorithme de rétro-propagation de la descente du gradient de premier et de second ordre. Le passage en revue de l'état de l'art des réseaux de neurones artificiels nous a permis de constater que malheureusement il n'existe pas de méthode théorique prédéfinie pour déterminer la structure de réseau qui convient au processus à modéliser, notamment le nombre de neurones, aspect important au respect de la parcimonie du modèle. Il faut donc nécessairement mettre en œuvre une démarche de conception du modèle.

### 3.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les éléments essentiels qui permettent de comprendre pourquoi, et dans quel cas, il est avantageux de mettre en œuvre des réseaux de neurones. S'ils sont bien compris et convenablement utilisés, les réseaux de neurones peuvent rendre des services considérables dans des domaines très variés.

Résumons les quelques points fondamentaux que l'on doit toujours garder à l'esprit lorsque l'on cherche à mettre en œuvre des réseaux de neurones (Gérard et al., 2004):

- les réseaux de neurones sont des outils statistiques qui permettent d'ajuster des fonctions non linéaires très générales à des ensembles de points. Comme toute méthode statistique, l'utilisation des réseaux de neurones nécessite que l'on dispose de données suffisamment nombreuses et représentatives,
- les réseaux de neurones sont des approximateurs parcimonieux,
- les réseaux de neurones permettent de modéliser des phénomènes statiques (réseaux non bouclés) et dynamiques (réseaux bouclés),
- il est toujours souhaitable, et souvent possible, d'utiliser, pour la conception du réseau, les connaissances mathématiques dont on dispose sur le phénomène à modéliser: les réseaux de neurones ne sont pas nécessairement des "boîtes noires".

**Partie 2 :**  
**Etude expérimentale et modélisation**

**Chapitre 1 : Application de la CFD à  
la modélisation d'un photo-réacteur  
tubulaire semi-pilote**

## 1. Application de la CFD à la modélisation d'un photo-réacteur tubulaire semi-pilote

### 1.1 Introduction

La modélisation de la dépollution des eaux de rejet par photo-catalyse hétérogène est en général très complexe de par le fort couplage entre les phénomènes de transfert de matière, de quantité de mouvement et de transfert radiatif. La constitution d'un modèle global nécessite donc l'association de trois sous-modèles (Cassano and Alfano, 2000; Cockx et al., 2001; Ingle et al., 2013):

- Un sous-modèle hydrodynamique permettant de prendre en compte les phénomènes d'écoulement et de turbulence du fluide au sein du réacteur.
- Un sous-modèle de rayonnement qui a pour objectif de déterminer la variation spatiale du rayonnement au sein du réacteur.
- Un sous-modèle cinétique qui décrit la réaction photo-catalytique de dégradation du polluant.

L'application successive de ces trois sous-modèles a pour intérêt l'évaluation de la distribution spatio-temporelle de la concentration en polluant afin de pouvoir optimiser et dimensionner les réacteurs photo-catalytiques.

La mécanique des fluides numériques (CFD) est une technique de modélisation qui consiste à résoudre, dans un domaine donné, les équations fondamentales de la mécanique des fluides éventuellement couplées aux équations de transfert de matière et de chaleur de manière à caractériser les écoulements ainsi que les phénomènes qui leur sont associés (transfert de chaleur, transfert de matière, réaction chimique, rayonnement,...).

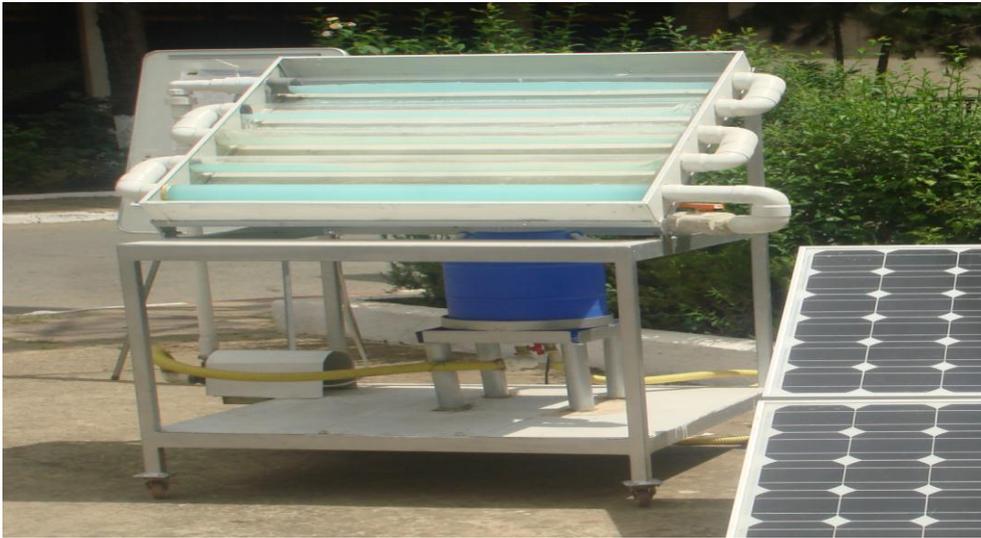
Au jour d'aujourd'hui, la CFD est de plus en plus utilisée dans différents domaines notamment en Génie Chimique (Cockx et al., 2001). Cependant, l'application de cette approche pour la modélisation des procédés de traitement des eaux par photo-catalyse hétérogène est peu abordée dans la littérature. En ce qui concerne l'Algérie, nous citerons les travaux de recherche de Fedailane (2016) L'auteur a modélisé l'élimination du nickel sous rayonnement solaire en utilisant des photo-catalyseurs hétérojonctions via la mécanique des fluides numérique. Le dispositif expérimental utilisé consistait en un réacteur de laboratoire à double parois.

Dans cette partie de notre étude, nous proposons de développer un modèle global basé sur la mécanique des fluides numérique afin de simuler et appréhender le fonctionnement d'un réacteur photo-catalytique de traitement des eaux. L'originalité de notre travail réside dans l'application de cette approche de modélisation au cas d'un réacteur semi-pilote ayant une géométrie complexe.

### 1.2 Présentation du réacteur tubulaire

Les expériences de dégradation photo-catalytique, sous rayonnement solaire, d'une solution de bleu de méthylène ont été menées au sein de l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES). La figure 1.1 donne un aperçu sur le photo-réacteur tubulaire utilisé. Ce dernier est incliné de 36° par rapport à l'horizontal. Ce réacteur semi-pilote est composé de cinq (05) tubes en verre Pyrex assemblés

en parallèle (figure 1.1). Chaque tube a une longueur de 1 m et un diamètre de 0,065 m. Les cinq tubes sont reliés par des coudes en PVC (Chekir et al., 2016a).



**Figure 1. 1: Photo-réacteur tubulaire étudié (Chekir et al., 2016a).**

Les expérimentations effectuées par Chekir et al. (2016) concernent la dégradation photo-catalytique du Bleu de méthylène ( $C_{16}H_{18}C_1N_3S$ ) sous rayonnement solaire en présence de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ).

### **1.3 Méthodologie de la simulation des réacteurs photo-catalytiques par la Mécanique des Fluides Numérique**

Les simulations numériques ont été réalisées sur une station de calcul HP Z820 (24,0 Go de RAM, 2,2 GHz) avec une licence d'utilisation de Fluent (Version 16.0). Le Fluent est un logiciel de résolution des équations de la mécanique des fluides. Il repose sur la résolution par la méthode des volumes finis des équations de Navier-Stokes. De manière générale, la simulation s'effectue en trois étapes :

1. Pre-processing qui consiste en la génération de la géométrie du réacteur et maillage en utilisant Desing Modeller et Ansys Meshing.
2. Processing qui consiste en un calcul numérique de la solution basé sur la méthode de discrétisation par volumes finis en utilisant Ansys Fluent.
3. Post-processing qui consiste en un traitement des résultats par CFD-Post.

Lors de la simulation d'un réacteur photo-catalytique, la première action porte sur la création du domaine de calcul et sur la génération du maillage associé. Cette étape est la plus importante car la qualité des résultats obtenus en dépend directement. Par conséquent, il est fortement recommandé de s'assurer de la qualité de ce maillage qui doit être minimal et d'étudier l'influence du nombre de mailles sur les résultats de la simulation (Boyjoo et al., 2013; Casado et al., 2017b). Une fois le maillage effectué, la stratégie numérique de résolution est alors établie. Cette dernière consiste à simuler dans un premier temps, l'hydrodynamique et la distribution du rayonnement solaire incident, au sein du réacteur et ce, en calculant les bilans de quantité de mouvement, de masse et d'énergie radiante en régime stationnaire.

Dans un deuxième temps, la cinétique chimique est intégrée et la réaction photo-catalytique est résolue en régime transitoire. A ce stade sont également définis les modèles physiques, le schéma numérique de résolution, les hypothèses, les conditions initiales et aux limites qui s'adaptent au mieux au réacteur étudié. La résolution des équations de la mécanique des fluides, dans le domaine de calcul considéré, est contrôlée par le suivi des critères de convergence. Une fois ces critères atteints, le calcul s'arrête. Les résultats numériques ainsi obtenus sont visualisés, analysés et comparés aux résultats expérimentaux afin d'évaluer la validité du modèle proposé (Cassano and Alfano, 2000; Huang et al., 2011; Turolla et al., 2016).

### 1.4 Pré-processing : Création du domaine de calcul, maillage et étude de l'indépendance en maillage

Le domaine de calcul considéré couvre le réacteur tubulaire qui représente la zone d'écoulement et son support métallique ayant une forme parallélépipédique rectangle (figure 1.2). Les dimensions du domaine sont celles de la géométrie expérimentale illustrée par la figure 1.2.

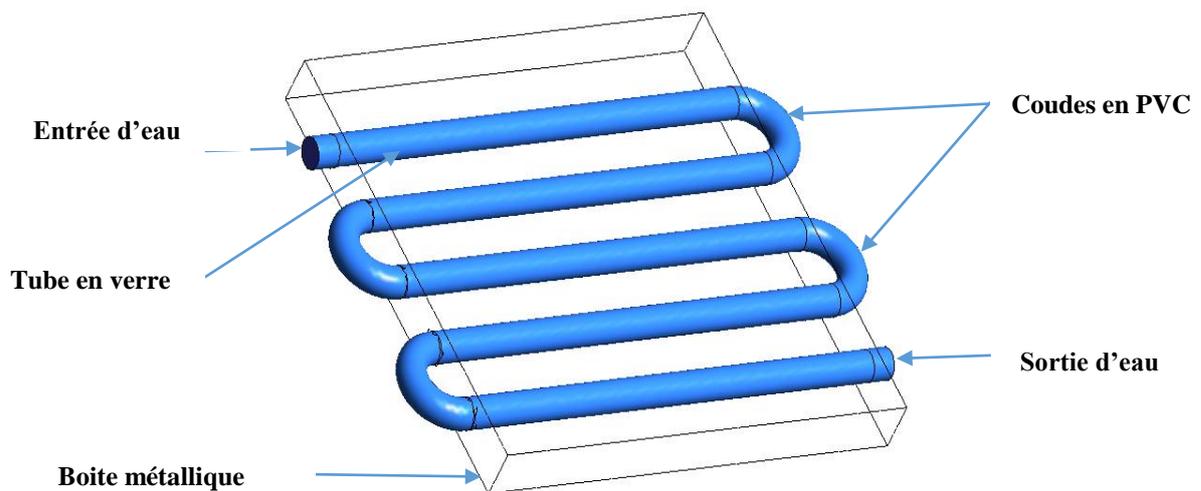


Figure 1. 2 : Domaine de calcul.

Dans une simulation CFD, la solution doit être indépendante de la densité du maillage, et ce pour s'assurer de la fidélité des résultats que donne le solveur après la convergence. Ainsi, avant de lancer tout calcul, il est nécessaire de réaliser un test de convergence du maillage et ce en reportant l'évolution d'une grandeur physique (champ de vitesse, pression, température,...) en fonction de la densité du maillage par raffinages successifs.

Le premier maillage utilisé dans cette étude est constitué de 1242256 cellules tétraédriques. Le volume minimal de chaque cellule est de  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$  tandis que le volume maximal est de  $8,83 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ . Le second et le troisième maillage sont générés à partir du premier par raffinement et sont constitués respectivement de 1786729 et de 3932678 cellules. Les caractéristiques des trois grilles de maillage sont regroupées dans le tableau 1.1.

Tableau 1. 1: Caractéristiques des maillages testés.

Maillage	Nombre de cellules	Nombre de nœuds	Volume minimal de chaque cellule (m <sup>3</sup> )	Volume maximal de chaque cellule (m <sup>3</sup> )
1	1242256	233860	1,20 *10 <sup>-8</sup>	8,83*10 <sup>-7</sup>
2	1786729	331835	1,16*10 <sup>-9</sup>	1,59*10 <sup>-7</sup>
3	3932678	713082	8,83*10 <sup>-10</sup>	8,02*10 <sup>-8</sup>

### 1.5 Processing : Choix des modèles physiques, conditions initiales, conditions aux limites et schéma de résolution

La modélisation adéquate d'un procédé photo-catalytique hétérogène est assez délicate. Les phénomènes mis en jeu dans un réacteur photo-catalytique sont en effet de nature complexe et font intervenir des couplages de divers modes de transfert de masse, de quantité de mouvement et d'énergie. Ainsi, des phénomènes de turbulences et de transfert radiatif sont superposés à la réaction photo-catalytique elle-même et le développement d'un modèle global de simulation nécessite le couplage de modèles prenant en compte ces trois phénomènes que sont : l'hydrodynamique, le rayonnement et la cinétique chimique.

#### 1.5.1 Le modèle hydrodynamique

Pour simuler l'hydrodynamique du réacteur tubulaire, les propriétés physiques de l'eau sont utilisées et sont considérées constantes. L'eau est supposée newtonienne, incompressible et isotherme.

La spécification des conditions aux limites est une partie critique dans une simulation CFD. Un mauvais choix des conditions aux frontières peut entraîner de mauvais résultats alors que les modèles mathématiques sélectionnés sont corrects. Dans le présent travail, les conditions aux limites pour étudier l'écoulement du fluide sont simples. Une condition limite portant sur la vitesse d'entrée est spécifiée pour l'arrivée de l'eau de sorte à obtenir le débit souhaité. Une condition de sortie "pression atmosphérique" est appliquée pour simuler la sortie du liquide. L'écoulement est modélisé par le modèle de turbulence  $k - \varepsilon$ . Ce modèle est l'un des plus utilisés en ingénierie en raison de sa robustesse, de sa rapidité à converger et de ses résultats fiables. Les parois du réacteur tubulaire sont supposées statiques et sans rugosité. Les zones près des parois solides sont traitées par la loi de paroi "Standard wall function".

#### 1.5.2 Le modèle de rayonnement

L'activation des particules de dioxyde de titane repose sur le processus d'interaction lumière-particule. En effet, lorsque la lumière traverse un volume contenant des particules de photo-catalyseur, elle peut être partiellement absorbée ou diffusée. Une des manières de modéliser ces interactions est de trouver une solution approchée de l'équation de transfert radiatif (ETR). Il est alors nécessaire, lors de la

modélisation d'un réacteur photo-catalytique, de tenir compte, en plus des équations de transfert de masse, de quantité de mouvement et d'énergie, de l'équation de transfert radiatif (ETR).

L'équation de transfert radiatif ou équation de densité d'énergie décrit le phénomène de propagation de la lumière dans un milieu caractérisé par ses paramètres macroscopiques à savoir : le coefficient d'absorption, le coefficient de diffusion et la fonction de phase qui définit la distribution du rayonnement diffusé. La résolution de cette dernière équation par les méthodes numériques ou stochastiques permet d'obtenir le champ de radiance (ou de luminance) en chaque point du milieu. La méthode des ordonnées discrètes (MOD) est une méthode de résolution numérique disponible dans la bibliothèque de Fluent. Elle est adoptée dans ce travail car elle présente l'avantage d'être valable quelque soit l'épaisseur optique du milieu étudié et d'être applicable dans les milieux semi-transparents. Elle permet également d'inclure les effets de dispersion, d'absorption et de diffusion de la luminance pour toutes les longueurs d'onde.

### a. Schéma de résolution de l'ETR

La nature intégral-différentielle et la dépendance de la luminance vis-à-vis des coordonnées spatiales et angulaires font de l'ETR une équation complexe dont la résolution nécessite une discrétisation spatiale et angulaire du domaine. Lorsque la méthode des ordonnées discrètes est utilisée, la discrétisation spatiale est prise directement de la grille de maillage. Cependant, la discrétisation angulaire est obtenue en subdivisant l'enveloppe sphérique entourant chaque nœud du maillage en  $N_\theta \times N_\phi$  angles solides élémentaires. Chaque angle solide est associé à un vecteur de direction. Ces angles de contrôle spécifient les directions pour lesquelles l'ETR est résolue. Il est à noter que les angles  $\theta$  et  $\phi$  sont respectivement les angles polaires et azimutaux. Ces deux paramètres de discrétisation angulaire ont une influence cruciale sur les résultats de la simulation du champ de luminance en termes de précision et de temps de calcul. Par conséquent, ils doivent être choisis judicieusement. Dans le cas étudié, la discrétisation angulaire adoptée est de type 5X5 (Cela signifie que les divisions selon  $\theta$  et  $\phi$  sont au nombre de 5).

### b. Conditions aux limites

Les parois du réacteur tubulaire qui entourent la suspension aqueuse ainsi que la paroi supérieure de la boîte métallique sont considérées transparentes à la longueur d'onde requise pour la réaction photo-catalytique (la bande de rayonnement ultraviolet). Cependant, les coudes en PVC et les parois latérales et la paroi inférieure de la boîte métallique sont supposés opaques. Afin de pouvoir calculer le champ de radiance, la boîte métallique est considérée comme un domaine rempli d'air.

L'intensité du rayonnement solaire incident imposée sur les parois du réacteur est de 833 W/m<sup>2</sup>. Cette valeur correspond au rayonnement maximum mesuré le jour de la réalisation des expériences. Cependant, il est admis que seule la partie UV du spectre est responsable de l'activation du dioxyde de titane. Par conséquent, la fraction du rayonnement utile est de 5% du rayonnement solaire total.

### c. Propriétés optiques du dioxyde de titane

La résolution numérique sous Ansys Fluent de l'ETR par la méthode des ordonnées discrètes nécessite de connaître les paramètres optiques de la suspension aqueuse de TiO<sub>2</sub> à savoir le coefficient d'absorption, le coefficient de diffusion et la fonction de phase.

D'après les travaux de Manassero et al. (2013) et Romero et al. (1997), les coefficients d'absorption ( $\kappa_\lambda$ ) et de diffusion ( $\alpha_\lambda$ ) sont obtenus en multipliant les valeurs spécifiques correspondantes de ces deux coefficients (m<sup>2</sup>/g) par la concentration du catalyseur en solution ( $C_{cat}$  en g/m<sup>3</sup>) :

$$\kappa_\lambda (m^{-1}) = 0,2758 * C_{cat} \quad (1.1)$$

$$\sigma_\lambda (m^{-1}) = 3,598 * C_{cat} \quad (1.2)$$

La fonction de phase de Henyey-Greenstein est utilisée. La valeur du paramètre d'anisotropie  $g$  qui décrit le sens de la diffusion est tirée de la littérature et est égale à 0,528 (les particules solides de TiO<sub>2</sub> sont supposées de forme sphérique) (Manassero et al., 2013; Romero et al., 1997). L'expression de cette fonction est introduite dans Ansys Fluent sous la forme d'un sous-programme (Annexe I).

#### 1.5.3 Le modèle cinétique

Le calcul des cinétiques photo-catalytiques est basé sur la connaissance de la vitesse volumétrique locale d'absorption des photons (en anglais LVRPA). Cette grandeur exprime le nombre de moles de photons absorbés par unité de volume et par unité de temps (Mueses et al., 2013; Romero et al., 1997). La procédure à suivre pour obtenir la LVRPA ( $e^\alpha$ ) (équation 1.3) consiste dans un premier temps à calculer le champ de radiance et ce grâce à la résolution de l'ETR en prenant en considération les paramètres optiques du milieu réactionnel ( $\kappa_\lambda, \alpha_\lambda$  et  $\Phi(\theta)$ ), puis à multiplier la radiance ( $E$ ) par le coefficient d'extinction ( $\alpha_\lambda$ ) de la particule absorbante (Aillet, 2014; Cassano and Alfano, 2000; Marena et al., 2017; Mueses et al., 2013):

$$e^\alpha = \alpha_\lambda \cdot E \quad (1.3)$$

L'expression de  $\alpha_\lambda$  est donnée par l'équation 1.4.

$$\alpha_\lambda = \kappa_\lambda + \sigma_\lambda \quad (1.4)$$

Pour la dégradation des polluants organiques par les procédés photo-catalytiques, un modèle cinétique global (équation 1.5) a été proposé par Mueses et al. (2013). Ce modèle, résultant du couplage de la loi de vitesse de Langmuir-Hinshelwood et de la vitesse d'absorption des photons (LVRPA,  $e^\alpha$ ), est supposé fonction : de la vitesse d'absorption de photons ( $e^\alpha$ ), de la constante de vitesse de la réaction ( $K_{cin}$ ), de la fonction d'adsorption ( $\theta_i^{L-H}$ ) et des paramètres relatifs au catalyseur à savoir la constante caractéristique ( $k_p$ ) et le rendement quantique  $\psi$ .

$$r = -2 * K_{cin} * \sqrt{1 + \frac{k_p}{K_{cin}} * \psi * e^a * \theta_i^{L-H}} \quad (1.5)$$

Avec

$K_{cin}$  : La constante cinétique de dégradation du polluant (mol/m<sup>3</sup>.s),

$k_p$  : La constante caractéristique du catalyseur (m),

$\psi$  : Le rendement quantique primaire effectif du catalyseur (mol/W.s),

$e^a$  : La vitesse volumétrique d'absorption de photons (W/m<sup>3</sup>),

$\theta_i^{L-H}$  : La fonction de Langmuir – Hinshewood (Paramètre adimensionnel).

La constante caractéristique du catalyseur ( $k_p$ ) est donnée par l'équation 1.6.

$$k_p = \frac{1}{S_{cat} * C_{cat}} \quad (1.6)$$

Avec

$S_{cat}$  : La surface spécifique du catalyseur (m<sup>2</sup>/g),

$C_{cat}$  : La concentration du catalyseur (g/m<sup>3</sup>).

L'équation 1.7 donne l'expression de  $\theta_i^{L-H}$ .

$$\theta_i^{L-H} = \frac{K_{ads}^{L-H} * C_i}{1 + K_{ads}^{L-H} * C_i} \quad (1.7)$$

Avec

$K_{ads}^{L-H}$  : La constante d'équilibre d'adsorption du polluant par le catalyseur (m<sup>3</sup>/mol).

#### 1.5.4 Critères de convergence

La méthode numérique de résolution des équations est un processus itératif qui cherche à équilibrer les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Partant d'une solution initiale, le solveur fait évoluer cette dernière vers une solution parfaite qui respecte au mieux ces diverses équations (Boyjoo et al., 2013). Le critère de convergence vers une solution parfaite est souvent basé sur le calcul des résidus. Les résidus sont définis comme une mesure de l'écart à une solution parfaite. En général, les résidus doivent diminuer avec le nombre d'itérations ou se stabiliser à une certaine valeur. L'augmentation de la valeur des résidus ou leurs oscillations indiquent généralement des problèmes de convergence et de stabilité de la solution. Cependant, il n'existe pas de règle universelle permettant de choisir le seuil des résidus (Boyjoo et al., 2013; Casado et al., 2017b).

Dans les simulations effectuées, les résidus sont calculés pour les variables pertinentes comme la vitesse, le rayonnement et la concentration. Le critère de convergence est assuré en imposant une erreur maximale de 10<sup>-5</sup> pour la vitesse et le rayonnement incident et de 10<sup>-4</sup> pour la concentration.

## 1.6 Post processing : Résultats et discussion

### 1.6.1 Résultats de l'étude de l'indépendance en maillage

Le domaine de calcul maillé ainsi que les conditions aux limites sont présentés sur la figure 1.3.

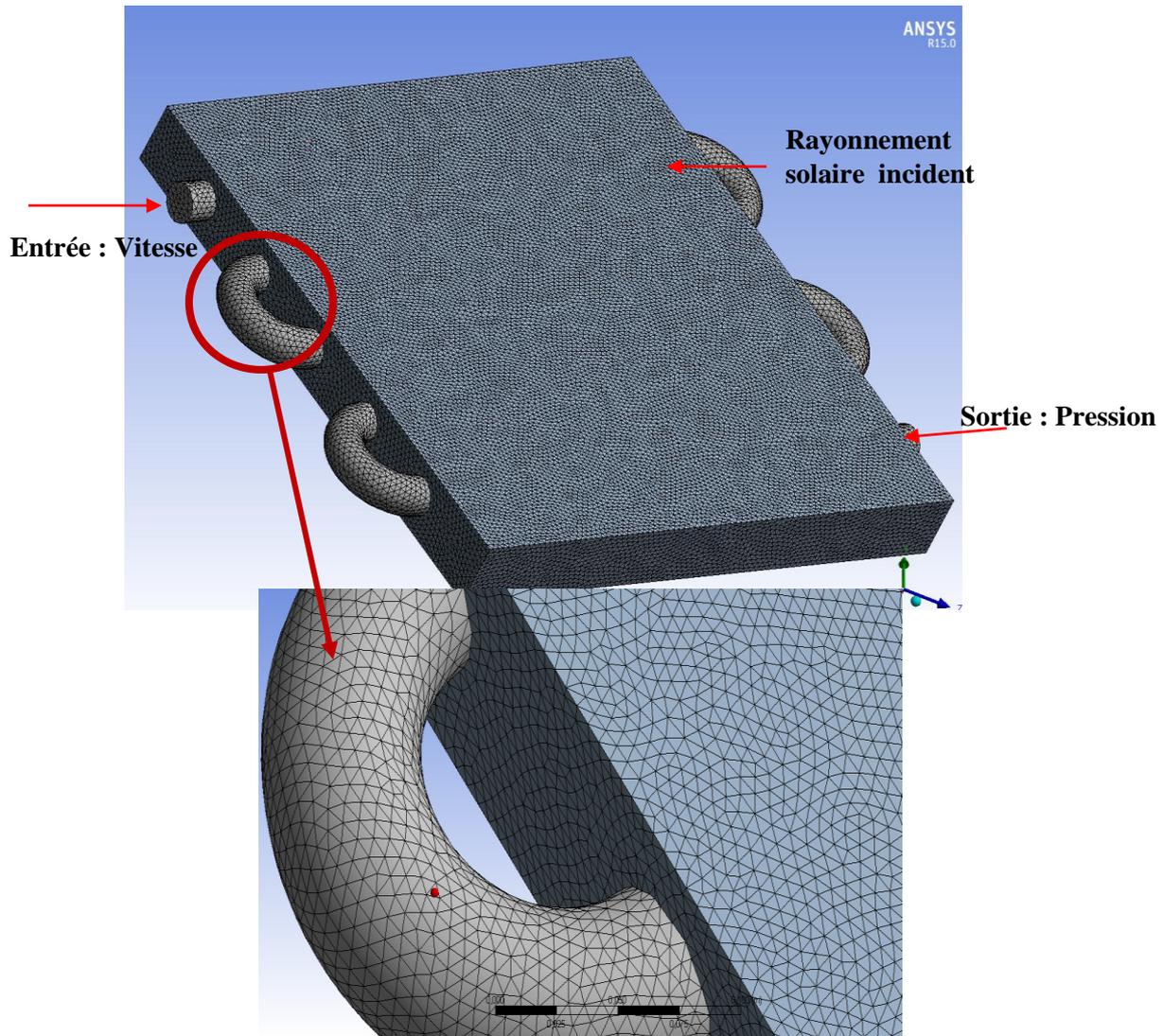


Figure 1. 3: Domaine de calcul, maillage et conditions aux limites.

Comme il a été mentionné plus haut, les trois maillages proposés sont testés sur le champ de vitesse. En se basant sur l'étude expérimentale de (Benhabiles et al., 2012b), les simulations numériques sont réalisées en régime d'écoulement intermédiaire avec un nombre de Reynolds  $Re = 5818$ . La vitesse de l'eau à l'entrée du réacteur tubulaire est uniforme et sa valeur est imposée à  $0,1 \text{ m/s}$ .

Le modèle de turbulence  $k - \varepsilon$  standard à deux équations supplémentaires est adopté comme modèle de fermeture pour le système d'équations de transport. Ce modèle proposé par Launder et Spalding (1972) est réputé présenter le meilleur compromis entre précision et complexité dans la prédiction des écoulements des fluides incompressibles à faibles vitesses dans un réacteur. Les profils de la vitesse

radiale à 0,7 m de l'entrée du tube en fonction de la densité du maillage sont présentés sur la figure 1.4. La comparaison de ces résultats ne montre aucune différence majeure entre les trois simulations et suggère que l'indépendance en maillage est atteinte. En effet, la finesse du maillage de départ n'a pas permis d'améliorer les résultats. Par conséquent, le maillage de l'ensemble du réacteur qui comporte 1242256 cellules sera conservé pour la suite des calculs, car il donne un bon compromis entre la précision des résultats et le temps de calcul.

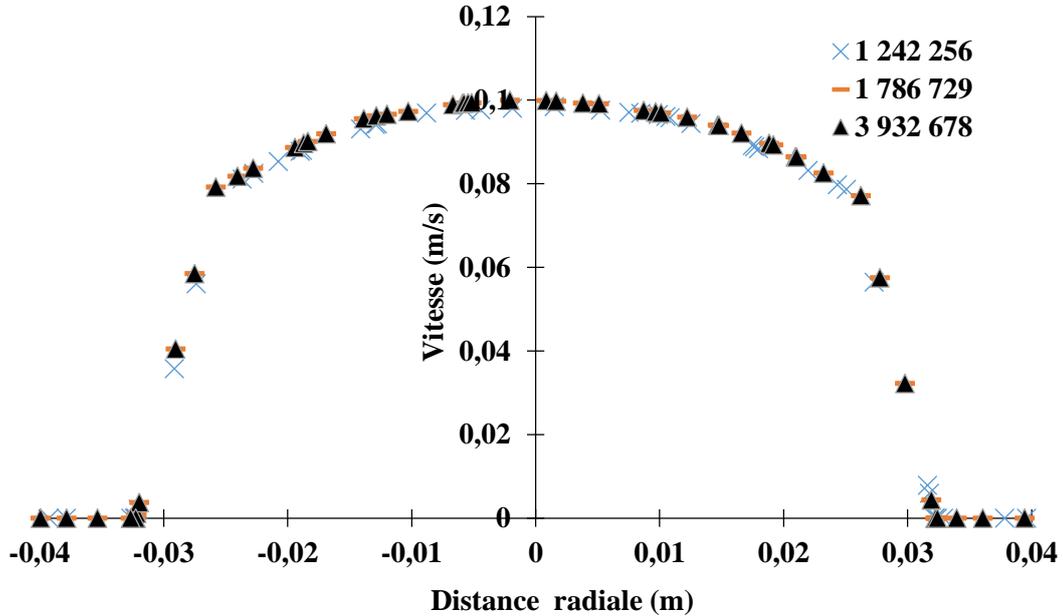


Figure 1. 4: Résultats de l'indépendance en maillage.

## 1.6.2 Résultats de l'étude hydrodynamique

### a. Résultats de la simulation numérique

Les figures 1.5 et 1.6 représentent les résultats de la simulation de l'hydrodynamique dans le réacteur tubulaire par le modèle de turbulence  $k - \varepsilon$ . Pour une vitesse d'entrée de 0,1 m/s qui correspond à un  $Re = 5818$ , le tracé des lignes de courant et de contour de vitesse obtenu montre que l'écoulement n'est pas uniforme dans les sections annulaires des tubes. L'inclinaison du réacteur d'un angle de  $36^\circ$  a influencé considérablement la vitesse d'écoulement de l'eau et a entraîné l'apparition de zone de fort gradient. Dans ces zones, notamment les coudes, la vitesse maximale atteinte est de 0,117 m/s. Le profil indique également la présence de zones mortes pour lesquelles les vitesses calculées par le modèle sont très faibles.

La longueur théorique d'établissement du régime parfaitement turbulent dans le réacteur tubulaire, désignée par  $L_e$ , peut être estimée par l'équation 1.8 (Talbot, 2009) :

$$L_e \approx 1,5 D Re^{\frac{1}{4}} \quad (1.8)$$

Avec un diamètre de 0,065 m, la longueur minimale requise pour atteindre un régime turbulent pleinement développé est de 0,85 m. Nous constatons que cette longueur est relativement importante par rapport à la longueur des tubes du réacteur qui est de 1 m. Par conséquent l'établissement du profil plat de la vitesse, caractéristique d'une turbulence pleinement développée, est lent aux conditions opératoires choisies. Ce résultat théorique confirme les simulations présentées par la figure 1.4 qui montrent, qu'à une distance de 0,7 m de l'entrée du réacteur, le profil de la vitesse radiale obtenu est très approché par un profil plat. Cela indique probablement le début d'apparition du régime turbulent pleinement développé.

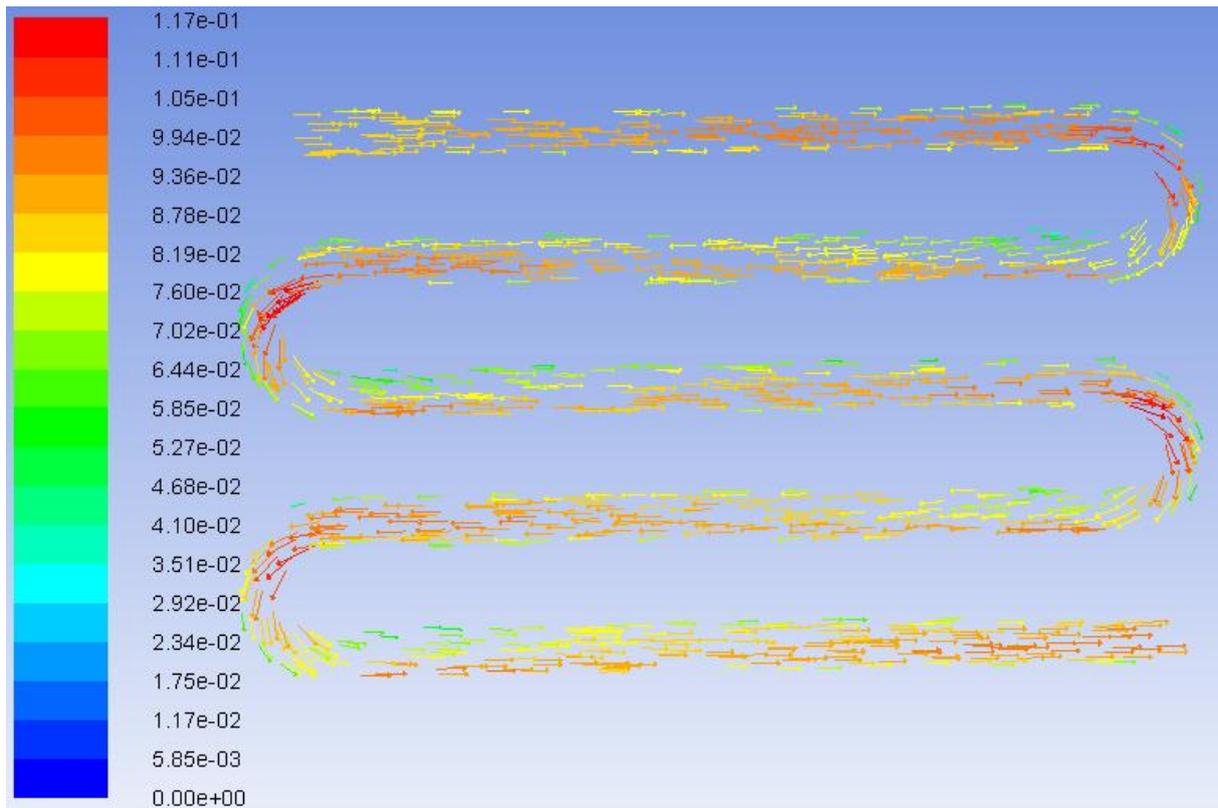


Figure 1. 5: Champ de vitesse représenté par des lignes de courant.

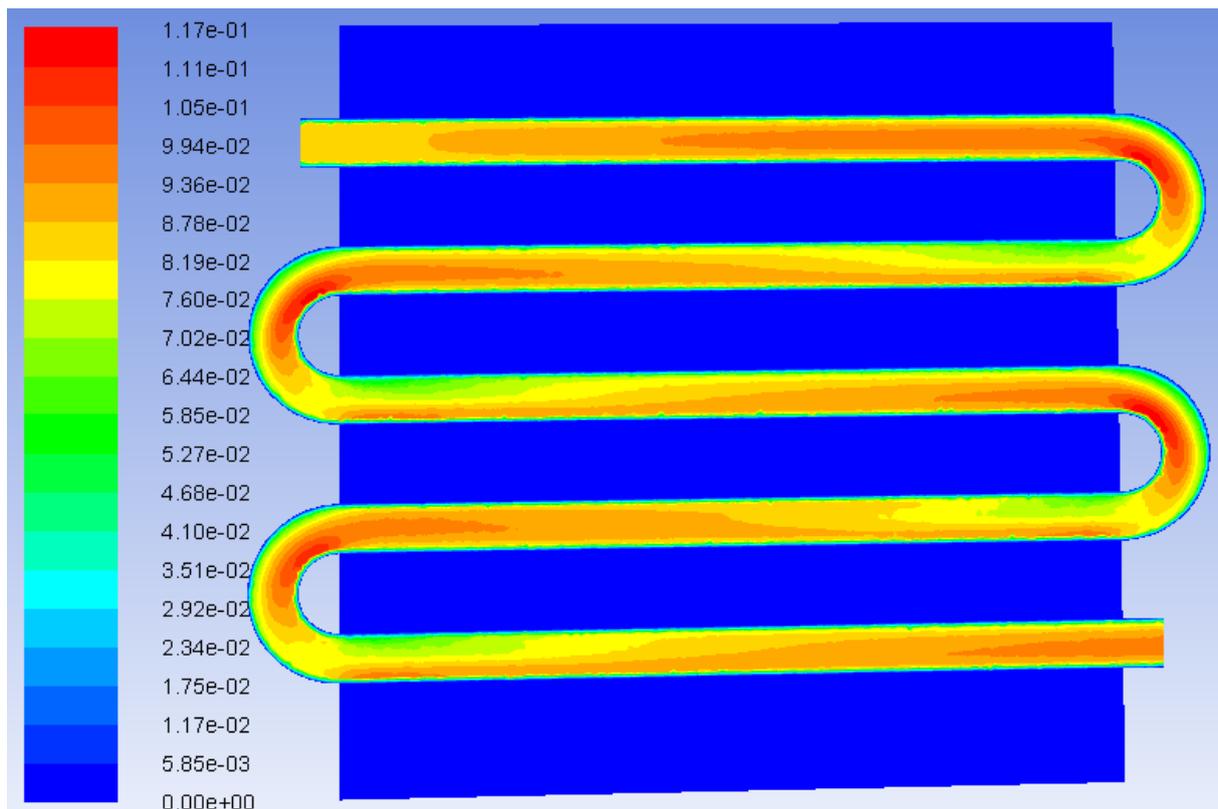


Figure 1. 6: Contour de vitesse dans le réacteur tubulaire.

### b. Validation du modèle hydrodynamique

Le modèle numérique de turbulence  $\kappa - \varepsilon$  a permis de décrire le comportement hydrodynamique du réacteur tubulaire. Dans la présente section, nous proposons de valider ce modèle numérique par une approche expérimentale et une approche théorique, basées sur la détermination de la distribution des temps de séjour (DTS) des molécules circulant dans le réacteur. Les DTS expérimentale et théorique ainsi obtenues seront ensuite comparées à la DTS simulée avec le code de calcul Fluent.

#### - Validation expérimentale

La validation expérimentale des modèles hydrodynamiques obtenus avec les interfaces de simulation requiert souvent des techniques de mesures poussées qui nécessitent des compétences spécifiques pour être mises en œuvre telles que la technique de mesure du champ de vitesse par Vélocimétrie Doppler Acoustique ou par Vélocimétrie Doppler Laser. La méthode expérimentale de détermination de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) est une méthode relativement peu coûteuse et bien documentée. C'est une approche statistique qui consiste à injecter une certaine quantité d'un traceur à l'entrée du réacteur et à suivre, en fonction du temps, les variations de sa concentration en sortie (Janex et al., 1998). Seule l'injection de type "impulsion" est envisageable dans notre travail. Elle consiste à injecter en une seule fois et dans un temps très court la quantité de traceur recommandée. Les molécules du traceur doivent avoir un comportement hydrodynamique semblable à celui du fluide et ne doivent en aucun cas

subir d'interaction avec le milieu.

Si les hypothèses suivantes sont supposées vérifiées (Zekri, 2012):

- Le fluide est incompressible ,
- Le débit de fluide traversant le réacteur est constant,
- Le réacteur étudié possède une seule entrée et une seule sortie à l'exclusion de toute fuite.

Alors, la fraction du débit qui sort entre le temps  $t_s$  et  $t_s+dt_s$  contient les molécules de traceur qui ont séjourné un temps  $t_s$  dans le réacteur. Par conséquent, la courbe  $C(t_s)$  qui donne la variation de la concentration du traceur au cours du temps peut être normée et exprimée par la fonction  $E(t_s)$  qui représente la distribution des temps de séjour du fluide dans le réacteur (Levenspiel, 1999; Queffeuilou, 2009):

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int C(t_s) * dt_s} \quad (1.9)$$

Nous avons ainsi:

$$\int E(t_s) dt_s = 1 \quad (1.10)$$

Nous pouvons également remplacer les variable  $t$  (temps reel) et  $t_s$  (âge en sortie) par une variable de temps réduit  $\theta$ , défini sur la base du temps de séjour moyen ( $\tau = \frac{V_R}{Q}$ ):

$$\theta = \frac{t}{\tau} \text{ et } \theta_s = \frac{t_s}{\tau}$$

Nous obtenons alors la forme réduite de la fonction des temps de séjour:

$$E(\theta_s) = \tau * E(t_s) \quad (1.11)$$

La conductimétrie, qui consiste à utiliser des électrolytes comme traceurs, est l'une des techniques expérimentales couramment employées pour mesurer la DTS. En raison de sa fiabilité, cette technique a été retenue par Benhabiles et al. (2012b) pour déterminer la distribution des temps de séjour dans le réacteur tubulaire. Le suivi de l'évolution temporelle de la concentration en KCl (électrolyte choisi comme traceur), à la sortie du réacteur, pour un débit d'entrée de 17 L/min (vitesse de 0.1 m/s et un Re= 5818), leur a permis de tracer la courbe 1.7 (Benhabiles et al., 2012b).

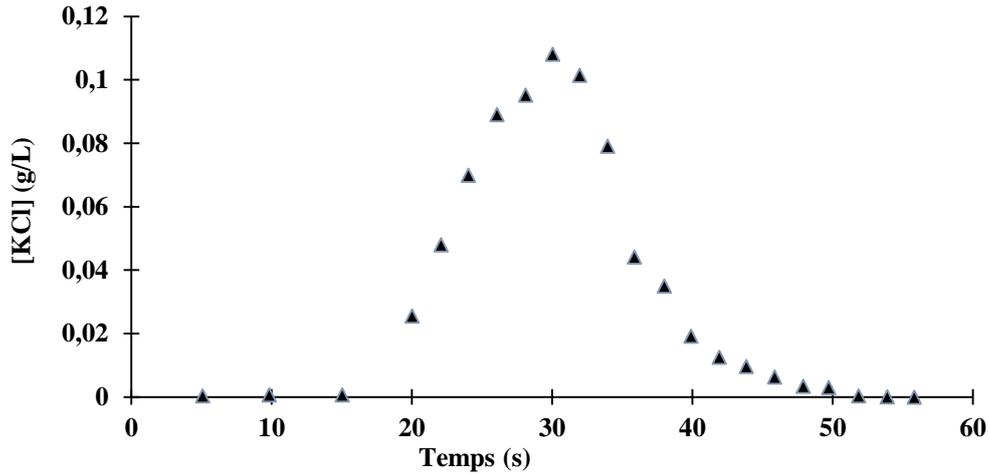


Figure 1. 7:Evolution temporelle de la concentration en KCl à la sortie du réacteur tubulaire en fonction du temps.

Les données de cet essai expérimental ont été exploitées pour le calcul de la fonction réduite de distribution des temps de séjour  $E(\theta_s)$  (figure 1.8).

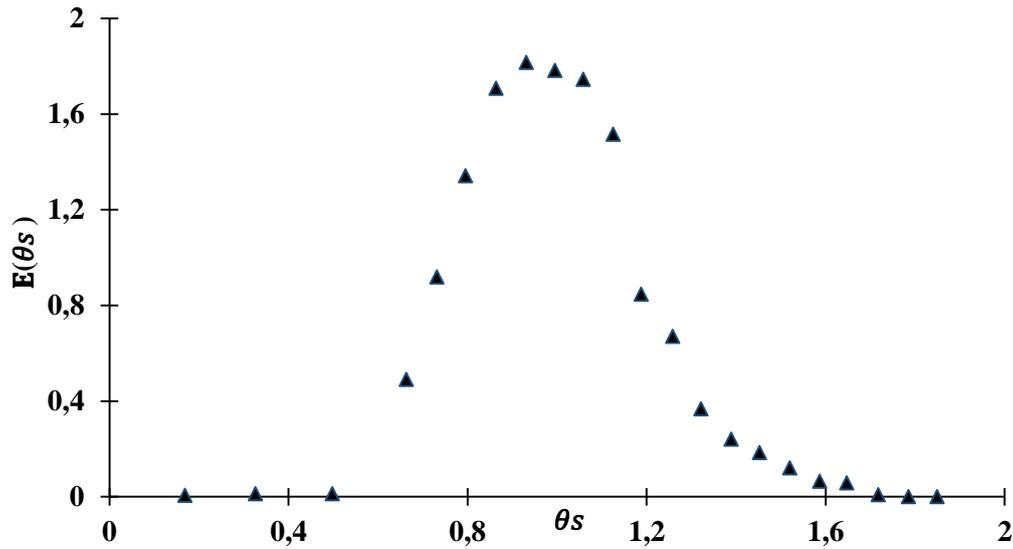


Figure 1. 8:Fonction réduite de distribution des temps de séjour.

La courbe expérimentale de la figure 1.8 a servi de référence pour le calcul de l'erreur commise (équation 1.12) dans la prédiction des DTS théorique et numérique.

$$E_r = \frac{1}{N} \sum_1^N (E(\theta_s) - E(\theta_s)')^2 \quad (1.12)$$

Avec

$E(\theta_s)$  : La DTS expérimentale,

$E(\theta_s)'$  : La DTS théorique ou numérique,

$N$  : Le nombre d'échantillons (ou de points expérimentaux).

- Validation théorique

La plupart des réacteurs peuvent être décomposés en assemblage (en série et/ou en parallèle) de réacteurs idéaux. Ces réacteurs idéaux sont de deux types: réacteur piston (RP) et réacteur parfaitement agité (RPA). Le RPA représente un réacteur dans lequel toutes les grandeurs sont homogènes alors que le RP représente un réacteur dans lequel il n'y a aucun mélange. Les DTS de ces deux réacteurs idéaux se présentent à l'aide d'un modèle à un paramètre qui est le temps de passage "τ" (Le Moullec, 2008; Zekri, 2012). En effet, dans un RP, chaque tranche de fluide se déplace à une vitesse uniforme et dans un plan perpendiculaire à l'écoulement. Ce type de réacteur se comporte comme un retard pur : toutes les molécules ont le même temps de séjour qui est le temps de passage τ (équation 1.13) (Levenspiel, 1999; Zekri, 2012) d'où:

$$\bar{t}_s = \tau = \frac{V_R}{Q} \quad (1.13)$$

Avec

$V_R$  : Le volume du réacteur (m<sup>3</sup>),

$Q$  : Le débit volumique traversant (m<sup>3</sup>/s).

Par conséquent, en réponse à une injection de type échelon, la DTS est un échelon décalé dans le temps du signal d'entrée, le décalage étant le temps de passage du fluide (équation 1.14).

$$E(t_s) = \delta(t_s - \tau) \quad (1.14)$$

La DTS est schématisée, sur la figure 1.9, par un pic très étroit situé au temps "τ".

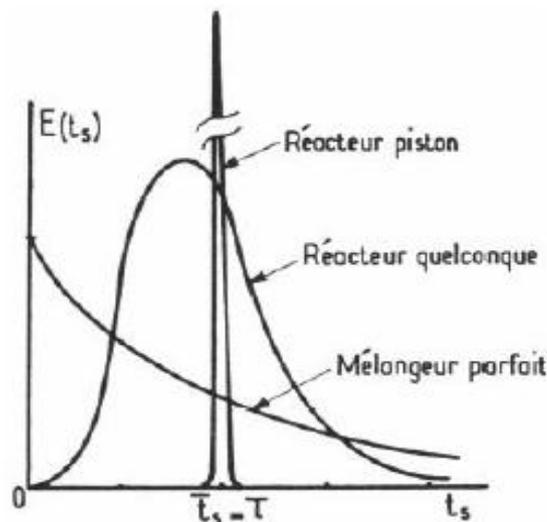


Figure 1. 9: DTS pour différents types de réacteurs (Bouchard, 2011).

Cependant, le RPA se caractérise par un mélange réactionnel parfaitement uniforme dans tout le volume qui lui est offert. En réponse à une injection échelon, la DTS s'exprime sous la forme de l'équation 1.15 (Bouchard, 2011; Levenspiel, 1999):

$$E(t_s) = \frac{1}{\tau} * \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right) \quad (1.15)$$

De nombreux réacteurs courants se situent entre ces deux réacteurs idéaux (mélange parfait ou absence de mélange). Il existe deux modèles qui rendent compte de cette non-idéalité, chacun dérivant d'un des réacteurs idéaux de base : le modèle de réacteur piston à dispersion axiale et le modèle de cascade de réacteurs parfaitement agités (Levenspiel, 1999).

Le modèle piston à dispersion axiale est fondé sur l'équation de transport des espèces par convection et par dispersion. Il stipule qu'une espèce présente en solution dans un écoulement est transportée par deux phénomènes : le phénomène de convection et le phénomène de dispersion axiale. Ce dernier englobe tous les phénomènes de transport autres que la convection comme par exemple la diffusion moléculaire et/ ou la diffusion turbulente qui résulte de la non uniformité du profil de vitesse sur une section du réacteur (Le Moullec, 2008). La caractérisation de la DTS se ramène alors à quantifier le coefficient de dispersion axiale  $D_{ax}$ . Plus  $D_{ax}$  est grand, plus le fonctionnement du réacteur s'écarte de l'écoulement piston. Afin de juger du caractère piston du réacteur, nous avons utilisé également le nombre de Péclet, qui représente le rapport entre le temps caractéristique de transport par convection et le temps caractéristique de transport par dispersion axiale. Ce nombre adimensionnel s'écrit selon l'équation 1.16.

$$Pe = \frac{uL}{D_{ax}} \quad (1.16)$$

avec

$L$  : La longueur du réacteur (m),

$u$  : La vitesse moyenne du fluide dans le réacteur (m/s).

Ainsi la solution de l'équation de transport permet d'établir le lien entre le nombre de Péclet et l'expression de la DTS. Elle est donnée par la relation 1.17 (Bouchard, 2011; Vincent et al., 2011).

$$E(\theta) = \frac{1}{2} * \left(\frac{Pe}{\pi\theta}\right)^{0,5} \exp\left(-\frac{Pe(1-\theta)^2}{4\theta}\right) \quad (1.17)$$

Il est possible également, de modéliser le comportement d'un réacteur réel par une cascade de  $j$  réacteurs parfaitement agités en série de même volume. Dans ce cas, la DTS s'exprime par l'équation 1.18 (Queffoulou, 2009; Vincent et al., 2011).

$$E(t_s) = \left(\frac{j}{\tau}\right)^j \left(\frac{t_s^{j-1} \exp\left(-j * t_s/\tau\right)}{(j-1)!}\right) \quad (1.18)$$

Le cas,  $j=1$ , correspond, bien entendu, à un réacteur parfaitement agité continu unique. Lorsque  $j$  tend vers l'infini ( $>18$ ), le comportement du réacteur se rapproche de l'écoulement piston (Levenspiel, 1999; Vincent et al., 2009).

Pour le réacteur tubulaire, objet de notre étude, la distribution des temps de séjour est voisine d'une

courbe gaussienne symétrique et le modèle piston avec dispersion axiale s'avère-le plus adapté pour modéliser son fonctionnement. Selon Bouchard (2011) et Levenspiel (1999), le modèle à dispersion axiale et le modèle de cascade de réacteurs parfaitement agités sont équivalents et fournissent les mêmes résultats. Ainsi, le nombre de RPA qui simule la DTS expérimentale du réacteur tubulaire est 20 l'écart par rapport à la courbe expérimentale est de 4,8 %. Il est à noter que le calcul du nombre optimal de réacteurs en cascade parfaitement agités  $j$  a été effectué avec l'outil Solver Excel.

### - Obtention de la DTS par la mécanique des fluides numérique

La réalisation d'une DTS numérique avec la CFD est également possible. Elle est déduite de la résolution de l'équation de transport pour un scalaire passif qui représente le traceur. Cette opération peut s'effectuer en deux étapes (Le Moullec, 2008):

- La première étape consiste à calculer l'écoulement de l'eau dans le réacteur à l'aide du modèle de turbulence  $\kappa - \varepsilon$  pour un débit d'entrée de 17 L/min. Cette simulation doit être faite en régime permanent.

-La deuxième étape porte sur la modification des conditions aux limites appliquées à l'entrée du réacteur. Il s'agit de définir le traceur (KCl) comme un scalaire passif ayant les mêmes propriétés que le fluide en écoulement qui est l'eau et de suivre l'évolution temporelle de sa concentration, en régime transitoire, à la sortie du réacteur. L'évolution de la concentration en KCl, en fonction du temps dans le réacteur tubulaire, est illustrée par la figure 1.10. L'écoulement piston avec dispersion axiale observé dans le réacteur tubulaire est donc parfaitement décrit par la CFD. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Pérez et Nava (2018) et Vincent et al. (2009, 2008 et 2007).

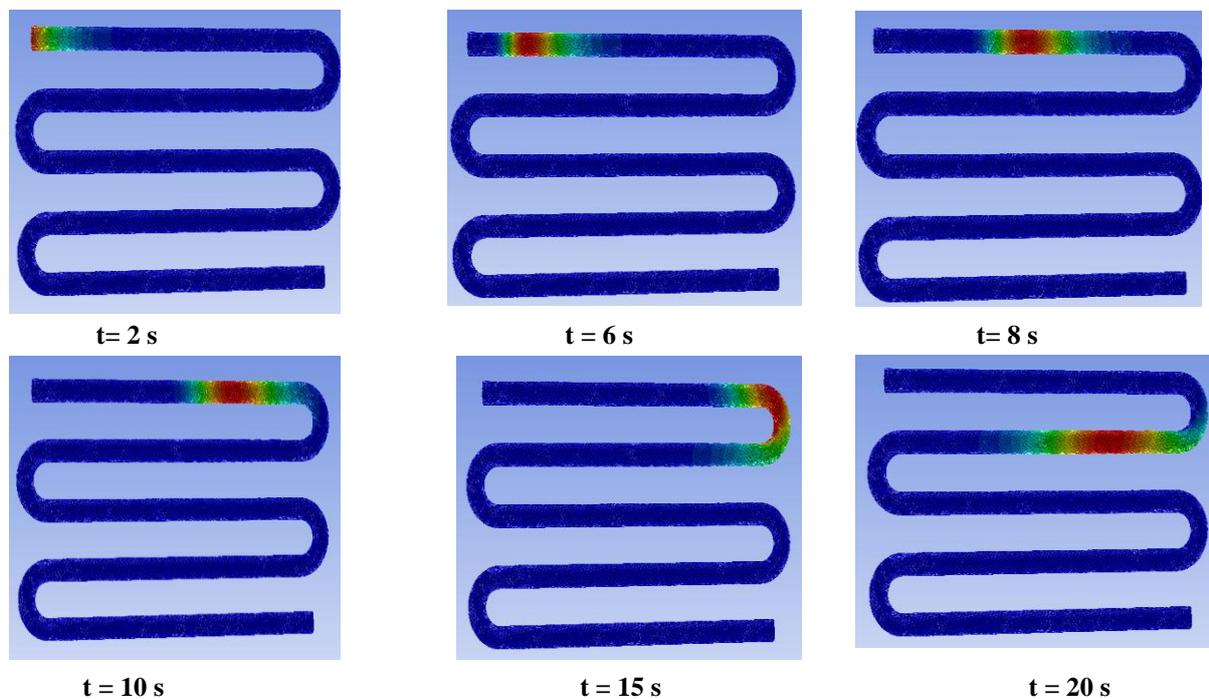


Figure 1. 10: Evolution de la concentration du traceur dans le réacteur tubulaire en fonction du temps.

Le tracé de la fonction réduite des DTS expérimentale, théorique et numérique est schématisé par la figure 1.11.

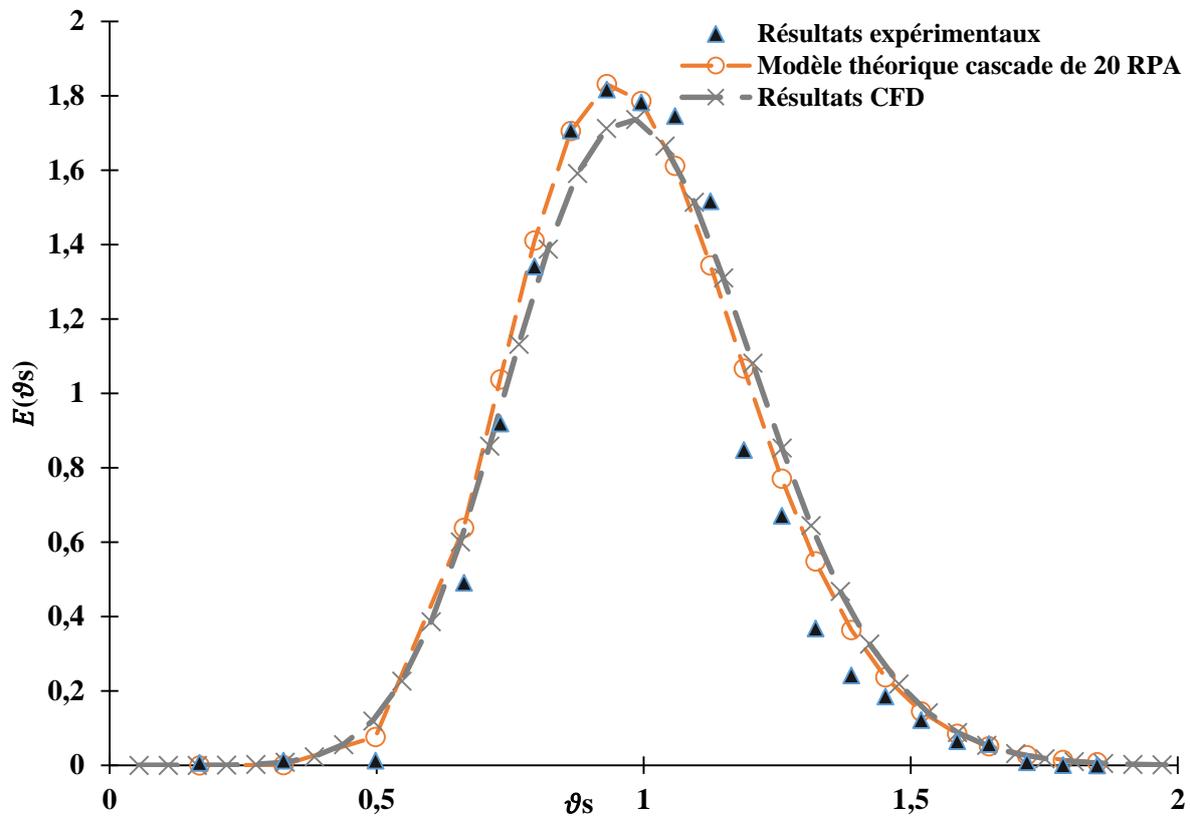


Figure 1. 11: Comparaison entre la DTS expérimentale, théorique et numérique.

Nous remarquons une excellente corrélation entre la DTS expérimentale et la DTS théorique obtenue en assimilant le réacteur tubulaire à une cascade de 20 réacteurs parfaitement agités (RPA). En effet, le temps de séjour théorique est estimé avec moins de 5% d'erreur. De même, le modèle de turbulence  $\kappa - \varepsilon$  simule correctement le comportement hydrodynamique du réacteur tubulaire. Il permet de reproduire la DTS expérimentale avec une précision de 6% (tableau 1.2).

Tableau 1. 2: Comparaison entre le temps de séjour moyen expérimental, théorique et numérique.

	Temps de séjour moyen $\bar{t}_s$ (min)	Erreur (%)
Expérimental	0,500	(Benhabiles et al., 2012b)
Théorique	0,524	4,8
Numérique (CFD)	0,460	6,4

### 1.6.3 Résultats de l'étude du transfert radiatif

Les résultats de la simulation du champ de la radiance dans le réacteur tubulaire en absence de  $\text{TiO}_2$  sont présentés par les figures 1.12 et 1.13.

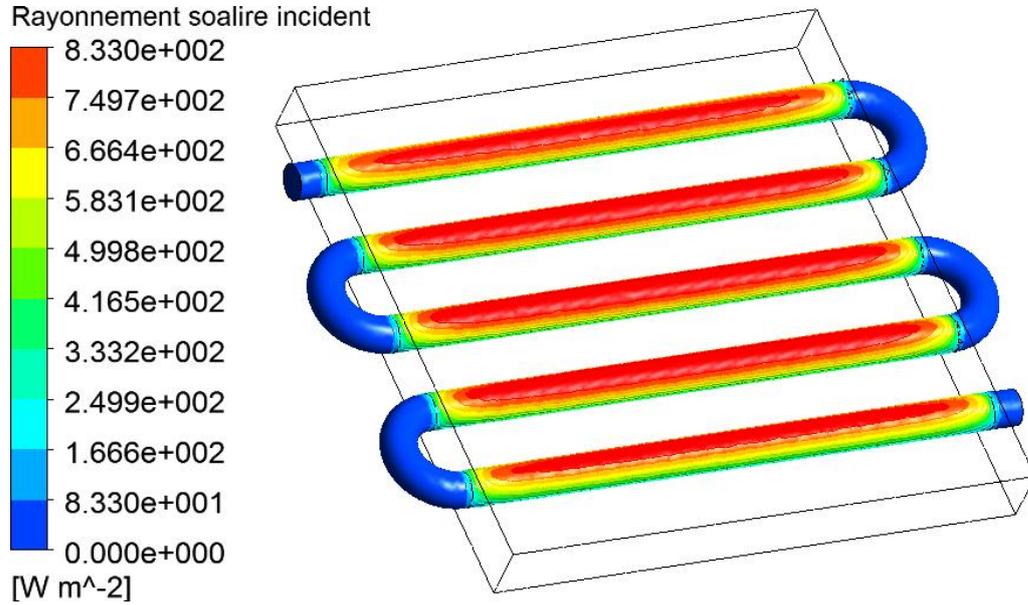


Figure 1. 12: Profil de la distribution du rayonnement solaire dans le réacteur en absence de  $\text{TiO}_2$ .

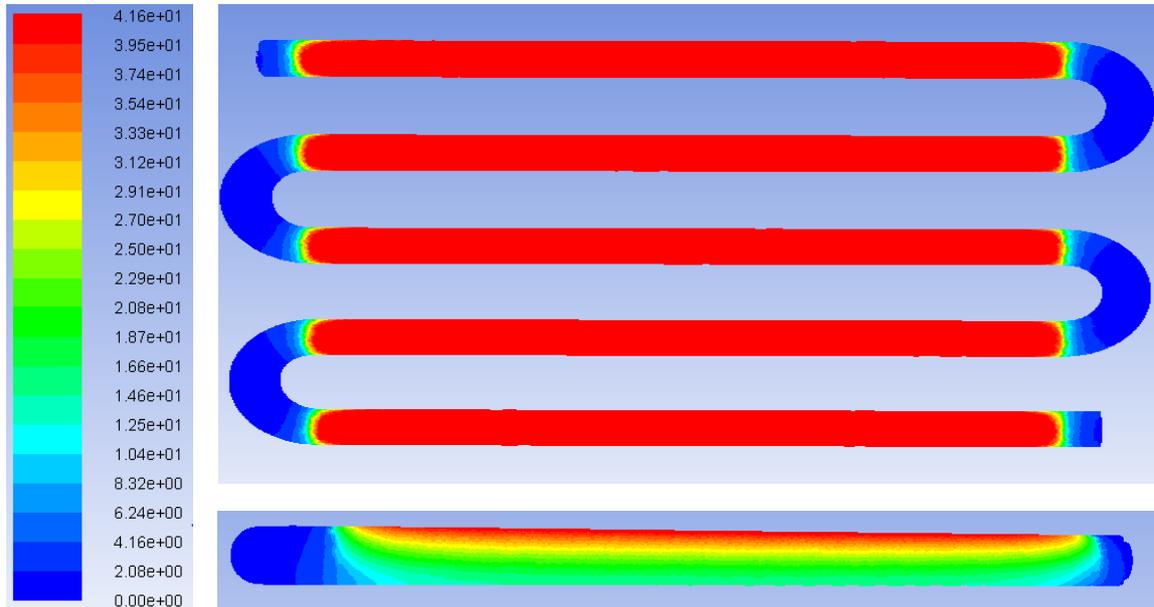


Figure 1. 13: Profil de la distribution du rayonnement UV dans le réacteur tubulaire en absence de  $\text{TiO}_2$ .

Comparativement aux suspensions aqueuses de dioxyde de titane, l'eau peut être considérée comme un milieu très faiblement absorbant ( $\sigma = 31 - 129 \text{ m}^{-1}$ ) et non diffusant ( $\kappa = 0$ ). Lorsque les tubes en Pyrex sont remplis uniquement d'eau, les résultats de la simulation indiquent que le réacteur est totalement éclairé excepté les coudes qui apparaissent opaques. L'intensité moyenne du rayonnement estimée par le modèle numérique est de  $464 \text{ W/m}^2$ . Nous remarquons que les radiations émises par la

source du rayonnement sont atténuées par le phénomène d'absorption au cours de la traversée des différents milieux (air, Pyrex, eau). Notons que le choix de parois non réfléchissantes a contribué également à l'apparition de ce gradient de rayonnement dans le réacteur. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Cox, (2007), Gang et al. (2000), Huang et al. (2011), Marena et al. (2017) et Mueses et al. (2013). La figure 1.13 montre que l'intensité maximale du rayonnement UV dans le réacteur peut atteindre  $41 \text{ W/m}^2$ .

Les profils de distribution du rayonnement UV dans le réacteur tubulaire en présence de différentes concentrations de dioxyde de titane (0,1 ; 0,25 ; 0,75 et 1,25 g/L) sont présentés en figures 1.14, 1.15, 1.16 et 1.17.

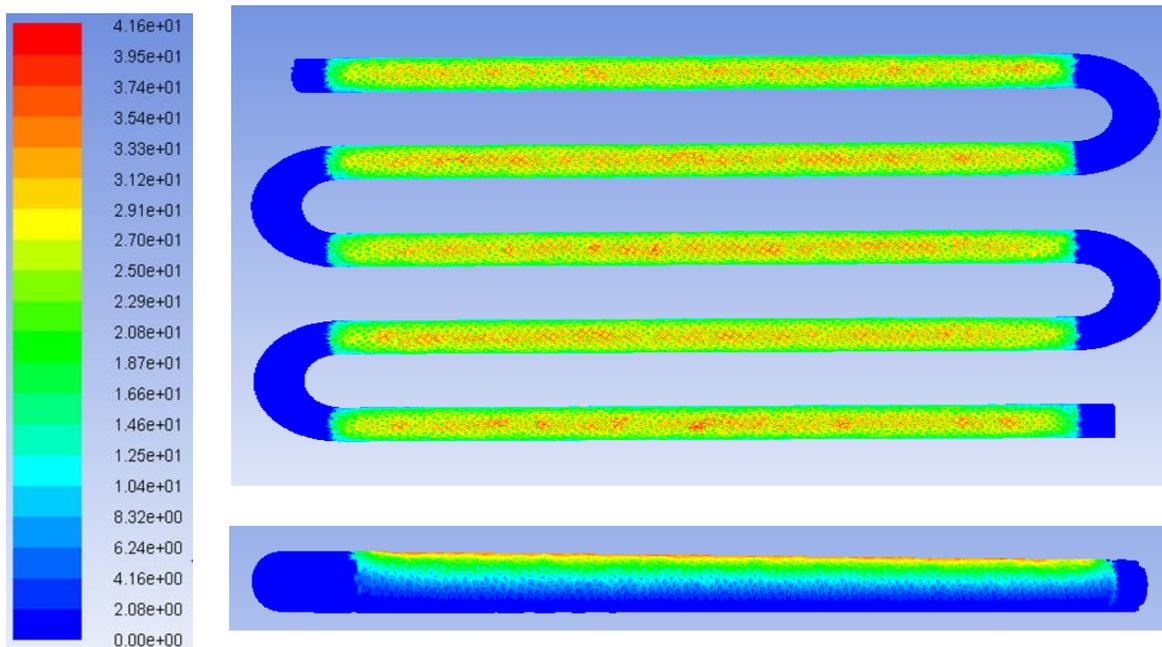


Figure 1. 14: Profil de la distribution du rayonnement UV dans le réacteur en présence de 0,1 g/L en  $\text{TiO}_2$ .

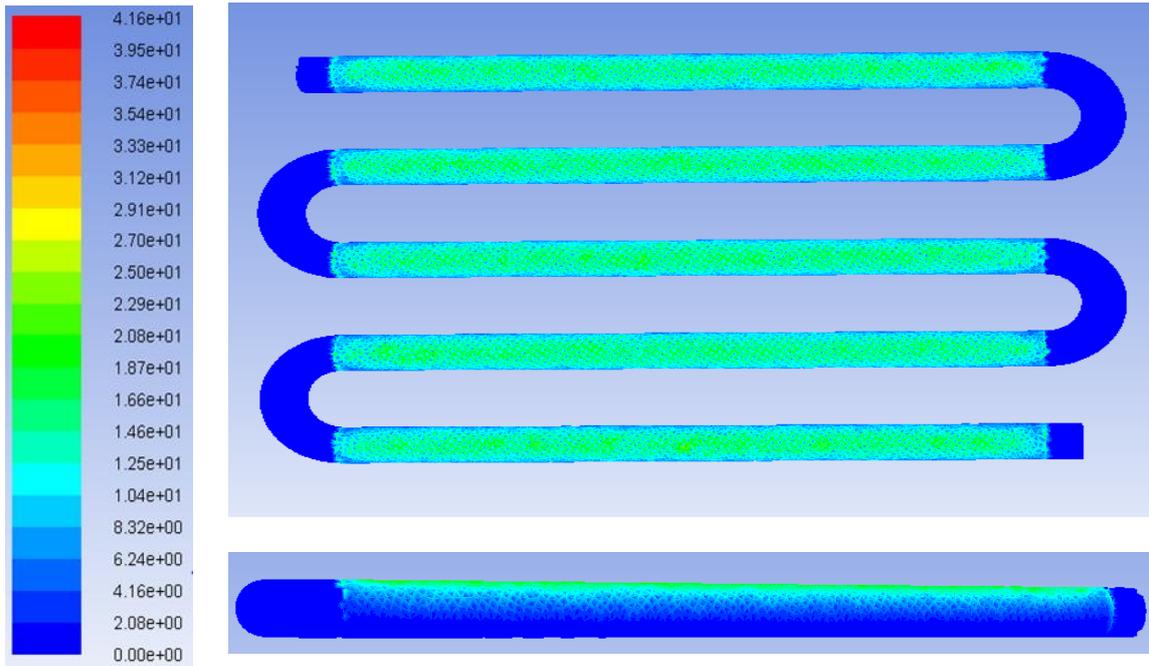


Figure 1. 15: Profil de la distribution du rayonnement UV dans le réacteur en présence de 0,25 g/L en  $\text{TiO}_2$ .

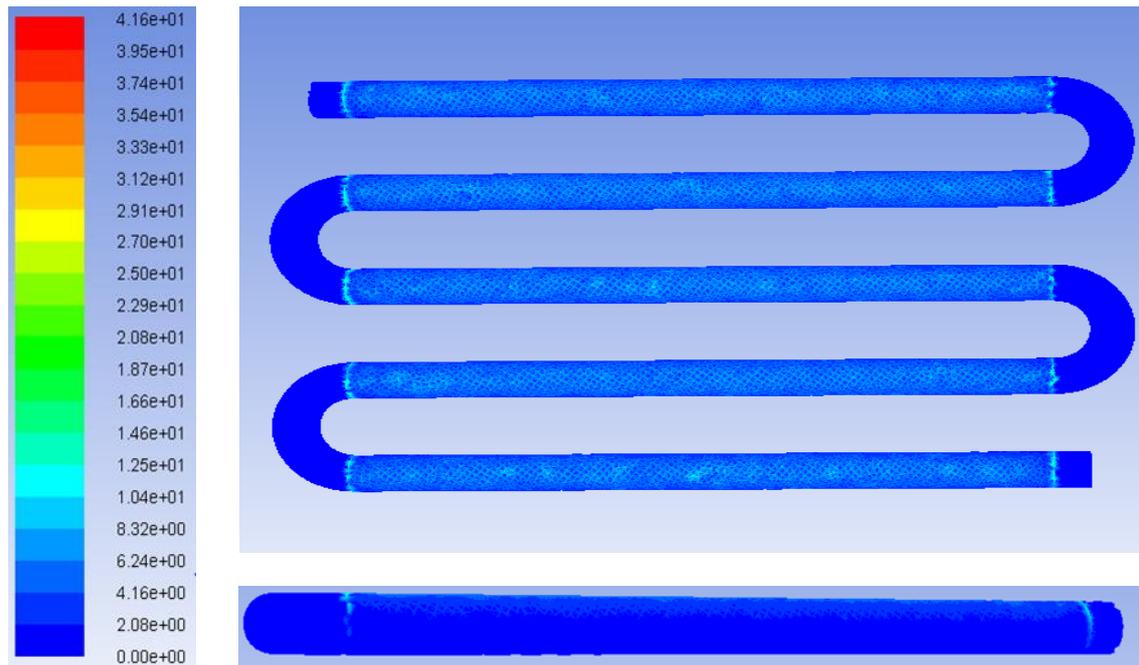
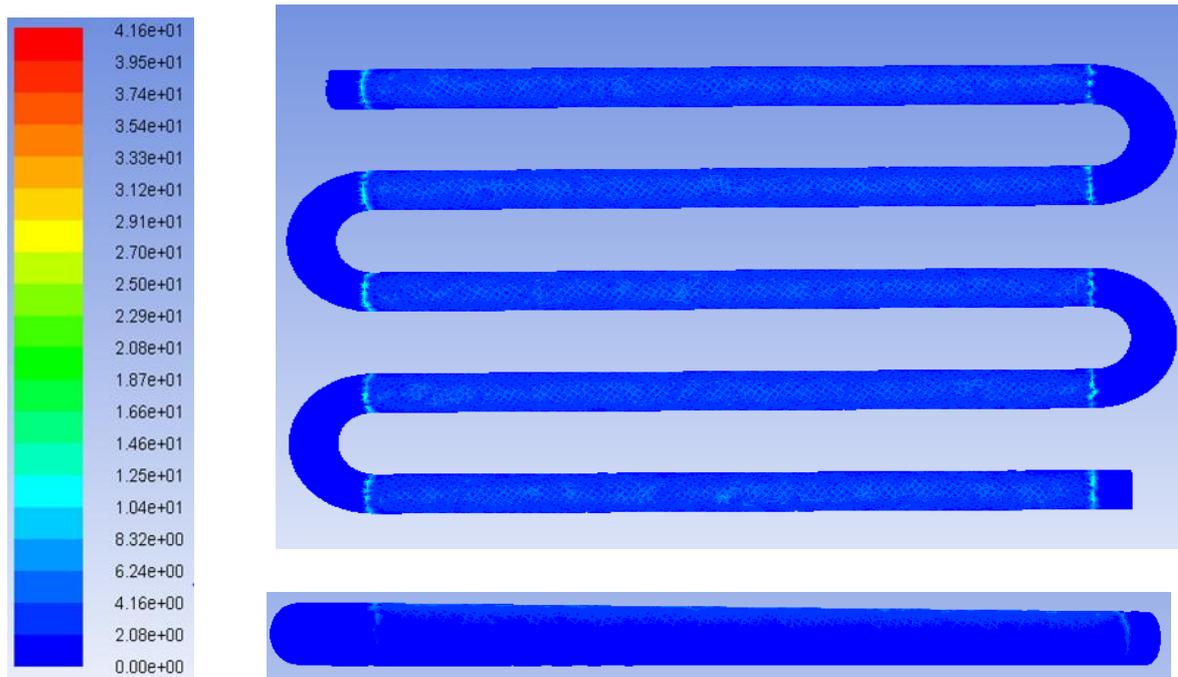


Figure 1. 16: Profil de la distribution du rayonnement UV dans le réacteur en présence de 0,75 g/L en  $\text{TiO}_2$ .



**Figure 1. 17: Profil de la distribution du rayonnement UV dans le réacteur en présence de 1,25 g/L en TiO<sub>2</sub>.**

Les profils montrent la distribution du rayonnement incident au sein du réacteur après absorption et diffusion de la lumière par les particules de TiO<sub>2</sub>. En effet, en absence de catalyseur, l'intensité moyenne du rayonnement ultraviolet incident est de 23 W/m<sup>2</sup>. Avec l'accroissement de la charge du photocatalyseur de 0,1 à 1,25 g/L, l'absorption de photons augmente et l'intensité du rayonnement incident s'atténue progressivement jusqu'à atteindre une valeur de 0,26 W/m<sup>2</sup>. Au-delà d'une concentration de 0,75 g/L en TiO<sub>2</sub>, les profils d'absorption sont les mêmes : l'absorption s'effectue dans une région étroite proche de la paroi supérieure du tube et l'intérieur du tube est complètement sombre

La variation de l'intensité du rayonnement UV en fonction de différentes concentrations en TiO<sub>2</sub> est schématisée par la figure 1.18.

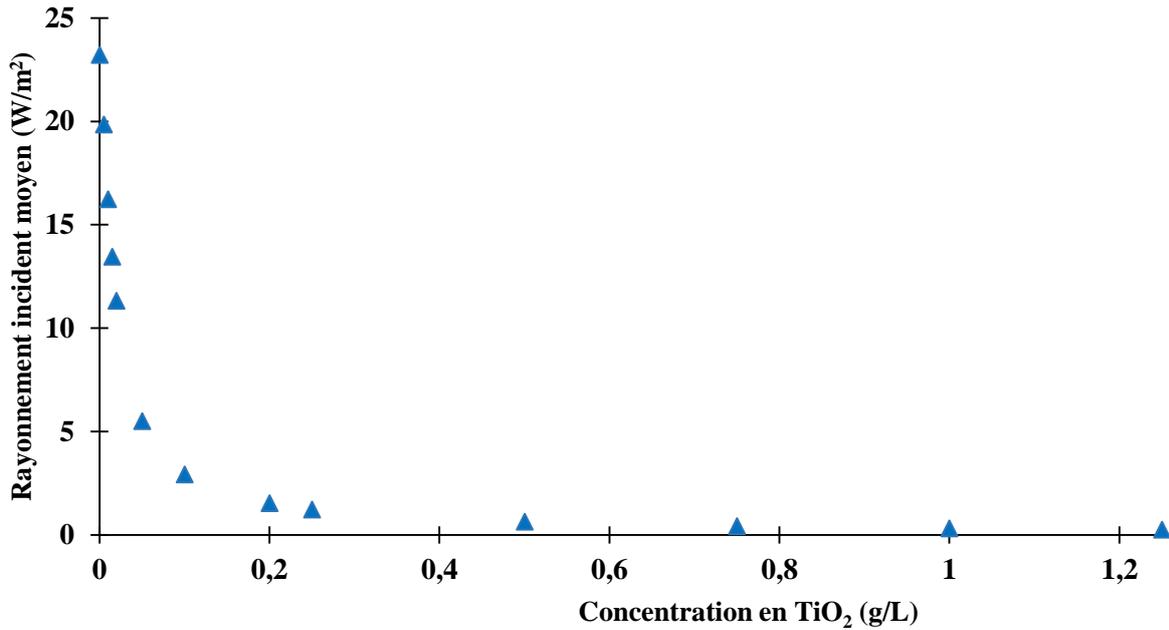


Figure 1. 18: Variation de l'intensité moyenne du rayonnement UV dans le réacteur tubulaire en fonction de différentes concentrations en TiO<sub>2</sub>.

La connaissance de la distribution du rayonnement au sein du réacteur permet de calculer la vitesse volumétrique moyenne d'absorption de photons LVRPA (W/m<sup>3</sup>). Comme prévu, la LVRPA augmente avec l'accroissement de la charge en dioxyde de titane et ce en raison de l'augmentation du coefficient d'extinction du milieu. La valeur maximale de la LVRPA est obtenue pour une charge de 0,75 g/L en TiO<sub>2</sub>. Au-delà de cette valeur, l'augmentation de la LVRPA est négligeable et le rayonnement absorbé reste pratiquement constant (figure 1.19). Cette charge maximale du catalyseur dépend évidemment de la géométrie du réacteur, des propriétés optiques du catalyseur et de la puissance de la source du rayonnement et ne peut donc pas être extrapolé directement à un système différent.

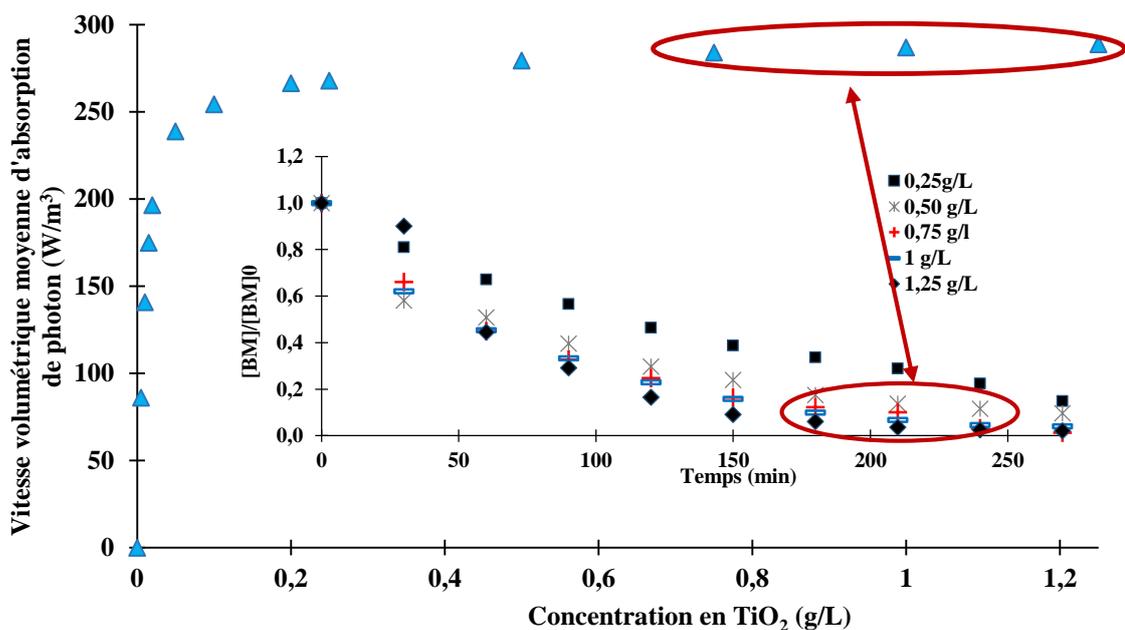


Figure 1. 19: Variation de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption de photons en fonction de différentes concentrations en catalyseur

Malheureusement, nous n'avons pas pu valider expérimentalement la simulation de la distribution du rayonnement incident dans le réacteur tubulaire. Toutefois, les courbes schématisées par la figure 1.19 obtenues par Chekir et al. (2016a), donnant la variation du rendement de dégradation du bleu de méthylène en fonction de la concentration en  $TiO_2$ , permettent d'indiquer qu'effectivement la concentration optimale en catalyseur déterminée numériquement correspond à celle obtenue expérimentalement.

#### 1.6.4 Résultats de l'étude cinétique

Le modèle cinétique, présenté par l'équation 1.7, permet de calculer la vitesse de dégradation des polluants organiques en tout point du milieu réactionnel (Aillet, 2014; del Rio, 2011; Mueses et al., 2013; Turchi and Ollis, 1990). Ce modèle a été utilisé par (Marena et al., 2017) pour simuler la décoloration, sous rayonnement solaire, du bleu de méthylène dans une suspension aqueuse de  $TiO_2$ . Les résultats numériques ont été validés par quelques mesures expérimentales obtenues sur un dispositif expérimental réalisé par l'Université de Cartagena en Colombie. Ce dernier est constitué d'un tube en verre de longueur de 0,8 m et d'un diamètre de 0,032 m associé à un concentrateur solaire parabolique. Pour notre simulation, nous avons utilisé les paramètres cinétiques obtenus par Chekir et al. (2016a). Quant aux paramètres caractéristiques du catalyseur notamment la valeur du rendement quantique, nous nous sommes inspirées des travaux scientifiques publiés par Mueses et al. (2013) et par Chekir et al. (2016a). Après identification de toutes les caractéristiques de la loi de vitesse et après obtention, par calcul numérique, des profils de la vitesse d'écoulement et de la vitesse d'absorption de photons, nous avons implémenté l'expression de la loi de vitesse dans l'interface de simulation d'Ansys Fluent par le biais d'un sous-programme (Annexe II). Ce sous-programme calcule la vitesse de dégradation du bleu de méthylène en tout point du réacteur et décrit le couplage entre l'hydrodynamique, le transfert radiatif et la cinétique photo-catalytique. Le tableau 1.3 résume tous les paramètres relatifs au modèle cinétique appliqué à la dégradation du bleu de méthylène.

**Tableau 1. 3: Paramètres relatifs au modèle cinétique de la dégradation du bleu de méthylène.**

Paramètres cinétiques(Chekir et al., 2016a)			
Concentration initiale en bleu de méthylène (mg/L)	5	10	20
$K_{cin}$ (mol/m <sup>3</sup> .s)	0,009	0,012	0,009
$K_{ads}^{L-H}$ (m <sup>3</sup> /mol)	1,45*10 <sup>-4</sup>	2,45*10 <sup>-4</sup>	2,78*10 <sup>-4</sup>
Paramètres caractéristiques du $TiO_2$ (Chekir et al., 2016a; Mueses et al., 2013)			
Constante caractéristique du $TiO_2$ $k_p$ (m)	1,480*10 <sup>-4</sup>		
Surface spécifique du catalyseur $S_{cat}$ (m <sup>2</sup> /g)	9,000		
Concentration en catalyseur $C_{cat}$ (g/L)	0,750		
Rendement quantique du catalyseur $\psi$ (mol/W.s)	0,587		

La simulation, par CFD, de la dégradation du bleu de méthylène à 5, 10 et 20 mg/L, a abouti aux courbes des figures 1.20, 1.21 et 1.22 respectivement.

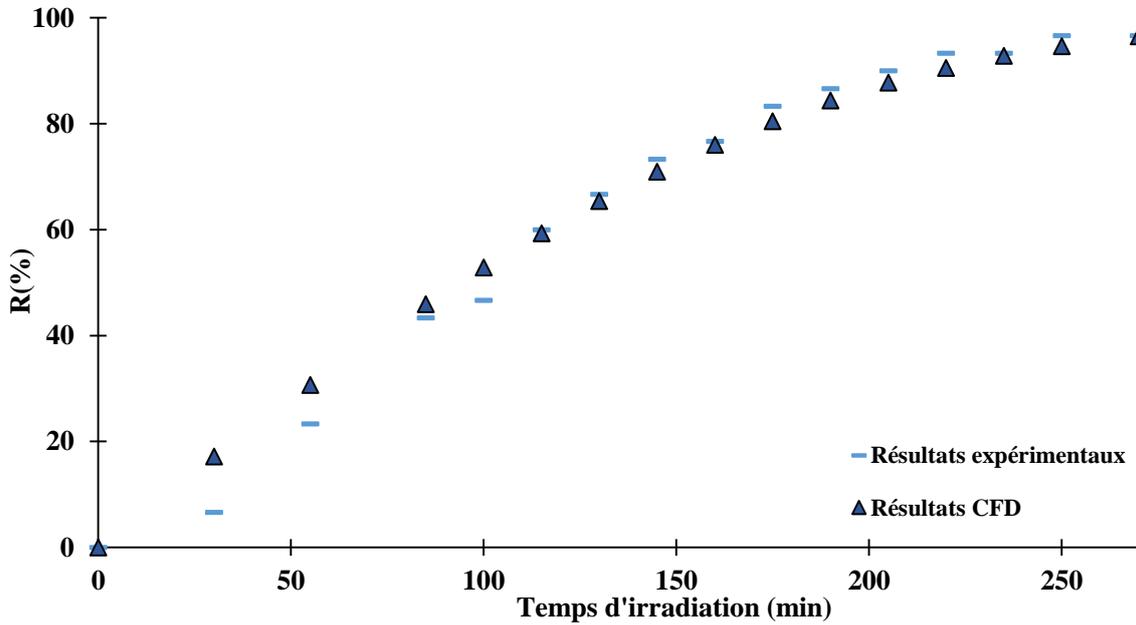


Figure 1. 20: Simulation par CFD de la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène à 5 mg/L.

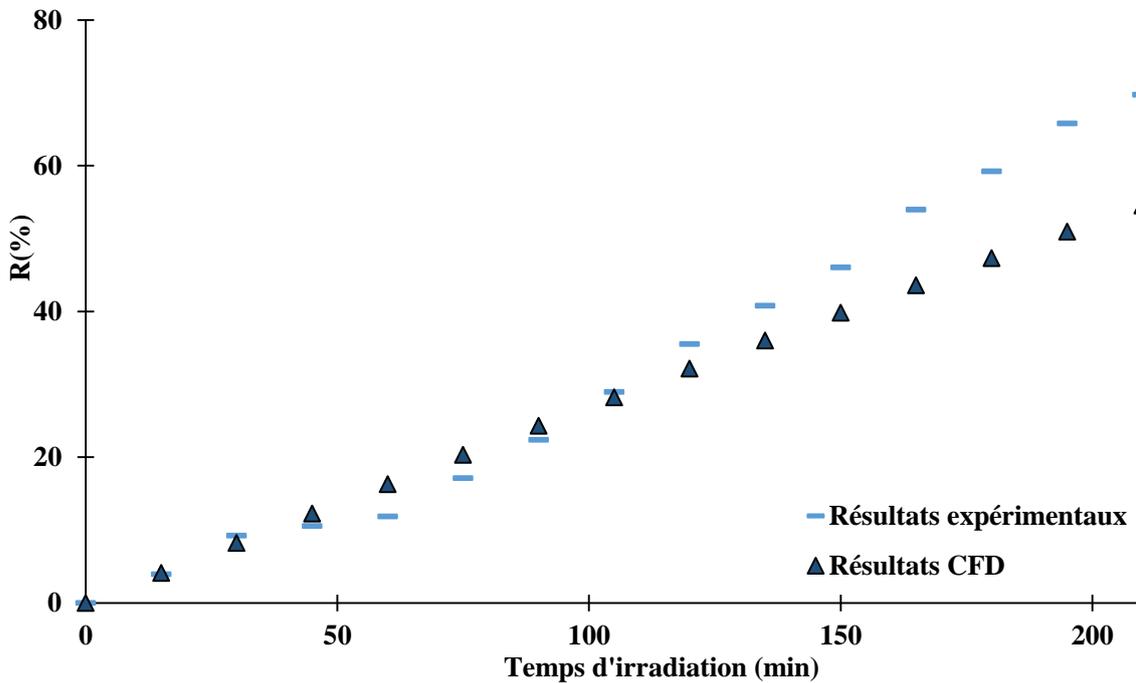


Figure 1. 21: Simulation par CFD de la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène à 10 mg/L.

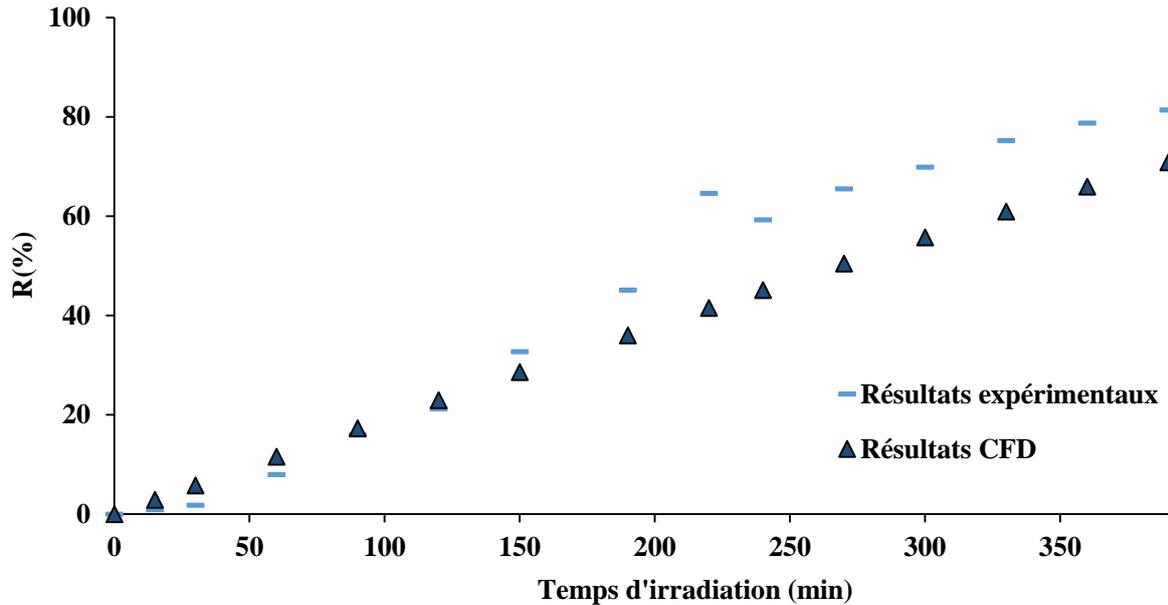


Figure 1. 22: Simulation par CFD de la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène à 20 mg/L.

Nous remarquons que les résultats prédits par le modèle sont en bonne adéquation avec l'expérience. En effet, pour des concentrations en polluant de 5, 10 et 20 mg/L, le rendement de dégradation a été simulé avec une erreur de 3,94, 7,36 et 10,88 % respectivement. Ces valeurs confirment la validité du modèle cinétique choisi (équation 1.7). L'analyse des résultats de la simulation montre également que le modèle global arrive à prédire de façon satisfaisante le rendement de dégradation du polluant dans le réacteur. Ce modèle global, résultant du couplage de trois sous-modèles, a permis d'obtenir une représentation des phénomènes mis en jeu dans un réacteur photo-catalytique et de susciter une meilleure compréhension des aspects fondamentaux associés à la cinétique photochimique de dégradation de polluants à savoir l'hydrodynamique et le transfert radiatif.

**Chapitre 2: Etude expérimentale de la photo-réduction  
catalytique du Cr(VI) sous rayonnement artificiel et  
modélisation par les réseaux de neurones artificiels**

## 2. Etude expérimentale de la photo-réduction catalytique du Cr(VI) sous rayonnement artificiel et modélisation par les réseaux de neurones artificiels

### 2.1 Matériels et méthode

#### 2.1.1 Dispositif expérimental

Les réactions photo-catalytiques de réduction du Cr(VI) ont été conduites en mode batch dans des Erlenmeyers de 500 mL (figure 2.1). Les suspensions, contenant l'eau, le polluant et le photo-catalyseur ont été homogénéisées en permanence par agitation magnétique. L'excitation du photo-catalyseur a été assurée par une source de rayonnement artificiel émettant dans l'UV.



Figure 2. 1: Dispositif expérimental de photo-catalyse en mode batch.

#### 2.1.2 Source d'irradiation

Les deux lampes Philips PL-L 24W/10/4P utilisées sont de 24 W de puissance chacune. Elles ont été positionnées en haut des réacteurs (figure 2.1). Afin d'éviter toute perte de rayonnement UV et d'assurer l'irradiation quasi-uniforme de tous les réacteurs, le système a été placé dans une chambre métallique dont les murs intérieurs ont été recouverts d'un film d'aluminium réfléchissant.

#### 2.1.3 Produits utilisés

##### a. Polluant

Comme d'autres métaux de transition, la caractéristique la plus importante du chrome est la gamme étendue de son degré d'oxydation. En effet, il peut exister sous différentes formes de valence pouvant aller de -IV à +VI. Cependant, les formes les plus couramment rencontrées, dans les valeurs de pH et de potentiel rédox trouvés dans l'environnement, sont les formes Cr (III) et Cr (VI). Le Cr(VI) est connu comme étant la forme la plus mobile du chrome dans les milieux terrestres et aquatiques tandis que le Cr(III) n'est généralement pas transporté sur de grandes distances en raison de sa faible solubilité et de sa tendance à être absorbé dans la gamme de pH typique pour les sols et les eaux naturelles (Environnement industrie, 2013). Le chrome à l'état trivalent est relativement non toxique et est un nutriment essentiel pour l'homme car il contribue au métabolisme du glucose, des lipides et des

## Chapitre 2 : Etude expérimentale de la photo-réduction catalytique du Cr(VI) sous rayonnement artificiel et modélisation par les RNA

protéines. En revanche, la forme hexavalente est hautement toxique du fait de sa capacité à oxyder les biomolécules, notamment l'ADN (O'Brien and Kortenkamp, 1994).

Les risques d'exposition au chrome hexavalent existent dans de nombreuses activités industrielles. Nous citerons, par exemple, le traitement de surface, l'industrie chimique, le tannage, le traitement du minerai du chromite, et les opérations de peinture au pistolet (Ashley et al., 2003; Mitra et al., 2013).

En Algérie, la plupart des zones industrielles sont concentrées sur le littoral. En raison de l'absence d'une application rigoureuse de la réglementation relative à la protection des ressources hydriques, les unités industrielles évacuent souvent leurs eaux résiduelles sans aucun traitement préalable vers la mer. Des études (Benfares et al., 2015; Derrag and Youcef, 2014) ont montré la présence de métaux lourds dans les eaux du littoral Algérien avec bioaccumulation dans la faune et la flore marine et ce, à des teneurs dépassant les tolérances extrêmes fixées par la réglementation Algérienne en vigueur. D'autres travaux (Cherfi et al., 2014), ayant trait au risque sanitaire et environnemental associé à la réutilisation des eaux usées en agriculture, ont révélé la contamination de quelques végétaux par les métaux lourds.

### b. Semi-conducteur

Le semi-conducteur utilisé comme catalyseur est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), commercialisé par BIOCHEM ChemoPharma (Québec, Canada). Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau (2.1).

Tableau 2. 1 : Caractéristiques physico-chimiques du catalyseur utilisé.

Etat physique	Poudre blanche
Composition massique (%)	90 Anastase ,10 Rutile
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	4,61
Porosité	Non poreux
$\text{pH}_{\text{pzc}}$	5,5 – 6,5

### c. Réactifs chimiques

- Acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) fourni par SIGMA Aldrich (USA).
- Acide chlorhydrique (HCl) fourni par SIGMA Aldrich (USA) d'une pureté comprise entre 36,5 et 38 %.
- La soude (NaOH) fournie par CHEM-LABO (Belgique) d'une pureté égale à +98%.
- 1,5 diphénylcarbazine ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ ) fourni par SIGMA Aldrich (USA) d'une pureté égale à 99,9%
- Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) fourni par SIGMA –Aldrich (USA) d'une pureté comprise entre 95% et 97%.
- Dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) fourni par BIOCHEM (France) d'une pureté égale à 99,9 %.

#### 2.1.4 Méthode d'analyse

- La détermination de la concentration résiduelle en Cr(VI) a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption moléculaire à double faisceau de type Shimadzu UV1800 après un dosage colorimétrique avec le 1,5 diphénylcarbazine. En milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), le Cr(VI) réagit avec le diphénylcarbazine ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ ) pour former un complexe roux-violet (chromogène magenta) dont

l'absorbance à 540 nm est proportionnelle à la concentration du Cr(VI) (Idris et al., 2011). Le pH des solutions est mesuré à l'aide d'un multi-paramètre de type Consort C3010.

### **2.1.5 Protocole expérimental**

Une solution mère de Cr(VI) à 1000 mg/L a été préparée par dissolution de 2,829 g de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) dans 1000 mL d'eau distillée. Des solutions filles de Cr(VI) de concentration allant de 5 mg/L à 100 mg/L ont été ensuite obtenues par dilutions appropriées de cette solution mère.

L'étude expérimentale de la réduction du Cr (VI) a porté sur l'influence de divers paramètres notamment le rapport ( $[C_6H_8O_7]/[Cr(VI)]$ ), la concentration en  $TiO_2$ , la concentration initiale en polluant et la durée d'irradiation. Le pH des différents mélanges a été ajusté aux valeurs désirées par addition de chlorure d'hydrogène (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH). Les suspensions ainsi obtenues ont été soumises à une agitation continue pendant 30 minutes dans l'obscurité puis ont été soumises au rayonnement artificiel UV.

L'efficacité photo-catalytique du système UV/ $TiO_2/C_6H_8O_7$  pour la réduction des ions Cr(VI) en Cr(III) a été évaluée à des intervalles de temps réguliers par la mesure de la concentration résiduelle du Cr(VI) dans les suspensions aqueuses. Le rendement de réduction a été calculé par le biais de l'équation 2.1.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (2.1)$$

Avec

$C_0$  : La concentration initiale en ions Cr(VI) (mg/L),

$C_t$  : La concentration en ions Cr(VI) mesurée à l'instant t (mg/L).

## **2.2 Etude expérimentale**

### **2.2.1 Essais préliminaires**

Les expériences préliminaires effectuées lors de cette étude, ont montré que la réaction de réduction du Cr (VI) en Cr(III) dans un système UV/ $TiO_2$  est très lente et que l'addition d'un additif s'avère nécessaire. En effet, le principe de la photo-catalyse hétérogène consiste à favoriser les réactions d'oxydoréduction à la surface d'un semi-conducteur tel que le  $TiO_2$  par la photo-génération de paires électron-trou séparés. Ces derniers seront dissociés en photo-électrons dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence. Afin de maintenir une bonne séparation des porteurs de charge photo-induits et d'empêcher leur recombinaison, il est primordial de rajouter un donneur d'électrons à la suspension aqueuse. Celui-ci servira de piège pour les trous photo-générés ce qui permet de libérer les électrons responsables de la photo-réduction du Cr(VI) (Akkar et al., 2015). Les acides organiques sont des donneurs d'électrons particulièrement attractifs. Leur efficacité dans l'amélioration des rendements photo-catalytiques est reportée dans plusieurs travaux de recherche (Chaudhary and Thakur, 2012; Djellabi and Ghorab, 2015; Kabra et al., 2007). L'intérêt de cette partie du travail est de démontrer

l'activité photo-catalytique du TiO<sub>2</sub> en utilisant l'acide citrique (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) comme donneur d'électrons vis-à-vis de la réduction des ions Cr(VI) (figure 2.2).

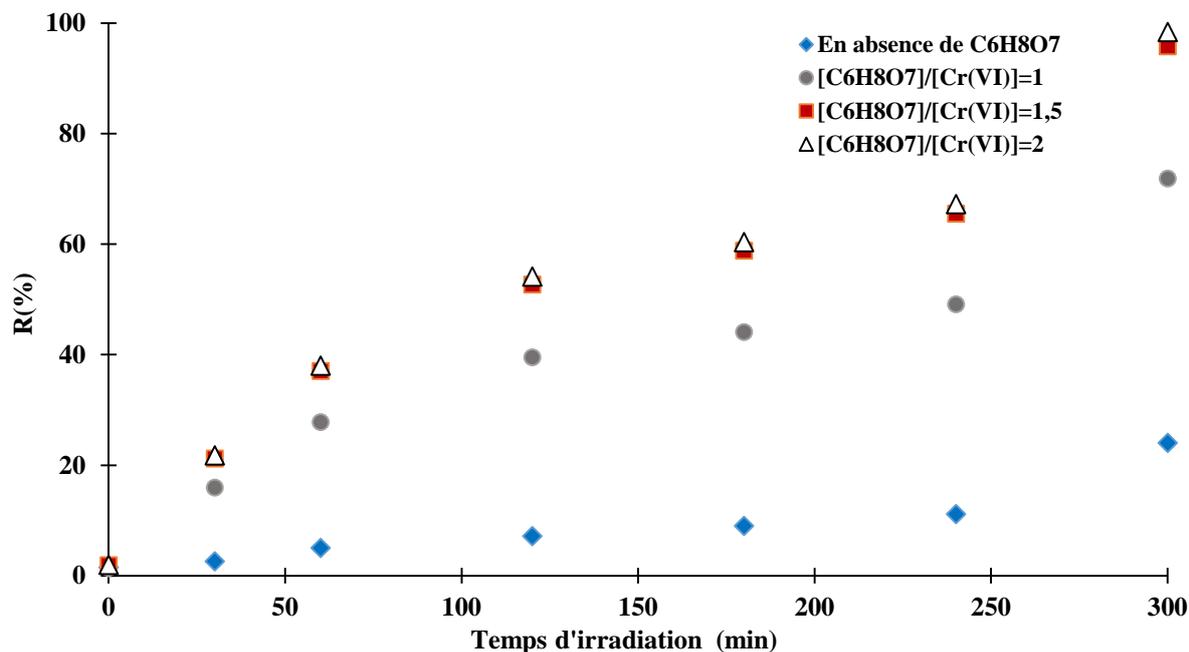


Figure 2. 2: Effet du rapport ( $[C_6H_8O_7]/[Cr(VI)]$ ) sur le rendement de photo-réduction du Cr (VI). ( $[Cr(VI)]_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $[C_6H_8O_7]/[Cr(VI)] = 1, 1,5 \text{ et } 2$  ;  $[TiO_2] = 1 \text{ g/L}$  ;  $pH = 2$  ;  $V_{\text{agitation}} = 300 \text{ tr/min}$  ;  $V_{\text{réactionnel}} = 500 \text{ mL}$ ).

Nous constatons que la réaction de réduction des ions Cr(VI) s'est nettement améliorée après addition de l'acide citrique à la suspension aqueuse. Le rapport de concentration entre ce dernier et les ions métalliques a influencé considérablement le rendement photo-catalytique. En effet, avec un rapport de concentration faible ( $[C_6H_8O_7]/[Cr(VI)] = 1$ ), le rendement de réduction a atteint 70% et ce, au bout de cinq (5) heures d'irradiation. Avec des rapports de concentration plus élevés ( $[C_6H_8O_7]/[Cr(VI)] = 1,5$  et 2), des taux de réduction respectivement de 96 et 98 % ont été atteints. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Chaudhary and Thakur (2012), Djellabi and Ghorab (2015), Kabra et al. (2007) et Wang et al. (2010).

En outre, nous remarquons, sur la base des résultats obtenus (figure 2.2), que les rendements de réduction du Cr(VI), basés sur les rapports de concentrations  $[C_6H_8O_7]/[Cr(VI)] = 1,5$  et 2, sont proches d'où l'intérêt d'éviter l'emploi excessif d'acide citrique. Par conséquent, le rapport de concentrations  $[C_6H_8O_7]/[Cr(VI)]$  égal à 1,5 sera retenu pour la suite du travail.

### 2.2.2 Influence de la concentration en TiO<sub>2</sub> sur le rendement de la photo-réduction des ions Cr(VI)

A ce niveau d'expériences, des concentrations en TiO<sub>2</sub> allant de 0,025 à 2 g/L ont été utilisées. La figure 2.3 met en relief l'évolution temporelle du rendement de photo-réduction du Cr(VI) et ce, en fonction de la présence de plus en plus importante de TiO<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel.

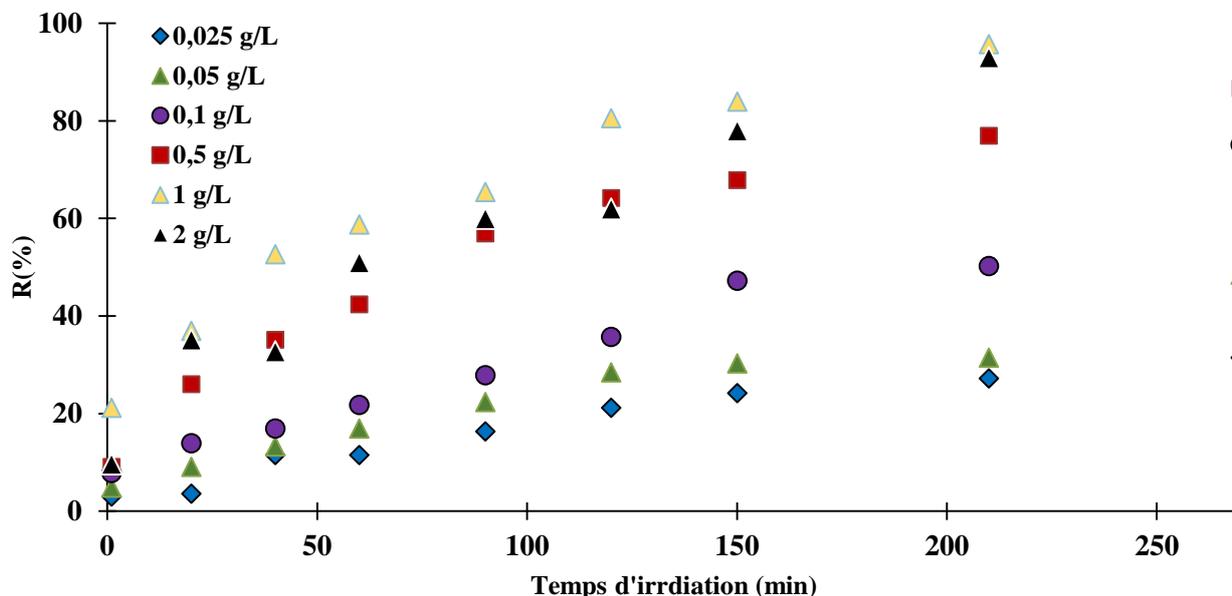


Figure 2. 3: Influence du dosage du photo-catalyseur (TiO<sub>2</sub>) sur le rendement de photo-réduction du Cr(VI). ([Cr(VI)]<sub>0</sub> = 5 mg/L, pH = 2, [C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>]/[Cr(VI)] = 1,5, V<sub>agitation</sub> = 300 tr/min, V<sub>réactionnel</sub> = 500 mL).

Nous constatons, sur la base des résultats trouvés, que le taux de réduction des ions Cr(VI) s'est considérablement amélioré en fonction de l'augmentation de la teneur en TiO<sub>2</sub>. Au-delà du seuil de 1 g/L, l'utilisation d'un excès de ce catalyseur, pour ce système en suspension, a engendré un effet d'écrantage et a atténué par conséquent l'absorption des photons incidents par les particules de TiO<sub>2</sub>. La conséquence directe de cet effet est un rendement de réduction du Cr(VI) à 2 g/L en catalyseur proche de celui enregistré pour la solution contenant 1 g/L en TiO<sub>2</sub>.

### 2.2.3 Influence de la concentration initiale en ions Cr(VI) sur le rendement de la photo-réduction des ions Cr(VI)

L'évolution temporelle du rendement de photo-réduction du Cr(VI) en fonction du temps d'irradiation, pour des solutions à différentes concentrations initiales en Cr(VI), allant de 5 à 100 mg/L, à pH= 2 et avec un dosage en TiO<sub>2</sub> de 1 g/L, est mise en relief par les courbes de la figure 2.4.

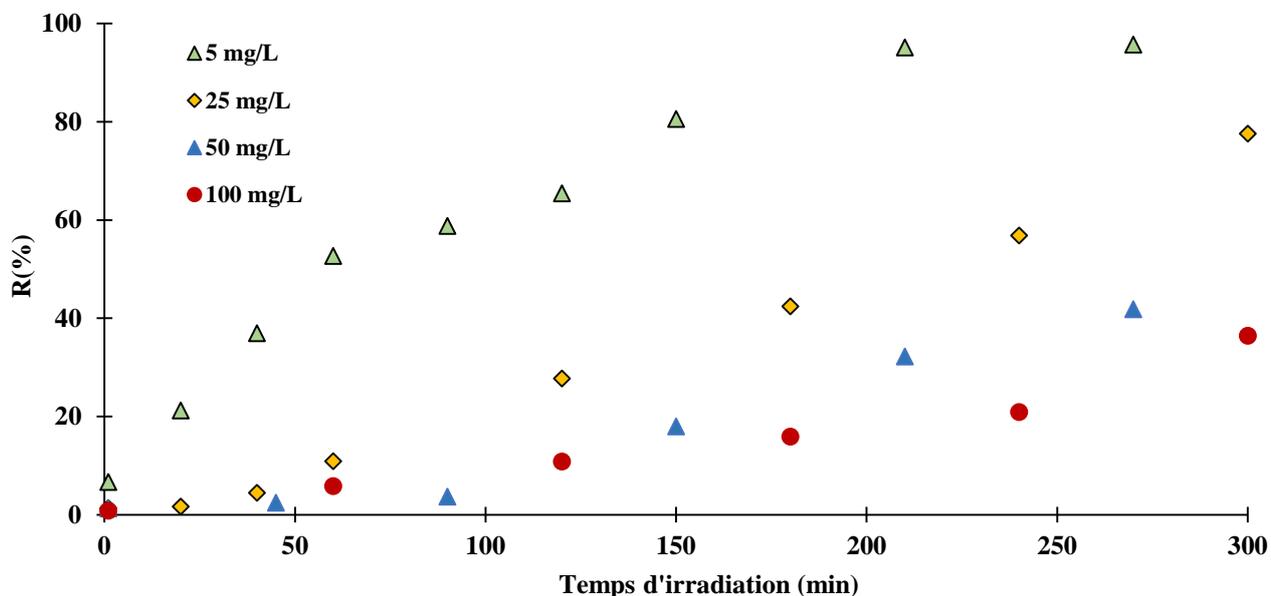


Figure 2. 4:Influence de la concentration initiale en ions Cr(VI) sur le rendement de photo-réduction du Cr(VI).

([C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>]/[Cr(VI)]=1,5 ; [TiO<sub>2</sub> ]= 1 g/L ; pH = 2 ; V<sub>agitation</sub> = 300 tr/min ; V<sub>réactionnel</sub> =500 mL).

L'augmentation de la concentration initiale en Cr(VI) de 5 à 100 mg/L a suscité, pour un temps d'irradiation de 300 minutes par exemple, une diminution du taux de réduction de 96 à 36%. En effet, à des concentrations élevées, le nombre de porteurs de charges négatives disponibles dans la suspension aqueuse devient insuffisant pour assurer une réduction complète de tous les ions métalliques. De même, une teneur importante en Cr(VI) perturbe l'absorption de la lumière par le catalyseur en empêchant la pénétration des photons au centre du réacteur. Les résultats ainsi obtenus sont comparables à ceux rapportés par différents chercheurs (Chaudhary and Thakur, 2012; Mitra et al., 2013; Stancl, 2013).

### 2.2.4 Influence du pH sur le rendement de la photo-réduction des ions Cr(VI)

Les résultats obtenus, pour des pH de 2, de 4,8 et de 10, schématisés par les courbes de la figure 2.5, montrent qu'un milieu réactionnel acide favorise la photo-réduction du Cr(VI). La charge surfacique du TiO<sub>2</sub> et le potentiel rédox du couple Cr(VI)/Cr(III) varient considérablement avec le pH. Les meilleurs rendements de photo-réduction sont obtenus pour des milieux fortement acides (pH=2). Ceci est dû à l'affinité des ions Cr(VI) prédominants dans la solution sous forme de ( $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $HCrO_4^-$  et  $H_2CrO_4$ ) aux charges positives  $TiOH^+$  et  $TiOH$  portées par la surface des particules de TiO<sub>2</sub> (Stancl, 2013). En revanche, lorsque le milieu est alcalin, l'attraction électrostatique, entre les ions Cr(VI) présents

essentiellement dans ce type de milieu sous la forme la plus anionique à savoir ( $CrO_4^{2-}$ ) et la surface du  $TiO_2$  négativement chargée ( $TiO^-$ ), devient faible (Djellabi and Ghorab, 2015; Idris et al., 2011). Ceci expliquerait le faible rendement de photo-réduction enregistré à des valeurs de pH alcalin.

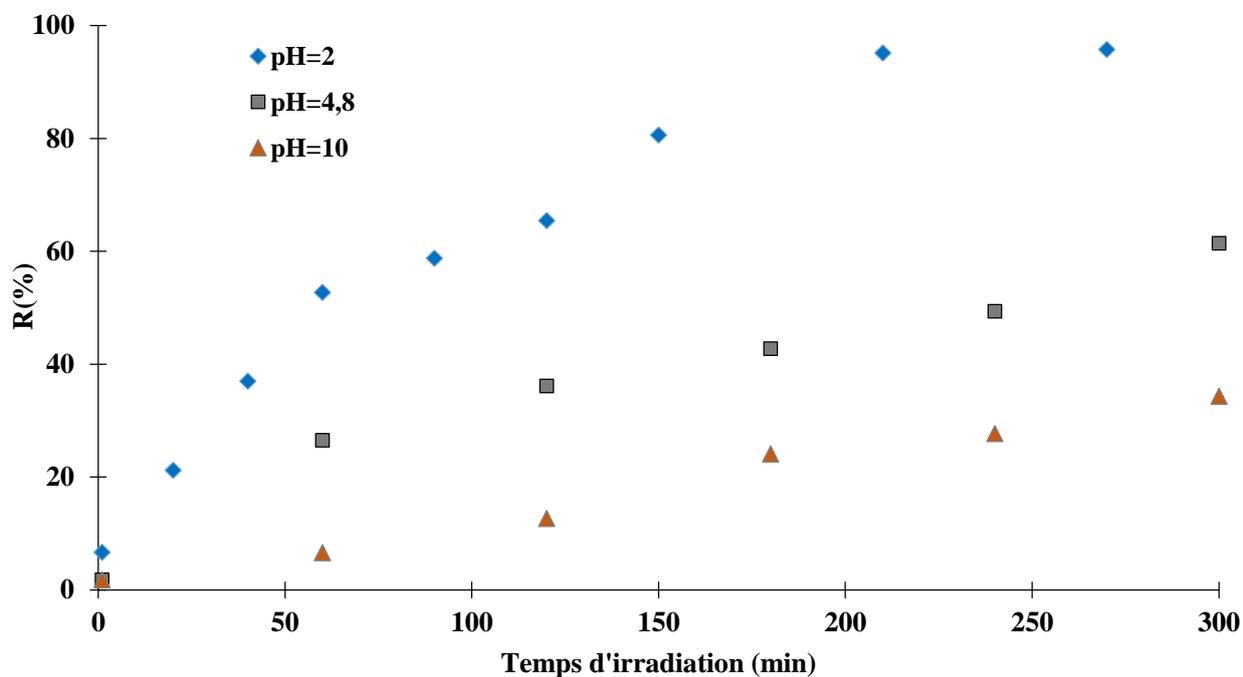


Figure 2. 5: Influence du pH du milieu sur le rendement de photo-réduction du Cr(VI).

( $[Cr(VI)]_0 = 5 \text{ mg/L}$ ;  $[C_6H_8O_7]/[Cr(VI)] = 1,5$ ;  $[TiO_2] = 1 \text{ g/L}$ ;  $V_{\text{agitation}} = 300 \text{ tr/min}$ ;  $V_{\text{réactionnel}} = 500 \text{ mL}$ ).

### 2.3 Modélisation par les réseaux de neurones artificiels

L'approche adoptée, pour optimiser l'architecture du réseau neuronal permettant la modélisation du processus de réduction photo-catalytique du Cr(VI), consiste à ajuster les poids synaptiques en faisant varier les trois paramètres pertinents du réseau à savoir le nombre de neurones cachés, l'algorithme d'apprentissage et la fonction d'activation afin que les correspondances entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits soient les meilleures possibles.

Le programme développé dans "Matlab", qui comporte trois boucles imbriquées l'une dans l'autre, a permis d'évaluer l'influence de la variation simultanée de ces trois paramètres sur la réponse du réseau. Cette stratégie a conduit également à mettre en œuvre toutes les configurations possibles du modèle neuronal et à tester leurs performances de prédiction. Les critères de comparaison entre les différentes architectures neuronales retenus sont l'erreur quadratique moyenne (Mean Squared Error, MSE) et le coefficient de corrélation ( $R^2$ ).

### 2.3.1 Les différentes étapes de l'élaboration du modèle neuronal

#### a. Constitution de la base de données

##### a.1 Sélection de la base de données

Dans cette partie du travail, 93 données ont été tirées de l'étude expérimentale de la photo-réduction du Cr(VI) en Cr(III) dans un système UV/TiO<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>. Le vecteur d'entrée est constitué de cinq variables expérimentales à savoir : le rapport molaire ([C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>]/[Cr(VI)]), la concentration en TiO<sub>2</sub>, la concentration initiale en ions Cr(VI), la valeur initiale du pH et le temps d'irradiation. Le rendement de la réduction photo-catalytique des ions Cr(VI) a été choisi comme sortie du réseau.

Le tableau 2.2 met en relief l'intervalle de variation des cinq variables expérimentales choisies.

**Tableau 2. 2: Intervalle de variation des variables expérimentales.**

Variable expérimentale	Intervalle de variation
[C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ]/[Cr(VI)]	1 ; 1,5 et 2
Concentration en TiO <sub>2</sub> (g/L)	0,025 - 2
Concentration initiale du polluant (mg/L)	5 - 100
pH du milieu réactionnel	2- 10
Temps d'irradiation (min)	1- 300

##### a.2 Normalisation

Il est souvent recommandé d'appliquer un prétraitement aux données expérimentales afin de les adapter aux entrées et aux sorties du modèle de prévision et d'estimer avec plus de précision ces paramètres. Les techniques de prétraitement des données sont nombreuses. Le choix de la technique la plus adéquate dépend de l'objectif de l'utilisation ultérieure de ces données. Une des techniques la plus couramment utilisée consiste à normaliser les données.

En effet, les cinq (05) variables expérimentales n'ont pas la même magnitude et présentent entre elles des différences de plusieurs ordres de grandeur. Afin que l'apprentissage du réseau se fasse avec la même vitesse pour toutes les couches, il a été impératif d'effectuer une normalisation judicieuse des données. Ceci a permis aussi de pallier un problème fréquemment rencontré lors de la phase d'apprentissage à savoir le problème de saturation des neurones par les entrées ayant des magnitudes trop grandes. Plusieurs fonctions de normalisation ont été proposées dans la littérature. Dans la présente étude, la fonction 'mapminmax' (équation 2.2) a été utilisée pour normaliser les données de telle sorte que toutes les valeurs soient comprises entre -1 et 1 (Khataee and Kasiri, 2010).

$$Y = \left[ \frac{(Y_{max} - Y_{min}) * (X - X_{min})}{(X_{max} - X_{min})} \right] + Y_{min} \quad (2.2)$$

Avec

- Y: La valeur normalisée de la variable,
- $Y_{max}$ : La valeur maximale de l'intervalle de normalisation (1),
- $Y_{min}$ : La valeur minimale de l'intervalle de normalisation (-1),
- X : La valeur à normaliser,
- $X_{max}$  : La valeur maximale à normaliser,
- $X_{min}$  La valeur minimale à normaliser.

Ce prétraitement, visant à ramener la plage d'évolution des valeurs prises par les variables d'entrée et de sortie à l'intérieur d'un intervalle standardisé fixé a priori, est une étape primordiale car il évite au modèle de se paramétrer sur une plage de valeurs particulières ignorant ainsi les valeurs extrêmes.

### **a.3 Analyse statistique de la base de données**

Les données nécessaires au développement du modèle prédictif recueillies et normalisées, il s'agit à présent de sélectionner les variables d'entrée pertinentes. Notons qu'une variable d'entrée est considérée comme pertinente si elle est corrélée à la variable de sortie et si elle n'est pas redondante avec d'autres variables d'entrée.

Il faut donc maintenant, parmi toutes les variables d'entrée, choisir un sous-ensemble de variables pertinentes et d'en éliminer celles fortement corrélées. Ceci va conduire à l'amélioration de la vitesse d'entraînement du réseau par la réduction implicite de l'espace d'apprentissage.

Pour ce faire, il a fallu faire appel au coefficient de corrélation de Bravais-Pearson, désigné par  $R^2$ , afin d'estimer la dépendance entre chaque paire de variables (Kriger, 2007).

Le coefficient de corrélation de Bravais-Pearson est un indice statistique qui exprime l'intensité et le sens (positif ou négatif) de la relation linéaire entre deux variables quantitatives. C'est une mesure de la liaison linéaire, c'est à dire de la capacité de prédire une variable  $X$  par une variable  $Y$  à l'aide d'un modèle linéaire. Il permet de mesurer l'intensité de la liaison entre deux caractères quantitatifs. C'est donc un paramètre important dans l'analyse des régressions linéaires.

Le coefficient  $R^2$  de Bravais- Pearson entre deux variables  $X$  et  $Y$  se calcule à partir de la covariance et des écart-types en appliquant la formule suivante (équation 2.3) :

$$R^2(X, Y) = \frac{Cov(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \quad (2.3)$$

La covariance des deux variables  $X$  et  $Y$  est donnée par l'équation 2.4.

$$Cov(X, Y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X}) \cdot (Y_i - \bar{Y}) \quad (2.4)$$

Avec

$\sigma_X$  : L'écart-types de la variable  $X$ ,

$\sigma_Y$  : L'écart-type de la variable  $Y$ ,

$\bar{X}$ : La valeur moyenne de la variable  $X$ ,

$\bar{Y}$ : La valeur moyenne de la variable  $Y$ .

Ce coefficient varie entre -1 et +1. Lorsqu'il existe une forte corrélation entre les deux variables  $X$  et  $Y$ ,  $R^2(X, Y)$  se rapproche en valeur absolue de 1 tandis que leur indépendance se traduit par un coefficient proche de 0 (Al Shamisi et al., 2011).

Les résultats de l'analyse statistique de la base de données extraite de l'étude expérimentale de la photo-réduction du Cr(VI) en Cr(III) sont présentés sur la figure 2.6.

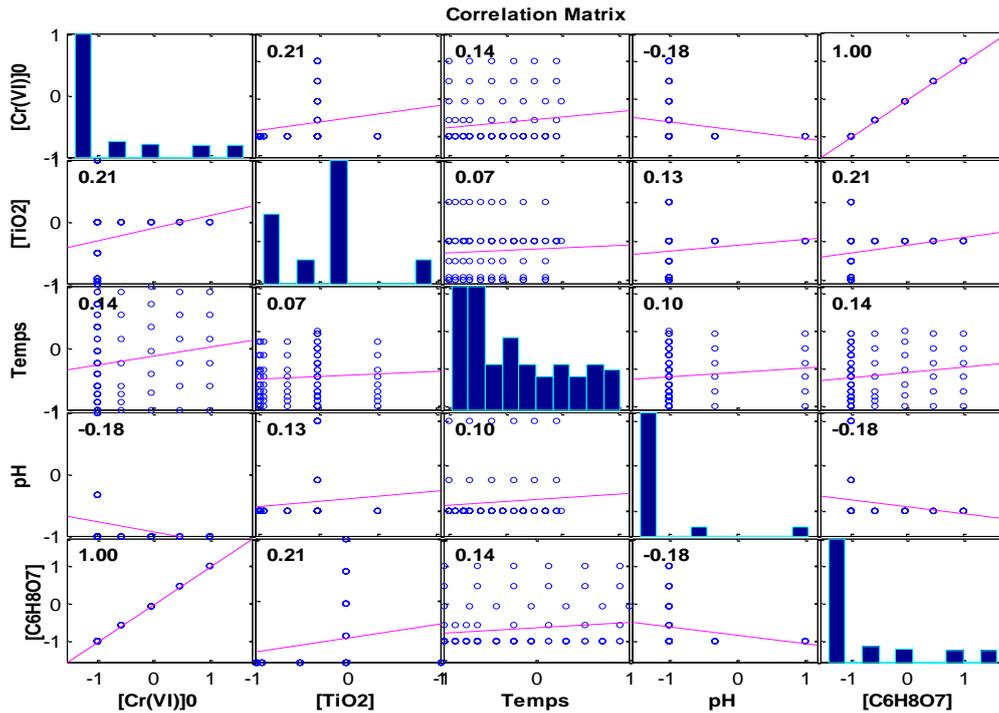


Figure 2. 6: Coefficients de corrélation entre les paires de variables.

La relation de proportionnalité entre la concentration du Cr(VI) et de l'acide citrique  $[C_6H_8O_7] = 1,5 * [Cr(VI)]$  est bien illustrée sur la figure 2.6. La valeur extrême du coefficient de Bravais-Pearson obtenue ( $R^2 = 1$ ) exprime une corrélation positive parfaite entre ces deux variables. Cette dépendance peut conduire à éliminer une des deux variables. Selon Khan et Ondrusek (2002), la variable qui sera éliminée est celle la plus corrélée avec les autres variables du procédé à savoir avec le pH, la concentration en  $TiO_2$  et le temps d'irradiation. Cependant, la concentration initiale de Cr(VI) est une variable prédictive fondamentale sur laquelle opère le réseau de neurones. De surcroît, les résultats expérimentaux ont révélé que la présence d'acide citrique, dans la suspension aqueuse, est primordiale pour l'amélioration de l'activité photo-catalytique du  $TiO_2$  vis-à-vis la réduction des ions Cr(VI). C'est pourquoi l'approche de Khan et Ondrusek (2002) n'a pas été retenue et les deux variables dépendantes ont été conservées (Kriger, 2007).

Pour ce qui est des autres paires de variables, les coefficients de Bravais-Pearson sont compris entre  $[-0,18; +0,21]$ . Ces valeurs ont montré que le degré d'association entre ces variables est faible. Par conséquent, aucune relation linéaire potentielle n'a été identifiée entre ces paires de variables.

### b. Conception du modèle

Le code de calcul développé sous Matlab pour la prédiction de la réduction photo-catalytique du Cr(VI) sous rayonnement artificiel, a permis de générer des réseaux de neurones à apprentissage supervisé de type feedforward. Leur intérêt pratique a été démontré par plusieurs auteurs (Abdollahi et al., 2013; Al Shamisi et al., 2011; Mohammadi et al., 2015a). Toutefois, une limitation de l'utilisation de ce type de

## Chapitre 2 : Etude expérimentale de la photo-réduction catalytique du Cr(VI) sous rayonnement artificiel et modélisation par les RNA

réseaux réside dans leur conception car il n'existe pas de théorie permettant de trouver, à partir des données du problème à modéliser, la structure neuronale optimale conduisant aux performances souhaitées. La détermination du nombre de neurones cachés, le choix de la fonction de transfert et de l'algorithme d'apprentissage appropriés restent encore empiriques et relèvent largement de l'intuition de l'utilisateur et de sa capacité à mettre en œuvre plusieurs architectures et de sélectionner celle qui répond à ses exigences.

L'approche adoptée pour la conception de la structure optimale du modèle neuronal est constituée des étapes de l'organigramme de la figure 2.7.

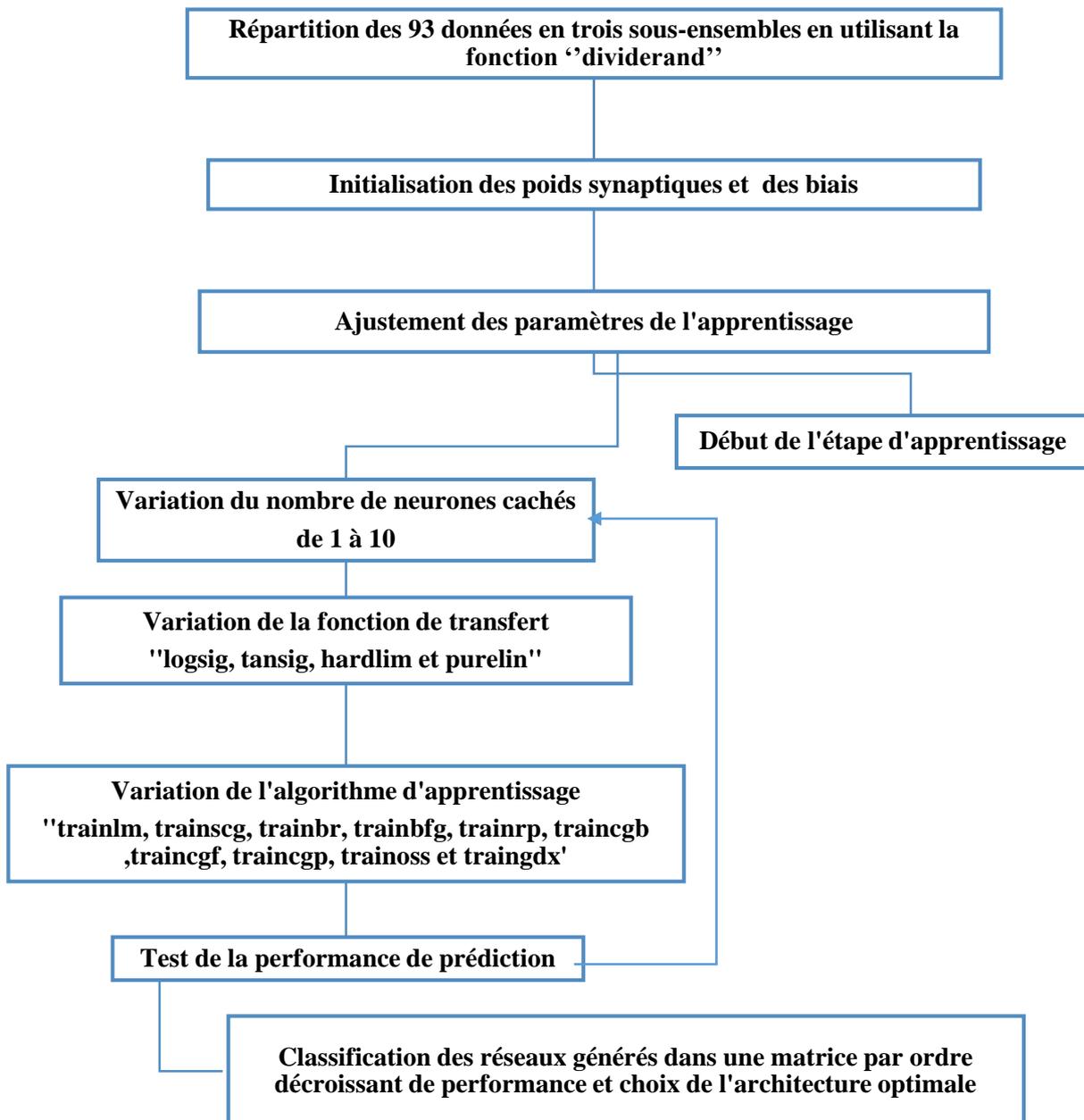


Figure 2. 7: Les différentes étapes de la conception du modèle neuronal optimal.

**c. Test de performance de prédiction des réseaux développés**

Toutes les structures neuronales développées ont été testées sur un ensemble de données disjoint de la base utilisée pour l'apprentissage et la validation.

Les modèles prédictifs ont été ensuite triés dans une matrice par ordre décroissant de performance. Ceci a permis de faciliter le traitement des résultats obtenus après l'exécution du programme vu le nombre important des réseaux générés.

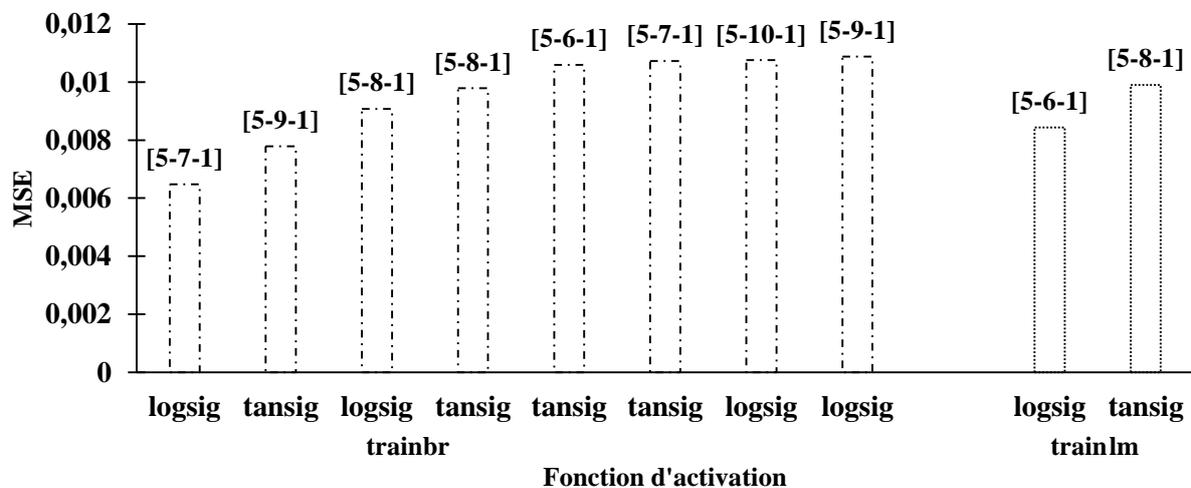
**2.3.2 Optimisation de l'architecture neuronale et choix du réseau**

**a. Choix du réseau optimal**

Le programme antérieurement développé a été implémenté afin de déterminer la structure optimale du réseau qui a permis de prédire avec précision le rendement de réduction photo-catalytique des ions Cr(VI) dans un système UV/TiO<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.

Parmi les 400 architectures neuronales générées par le programme, 10 ont été validées avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,98 et une erreur quadratique moyenne comprise entre 0,0065 et 0,0109 (figure 2.8).

Il est intéressant de noter que l'algorithme d'apprentissage de régularisation bayésienne "trainbr" a démontré sa performance dans la modélisation des procédés photo-catalytiques. En effet, 80% des structures neuronales optimales ont été entraînées par cet algorithme.



**Figure 2. 8: Variation de l'erreur quadratique moyenne des réseaux de neurones optimaux entraînés par l'algorithme d'apprentissage de régularisation bayésienne et de Levenberg-Marquardt.**

Les fonctions d'activation tangente logarithmique "logsig" et sigmoïde hyperbolique "tansig" sont les plus appropriées pour la modélisation d'un tel système fortement non-linéaire.

La variation de l'erreur quadratique moyenne en fonction du nombre de neurones de la couche caché pour les réseaux entraînés par les algorithmes "trainbr" et "trainlm" a été également étudiée et elle est schématisée par les figures 2.9 et 2.10.

Nous remarquons que l'erreur quadratique moyenne entre les sorties désirées et observées diminue globalement en augmentant le nombre de neurones cachés pour les quatre fonctions de transfert. Pour

## Chapitre 2 : Etude expérimentale de la photo-réduction catalytique du Cr(VI) sous rayonnement artificiel et modélisation par les RNA

les réseaux entraînés par l'algorithme de régularisation bayésienne, les valeurs minimales de l'erreur sont atteintes pour des nombres de neurones cachés égaux à 7 et 9 pour les fonctions d'activation "logsig" et "tansig" respectivement. Lorsque l'apprentissage est effectué avec l'algorithme de Levenberg – Marquardt, les écarts minimums entre les résultats expérimentaux et ceux fournis par la simulation sont obtenus avec 6 et 8 neurones cachés pour les fonctions d'activation "logsig" et "tansig" respectivement. De surcroit, les erreurs relativement élevées enregistrées en utilisant une fonction d'activation linéaire "purelin" confirment le caractère fortement non linéaire du procédé étudié.

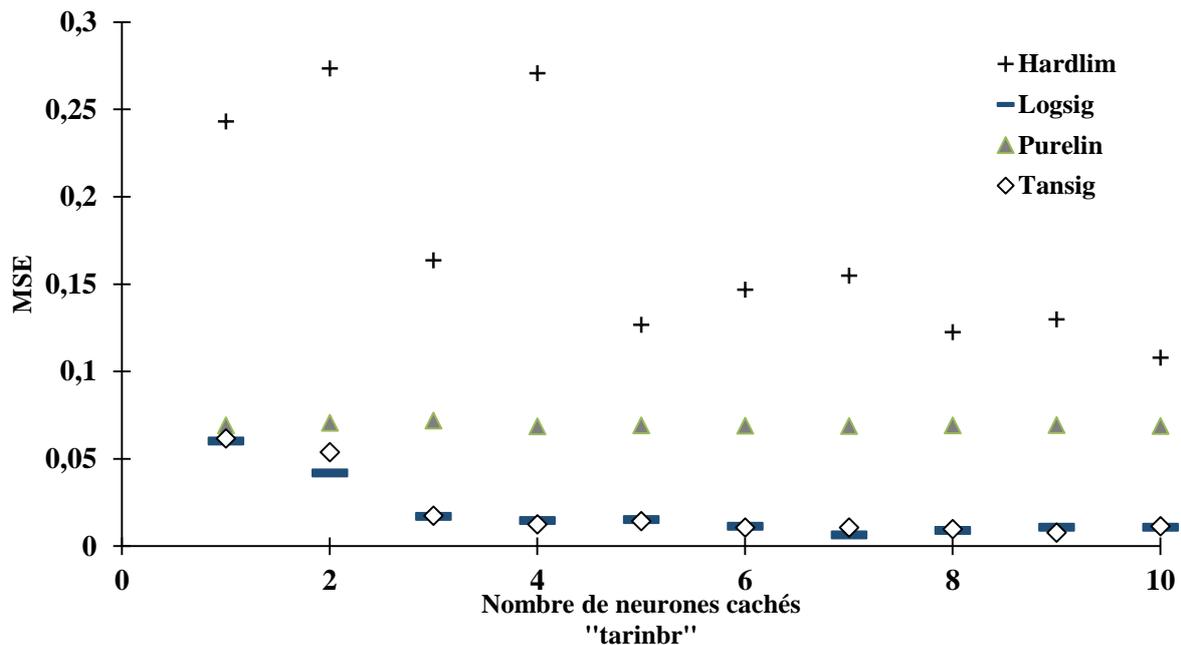


Figure 2. 9: Variation de l'erreur quadratique moyenne en fonction du nombre de neurones de la couche cachée pour l'algorithme "trainbr".

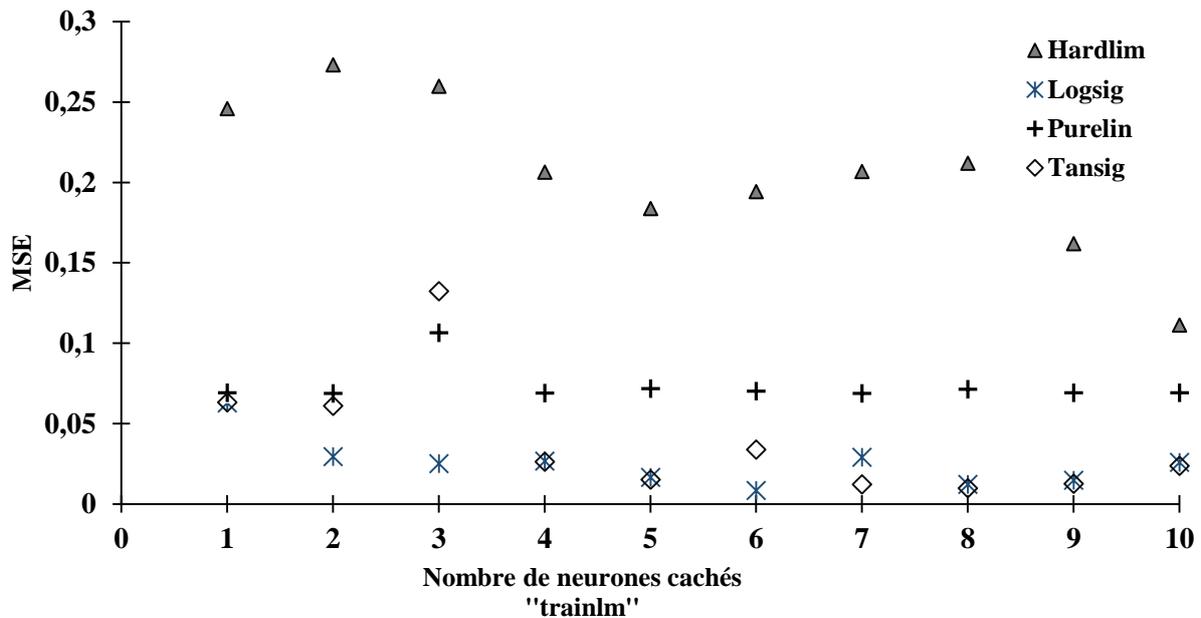


Figure 2. 10: Variation de l’erreur quadratique moyenne en fonction du nombre de neurones de la couche cachée pour l’algorithme ‘trainlm’.

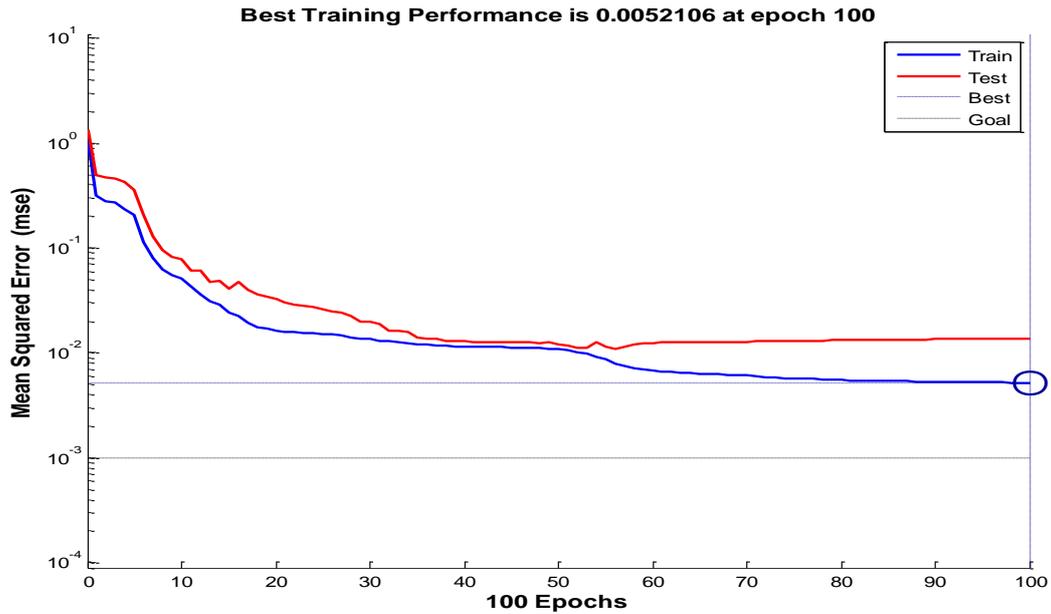
D’après les figures 2.8, 2.9, et 2.10, avec un algorithme d’apprentissage de régularisation bayésienne et une fonction d’activation ‘logsig’, le nombre de neurones cachés qui a permis de minimiser l’erreur quadratique moyenne est de sept (07). Par conséquent, la structure optimale du réseau capable de prédire le rendement de réduction photo-catalytique du Cr(VI) est 5 – 7 – 1.

**b. Evaluation de la performance du réseau optimal 5- 7 -1**

La figure 2.11, présente la variation de l’erreur quadratique moyenne pendant la phase d’apprentissage et de validation en fonction du nombre de cycle d’apprentissage (epoch). Pour le réseau le plus pertinent, constitué de cinq neurones d’entrée, sept neurones cachés et un neurone de sortie, le nombre d’epoch conduisant à la convergence du programme est de l’ordre de 100.

Nous constatons, que durant les 30 premiers cycles d’entraînement, une convergence rapide de la sortie simulée est enregistrée. L’erreur se stabilise autour d’une valeur de 0,0052 jusqu’à la fin de l’étape d’apprentissage.

## Chapitre 2 : Etude expérimentale de la photo-réduction catalytique du Cr(VI) sous rayonnement artificiel et modélisation par les RNA



**Figure 2. 11: Variation de l'erreur quadratique moyenne pendant la phase d'apprentissage et de validation.**

Les courbes de régression linéaire de la sortie du réseau avec les points expérimentaux, pour la base d'apprentissage, de validation et de test, sont schématisées par les figures 2.12, 2.13 et 2.14.

Le positionnement des points expérimentaux sur les droites du meilleur ajustement a révélé un bon accord entre les valeurs de rendement de la photo-réduction du Cr(VI) calculées par le modèle neuronal et celles mesurées expérimentalement.

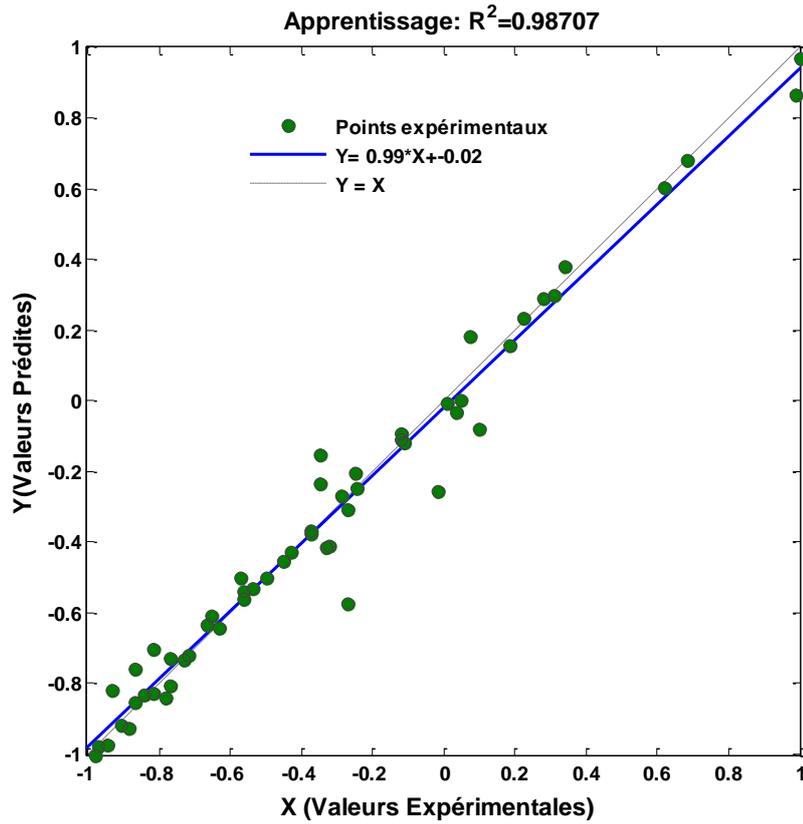


Figure 2. 12: Courbe de régression linéaire de rendement de la photo-réduction du Cr(VI) pour la base d'apprentissage.

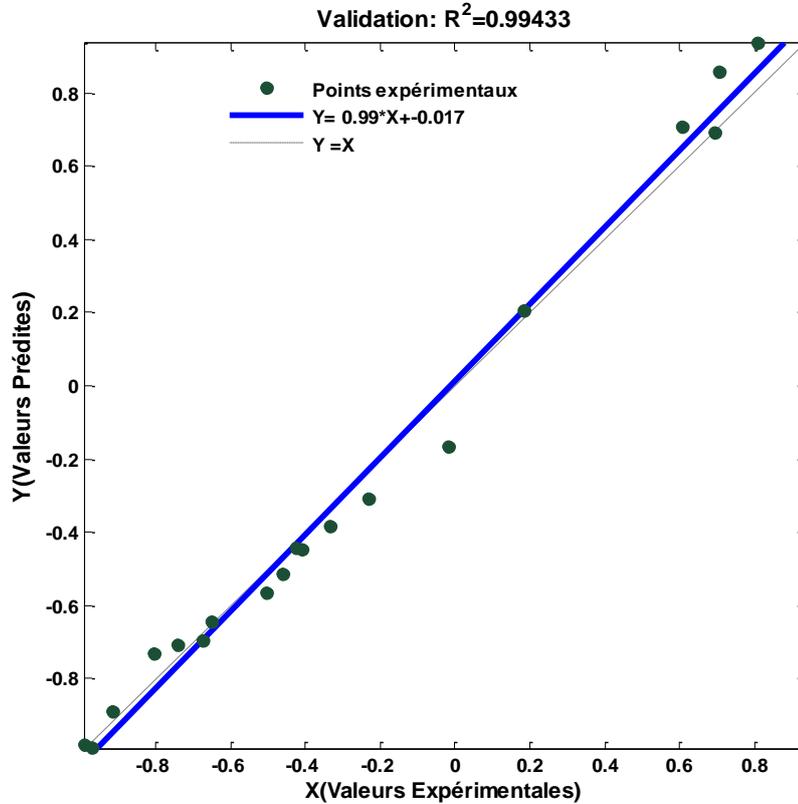


Figure 2. 13: Courbe de régression linéaire de rendement de la photo-réduction du Cr(VI) pour la base de validation

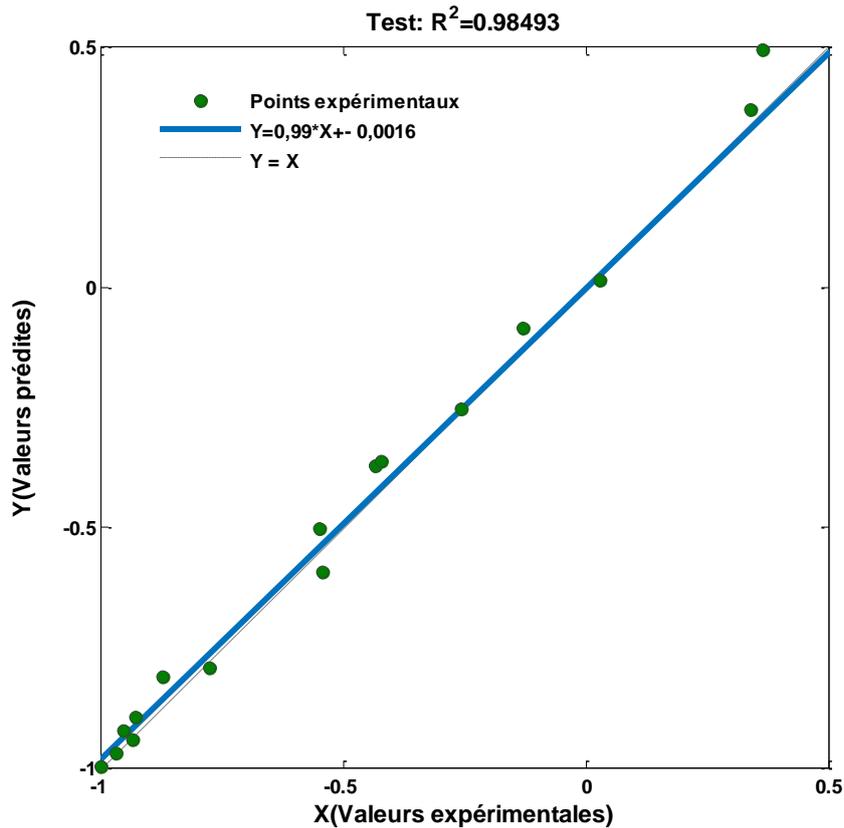


Figure 2. 14: Courbe de régression linéaire de rendement de la photo-réduction du Cr(VI) pour la base de test.

Les coefficients de corrélation sont égaux à 0,987; 0,994 et 0,984 pour les échantillons d'entraînement, de validation et de test respectivement. Ces coefficients ont révélé l'excellent ajustement linéaire entre les réponses du modèle et les valeurs expérimentales ce qui atteste de la potentialité du réseau développé et de sa forte capacité de prédiction et de généralisation.

### c. Evaluation de l'importance relative des variables d'entrée utilisées par le réseau optimal

Une des critiques souvent formulée à l'égard des réseaux de neurones artificiels est la faiblesse de leur pouvoir explicatif qui reste médiocre par rapport aux modèles prédictifs experts qui sont capables de retracer le cheminement suivi pour atteindre le résultat. Toutefois, l'analyse de sensibilité peut surmonter ce défaut. En effet, elle permet d'identifier l'impact des variables d'entrée sur la réponse du modèle neuronal. La méthode de "Poids" basée sur les pondérations des poids synaptiques du réseau neuronal sera adoptée dans cette étude. Cette approche évalue la contribution relative de chaque variable d'entrée dans le modèle par le calcul d'un indice de sensibilité à partir de la matrice des poids selon la relation 2.5 suivante (Olden et al., 2004):

$$I_{ij} = \sum_{H=1}^k w_{ik} * w_{kj} \quad (2.5)$$

**Chapitre 2 : Etude expérimentale de la photo-réduction catalytique du Cr(VI) sous rayonnement artificiel et modélisation par les RNA**

Avec

- $I_{ij}$ : L'importance relative de la variable d'entrée  $i$  par rapport à la variable de sortie  $j$ ,
- $H$  : Le nombre de neurones cachés
- $w_{ik}$ : Le poids synaptique de connexion entre le neurone d'entrée  $i$  et le neurone caché  $k$ ,
- $w_{kj}$ : Le poids synaptique de connexion entre le neurone caché  $k$  et le neurone de sortie  $j$ .

Le tableau 2.3 présente la matrice des valeurs des poids synaptiques et des biais du réseau optimal.

**Tableau 2. 3: Matrice des poids synaptiques et des biais du réseau optimal.**

Poids synaptiques et biais : Couche d'entrée – Couche cachée						Poids synaptiques et biais : Couche cachée – Couche de sortie			
Neurone	Variable d'entrée					Biais	Neurone	Poids	biais
	[Cr(VI)] <sub>0</sub> (mg/L)	[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	Temps d'irradiation (min)	pH initial	[C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>0</sub> (mg/L)				
<b>1</b>	0,719	-0,708	2,289	-0,186	0,719	-2,694	<b>1</b>	2,303	-0,733
<b>2</b>	1,800	-1,196	-1,866	-0,820	1,800	0,929	<b>2</b>	-2,807	
<b>3</b>	0,445	1,490	-2,637	-2,104	0,445	-0,280	<b>3</b>	1,887	
<b>4</b>	-0,824	-0,002	-0,461	2,934	-0,824	0,509	<b>4</b>	-1,617	
<b>5</b>	-2,869	0,687	1,688	1,467	-2,869	-1,052	<b>5</b>	-1,933	
<b>6</b>	-1,478	7,318	-0,716	-2,421	-1,478	3,409	<b>6</b>	4,067	
<b>7</b>	1,546	1,072	-1,230	-0,828	1,546	1,772	<b>7</b>	-3,3245	

Nous remarquons que les variables d'entrée (concentration initiale de Cr(VI) et concentration de C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) sont pondérées par des vecteurs de poids synaptiques identiques. Ce résultat était certes prévisible étant donné que les variables en question sont parfaitement corrélées.

Les valeurs des poids synaptiques exposés dans la matrice du tableau 2.3 permettent de visualiser et d'évaluer l'impact de chacune des variables d'entrée sur le neurone de sortie. Les indices de sensibilité pour les cinq variables d'entrée ont été calculés selon la méthode des 'Poids'. Le tableau 2.4 résume les résultats obtenus.

**Tableau 2. 4: Ordre de pertinence des différentes variables d'entrée du modèle optimal.**

Variable d'entrée	Pertinence de la variable d'entrée	Ordre
[Cr(VI)] <sub>0</sub> (mg/L)	1,82	<b>1</b>
[C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>0</sub> (mg/L)	1,82	<b>1</b>
pH initial	1,63	<b>2</b>
[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	1,49	<b>3</b>
Temps d'irradiation (min)	1,31	<b>4</b>

Les variables d'entrée sont classées selon l'importance de leur contribution dans la réaction de réduction photo-catalytique du Cr(VI). Les différentes variables possèdent un effet considérable sur la réponse du réseau mais selon différents ordres d'importance. Les concentrations initiales du polluant et de l'acide citrique impactent de façon notable le processus considéré. Toutefois, la contribution des autres variables dans l'explication d'un tel système complexe ne doit pas être négligée.

La modélisation de la photo-réduction du Cr(VI) en Cr(III) par les réseaux de neurones artificiels aboutit aux figures 2.15, 2.16 et 2.17.

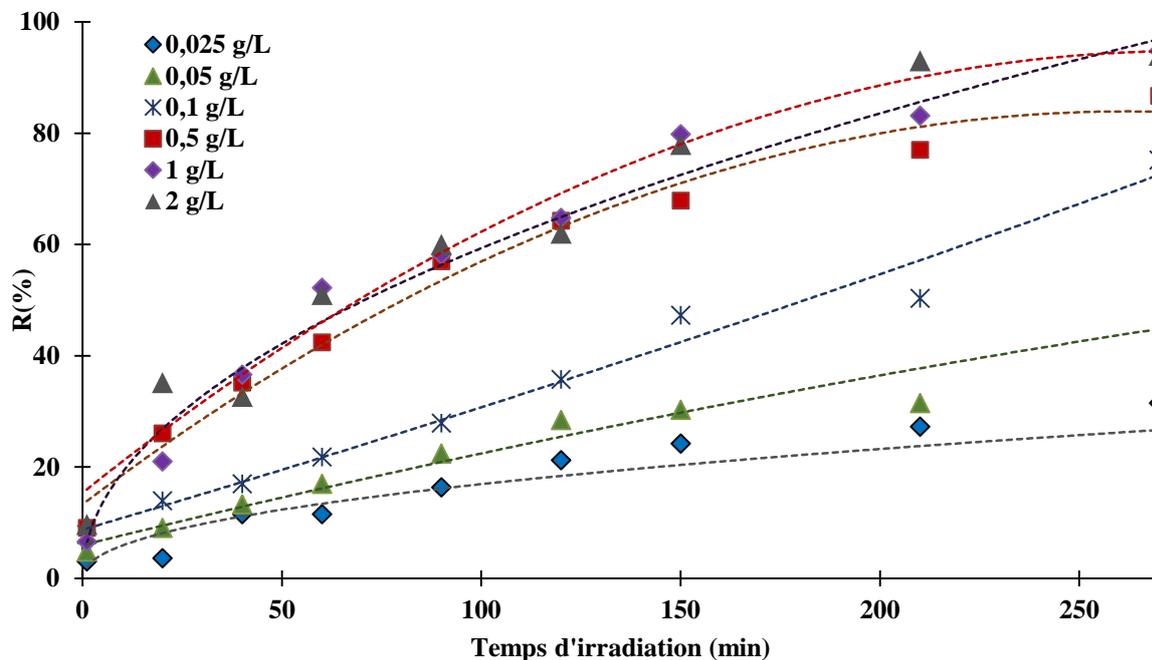


Figure 2. 15: Modélisation par RNA de l'effet de la concentration en  $\text{TiO}_2$  sur le rendement de la photo-réduction du Cr(VI).

( $[\text{Cr(VI)}] = 5 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]/[\text{Cr(VI)}] = 1,5$ ,  $V_{\text{agitation}} = 300 \text{ tr/min}$ ,  $V_{\text{réactionnel}} = 250 \text{ mL}$ ).

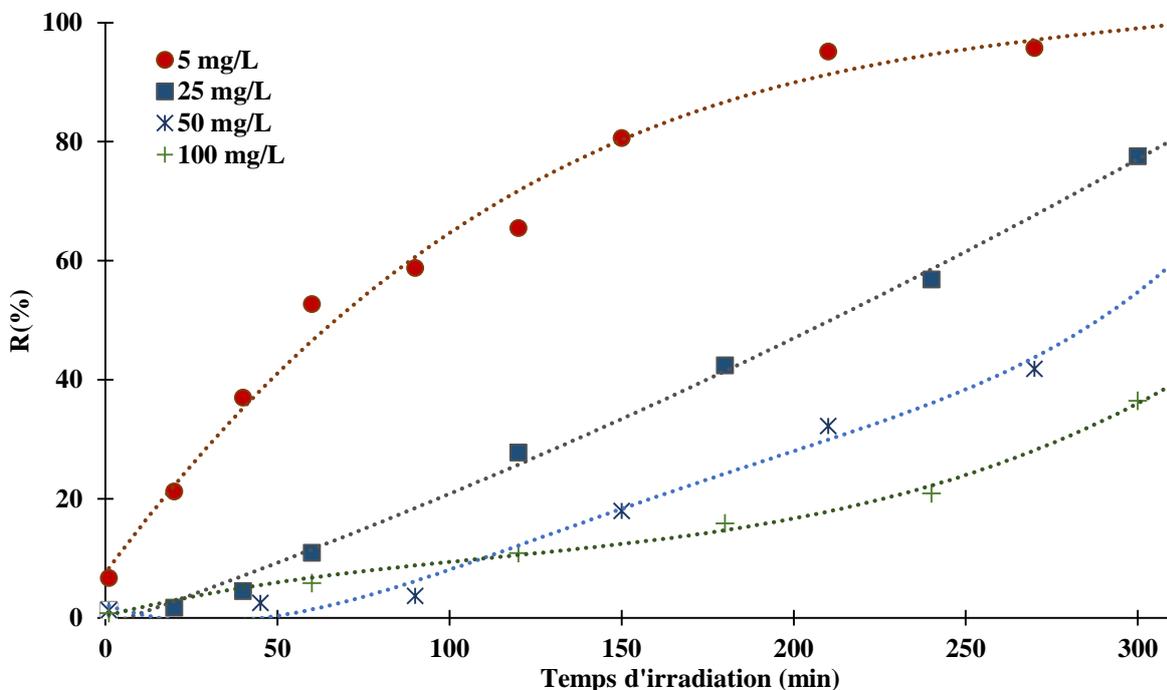


Figure 2. 16: Modélisation par RNA de l'effet de la concentration initiale du Cr(VI) sur le rendement de la photo-réduction du Cr(VI).

( $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]/[\text{Cr(VI)}] = 1,5$ ;  $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $V_{\text{agitation}} = 300 \text{ tr/min}$ ;  $V_{\text{réactionnel}} = 250 \text{ mL}$ ).

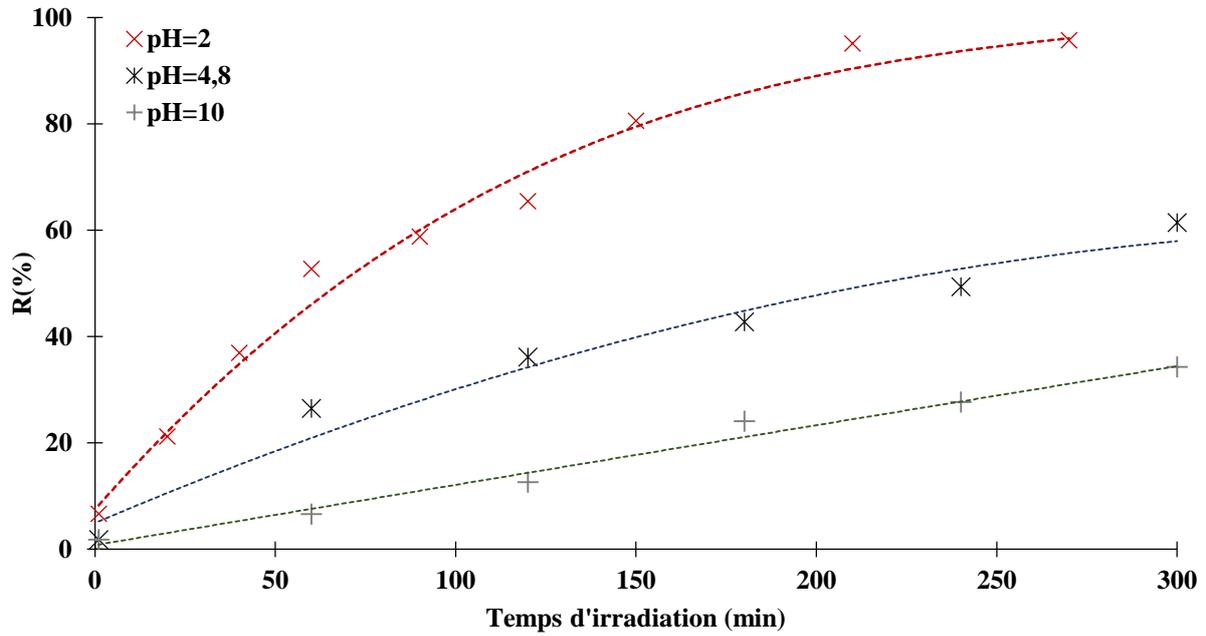


Figure 2. 17: Modélisation par RNA de l'effet du pH du milieu sur le rendement de la photo-réduction du Cr(VI).

([Cr(VI)] = 5 mg/L; [C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>]/[Cr(VI)]=1,5 ; [TiO<sub>2</sub>]= 1 g/L ; V<sub>agitation</sub> = 300 tr/min ; V<sub>réactionnel</sub> = 250 mL).

**Chapitre 3: Etude expérimentale de la dégradation photocatalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire et modélisation par les réseaux de neurones artificiels**

### 3. Etude expérimentale de la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire et modélisation par les réseaux de neurones artificiels

#### 3.1 Matériels et méthodes

##### 3.1.1 Dispositif expérimental

L'étude de la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire, effectuée à l'unité de Développement des Equipements Solaires (UDES) (Sebti et al., 2017), a pour objectif l'évaluation de l'effet des conditions opératoires sur le rendement de décoloration à savoir : la concentration initiale en tartrazine, le dosage du photo-catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ), le pH et le temps d'irradiation.

La dégradation photo-catalytique de solutions artificielles de tartrazine sous rayonnement solaire s'est faite en mode batch en utilisant des erlenmeyers de 500 ml (figure 3.1). Le plateau magnétique est alimenté par un système de production d'électricité par panneaux photovoltaïques



Figure 3. 1: Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire.

##### 3.1.2 Source de rayonnement

Le suivi du flux solaire s'est fait par le biais d'un pyranomètre. Cet appareil nous a permis de mesurer la puissance du rayonnement solaire global en ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) à des intervalles de temps de 05 minutes.

##### 3.1.3 Produits utilisés

###### a. Polluant

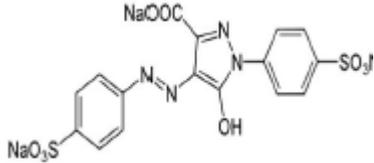
La tartrazine est un colorant jaune azoïque de synthèse (E102) de formule chimique brute  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$ , largement utilisé dans les industries alimentaires, cosmétiques et textiles. En France, elle est couramment utilisée dans les produits alimentaires (chips, corn flakes, muesli, soupes instantanées, pickles, moutardes). En Algérie, elle est vendue comme ersatz de safran à telle enseigne que de nombreux consommateurs la prennent pour du safran très utilisé dans la cuisine traditionnelle. Des études (Gallen and Pla, 2013; Gao et al., 2011) ont montré que la tartrazine augmente les symptômes liés au trouble du déficit de l'attention et de l'hyperactivité (TDHA) chez les enfants. En plus d'être associée à des risques d'urticaire et d'allergie, la tartrazine aurait aussi un impact chez les asthmatiques

**Chapitre 3 : Etude expérimentale de la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire et modélisation par les RNA**

qui verraient leurs symptômes s'aggraver après consommation. Par ailleurs, selon le procédé de fabrication utilisé, l'aluminium peut pénétrer dans ce colorant ce qui augmenterait les risques de maladies neuro-dégénératives telles qu'Alzheimer et Parkinson. Elle peut également induire des dommages de la molécule d'ADN dans le foie et le rein à des doses égales à 500 mg/Kg (Sasaki et al., 2002).

Le tableau 3.1 présente la structure chimique et les propriétés physico-chimiques du colorant utilisé.

**Tableau 3. 1 : Caractéristiques physico-chimiques de la tartrazine.**

Nom	Tartrazine ou E 102
Etat physique	Solide de couleur jaune
Structure	
Formule moléculaire	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>
Poids moléculaire (g/mol)	534,36
Matières insolubles dans l'eau (%)	0,01
Solubilité dans l'eau à 20°C (g/L)	200
$\lambda_{\max}$ d'absorption (nm)	427
Pureté (%)	68

**b. Semi-conducteur**

Les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur utilisé dans cette partie de travail sont reportées dans le tableau 2.1 (partie 2, chapitre 2)

**c. Réactifs chimiques**

Les solutions sont préparées avec de l'eau distillée. Le pH est ajusté aux valeurs désirées par addition d'une solution de chlorure d'hydrogène (HCl) ou d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH).

**3.1.4 Méthodes d'analyse**

- La détermination de la concentration résiduelle du polluant organique a été faite par spectrophotométrie UV-Visible sous une longueur d'onde de 427 nm à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type Shimadzu UV1800 piloté par un ordinateur.
- Le pH des solutions est mesuré à l'aide d'un multi-paramètre de type Consort C3010.
- La teneur en carbone organique a été déterminée avec un analyseur de laboratoire de marque Sievers InnoVox/GE.

### 3.1.5 Protocole expérimental

Des solutions simulées du polluant, obtenues par dissolution de quantités adéquates de poudre de colorant, ont été préparées puis homogénéisées sous obscurité pendant 20 minutes (Mohammadi et al., 2015b). A l'issue de ce temps, les solutions ont été exposées au rayonnement solaire sous différentes conditions opératoires. Le rendement de dégradation de la tartrazine, obtenu sous différentes conditions opératoires, a été calculé par le biais de l'équation 2.1 (partir2, chapitre 2).

### 3.2 Etude expérimentale

La dégradation photo-catalytique de la tartrazine, sous rayonnement solaire dont l'intensité a varié de 327 – 936 W/m<sup>2</sup>, s'est faite sur la base de l'étude de l'influence de divers paramètres notamment la masse de TiO<sub>2</sub>, la concentration initiale en tartrazine, le pH, l'intensité du rayonnement solaire mais aussi sur l'estimation du degré de minéralisation de ce polluant.

#### 3.2.1 Etude de l'effet combiné 'photo-catalyseur (TiO<sub>2</sub>) /rayonnement solaire' sur le rendement d'élimination de la tartrazine

Trois tests préliminaires ont été menés afin de déterminer le procédé le plus performant parmi ceux intervenant dans la photo-catalyse à savoir : l'adsorption, la photolyse et la photo-catalyse proprement dite. Les expérimentations ont été réalisées en maintenant la concentration initiale en tartrazine à 10 mg/L et la concentration du catalyseur à 0,3 g/L.

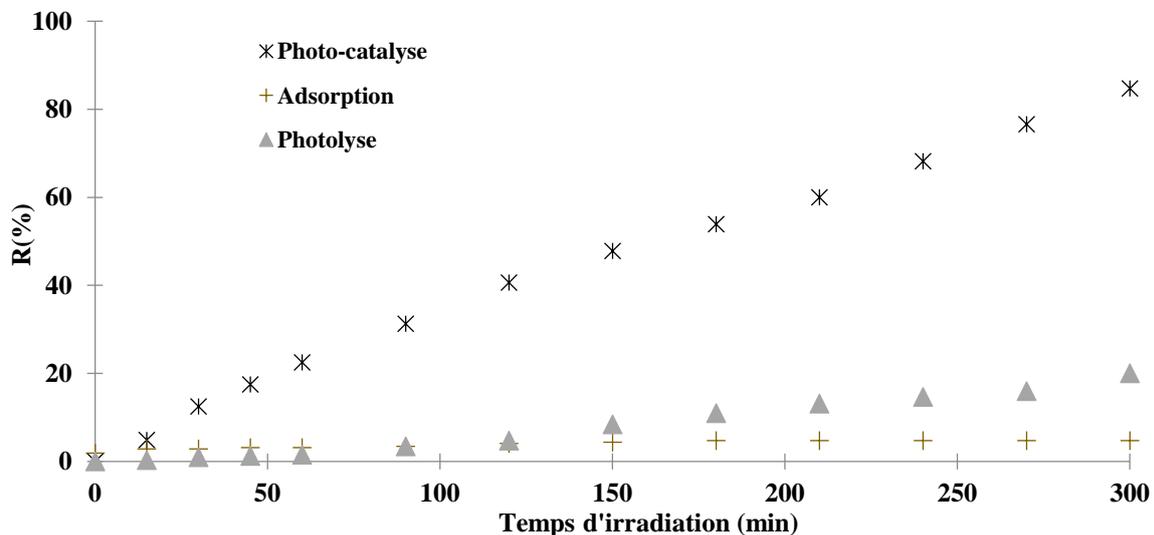


Figure 3. 2:Rendement d'élimination de la tartrazine par adsorption, photolyse et photo-catalyse.

([tartrazine]<sub>0</sub> = 10 mg/L ; pH libre (6,8 – 7) ; V<sub>agitation</sub> = 300 tr/min ; V<sub>réactionnel</sub> = 250 mL ; Intensité du rayonnement solaire [327-936] W/m<sup>2</sup> ).

Nous constatons qu'en absence du rayonnement solaire, le taux d'élimination de la tartrazine par adsorption sur les particules solides du TiO<sub>2</sub> enregistré est de 6%, après un temps de contact de 5 heures. Comparativement à l'adsorption, le rendement d'élimination du colorant par photolyse pendant le même

temps réactionnel est meilleur et atteint 22 %. Toutefois, l'efficacité de la photolyse reste limitée et cette technique de traitement ne permet pas d'avoir une élimination totale du polluant.

### 3.2.2 Influence de la concentration en $\text{TiO}_2$ sur le rendement d'élimination de la tartrazine

Les expériences ont été réalisées avec des concentrations en catalyseur comprises entre 0,05 et 1 g/L et ce, pour une concentration initiale en tartrazine de 10 mg/L, un pH libre de 6,8 – 7 et une vitesse d'agitation de 300 tr/min. Les résultats obtenus sont mis en relief par la figure 3.3.

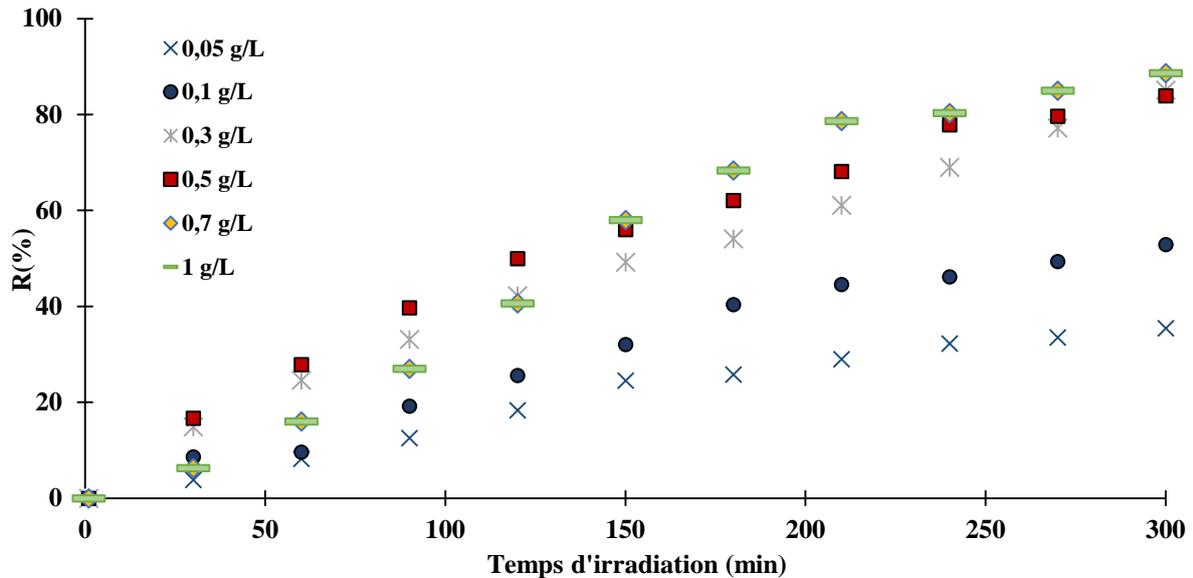


Figure 3. 3: Influence de la masse du photo-catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) sur le rendement d'élimination de la tartrazine.

( $[\text{tartrazine}]_0 = 10 \text{ mg/L}$  ; pH libre (6,8 – 7) ;  $V_{\text{agitation}} = 300 \text{ tr/min}$  ;  $V_{\text{réactionnel}} = 250 \text{ mL}$  ; Intensité du rayonnement solaire [327-936]  $\text{W/m}^2$  ).

Les résultats montrent que le rendement de dégradation de la tartrazine augmente avec l'augmentation de la concentration en  $\text{TiO}_2$ . L'accroissement du rendement serait dû à l'augmentation des sites actifs du fait d'une présence de plus en plus importante de ce catalyseur ce qui induit une formation plus accrue de radicaux hydroxyles responsables de la dégradation.

Cependant, nous remarquons qu'au-delà de 0,3 g/L en  $\text{TiO}_2$ , l'écart entre les courbes obtenues devient de moins en moins perceptible. En effet, en présence de fortes concentrations en catalyseur, la turbidité du milieu réactionnel augmente ce qui empêche la pénétration du rayonnement solaire. Ce résultat, bien connu dans la littérature, se traduit par la réduction du nombre de sites efficacement excités et par conséquent par la diminution du nombre de radicaux hydroxyles générés (Al-Dawery, 2013; Chekir et al., 2016b; Hashim et al., 2012).

### 3.2.3 Influence de la concentration initiale en tartrazine sur le rendement d'élimination de la tartrazine

L'influence de ce paramètre sur le rendement d'élimination de la tartrazine s'est faite sur un intervalle de concentration du polluant allant de 5 à 40 mg/L et ce, pour une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 0,3 g/L et un pH libre 6,8 – 7. Les résultats obtenus sont schématisés par la figure 3.4.

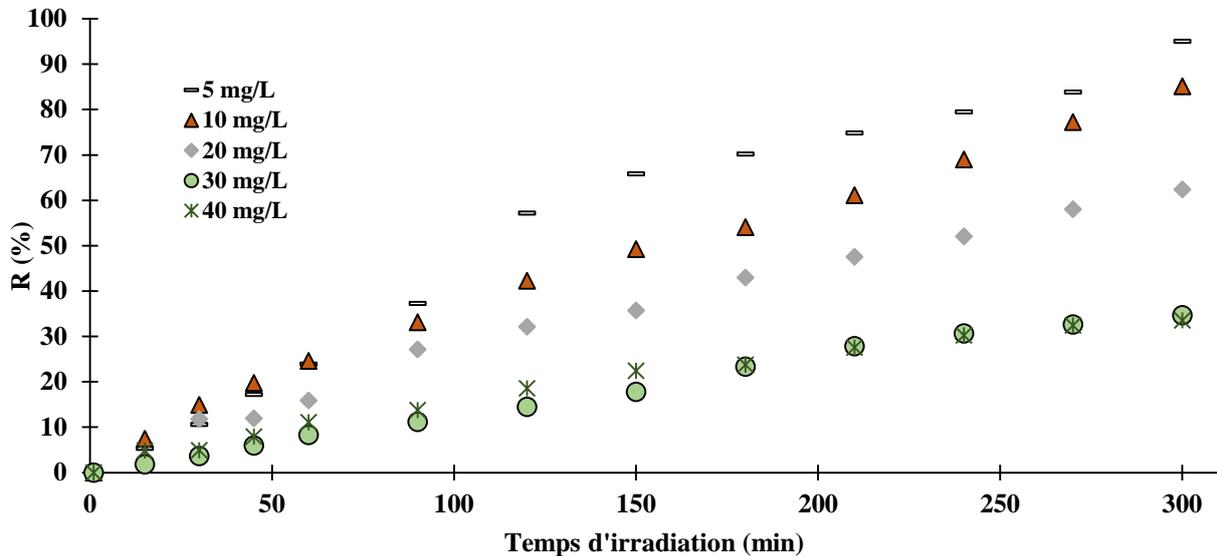


Figure 3. 4:Influence de la concentration initiale en tartrazine sur le rendement d'élimination de la tartrazine.

( $[\text{TiO}_2]= 0,3 \text{ g/L}$  ; pH libre (6,8 – 7) ;  $V_{\text{agitation}} = 300 \text{ tr/min}$  ;  $V_{\text{réactionnel}}=250 \text{ mL}$  ; Intensité du rayonnement solaire [327-936]  $\text{W/m}^2$ ).

Nous remarquons que l'effet de la concentration initiale en tartrazine est inversement proportionnel au taux d'élimination. Les meilleurs rendements ont été obtenus avec des suspensions aqueuses faiblement concentrées en polluant.

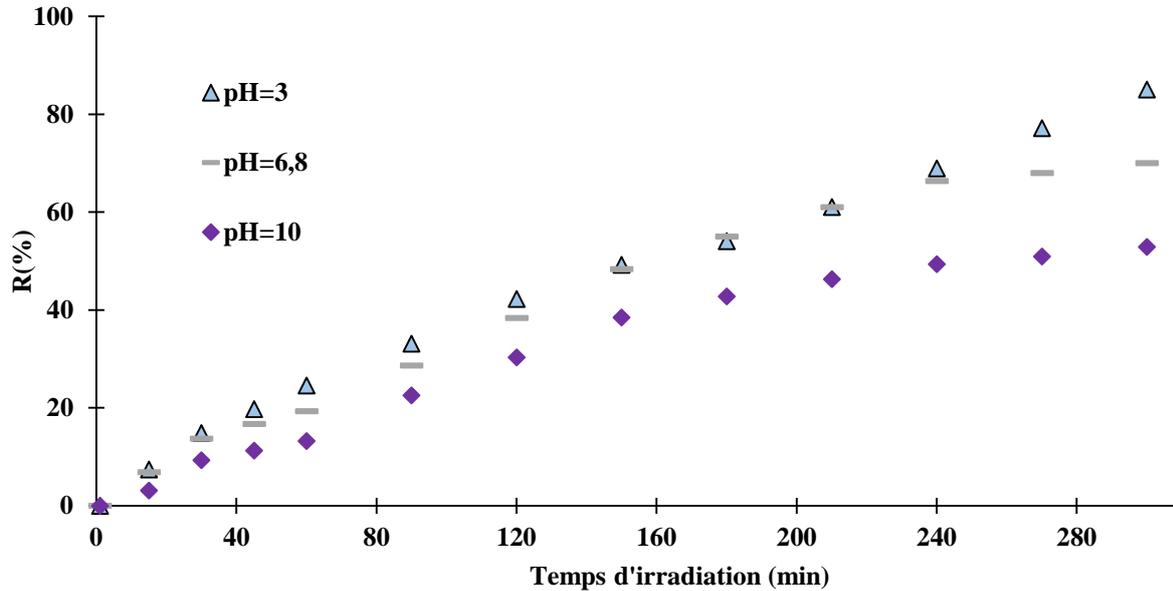
Pour une même masse de catalyseur, la photo-génération des radicaux hydroxyles, dans les suspensions aqueuses, diminue au fur et à mesure que la concentration en tartrazine augmente. Ceci est dû au recouvrement des sites actifs du  $\text{TiO}_2$  par les molécules de colorant. De plus, lorsque la concentration en tartrazine devient importante, un effet écran se produit empêchant l'absorption de la lumière par les particules solides du catalyseur ce qui réduit l'activité photo-catalytique du système UV/ $\text{TiO}_2$ . Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Chekir et al. (2016b), Al-Dawery (2013) et Hashim et al. (2012).

### 3.2.4 Influence du pH du milieu réactionnel sur le rendement d'élimination de la tartrazine

Afin d'étudier l'influence du pH du milieu réactionnel sur le rendement d'élimination de la tartrazine par voie photo-catalytique, nous avons choisi de travailler dans trois zones de pH (pH=3; 6,8 et 10). Les concentrations en polluant et en catalyseur ont été fixées respectivement à 10 mg/L et à 0,3 g/L.

**Chapitre 3 : Etude expérimentale de la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire et modélisation par les RNA**

Les valeurs de pH choisies ont été obtenues par ajustement avec HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N). Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 3.5.

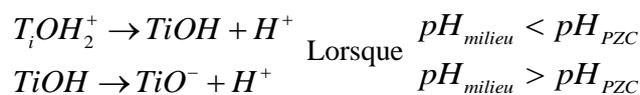


**Figure 3. 5: Influence du pH du milieu réactionnel sur le rendement d'élimination de la tartrazine.**

**([tartrazine]<sub>0</sub> = 10 mg/L ; [TiO<sub>2</sub>] = 0,3 g/L ; V<sub>agitation</sub> = 300 tr/min ; V<sub>réactionnel</sub> = 250 mL ; Intensité du rayonnement solaire [327-936] W/m<sup>2</sup>).**

Des taux d'abattement considérables dépassant les 50 % ont été enregistrés après un temps réactionnel de cinq heures et ce, pour les trois valeurs de pH considérées. Cependant, le meilleur rendement (86 %) a été obtenu en milieu très acide (pH=3).

En raison de leur caractère amphotère, l'activité photo-catalytique de certains catalyseurs notamment le TiO<sub>2</sub> dépend fortement du pH du milieu réactionnel. En effet, plusieurs auteurs (Bethi et al., 2016; Sakkas et al., 2010) ont mis en évidence l'influence de ce paramètre sur les charges portées par la surface des catalyseurs et sur la taille des agrégats éventuellement formés. Le pH pour lequel la charge de la surface d'un photo-catalyseur est nulle s'appelle Point zéro de charge (pH<sub>PZC</sub>) ou point isoélectrique (PIE). Pour le TiO<sub>2</sub>, ce pH<sub>PZC</sub> est compris approximativement entre 6 et 6,5. Pour des valeurs de pH supérieures au pH<sub>PZC</sub>, la surface du TiO<sub>2</sub> se charge négativement. Dans ce cas, les ions  $TiO^-$  sont dominants sur la surface et de ce fait, l'adsorption des cations, par attraction électrostatique, est favorisée. Pour des valeurs de pH inférieures au pH<sub>PZC</sub>, le TiO<sub>2</sub> se charge positivement. La présence d'ions de type  $TiOH_2^+$  à sa surface induit l'adsorption des anions.



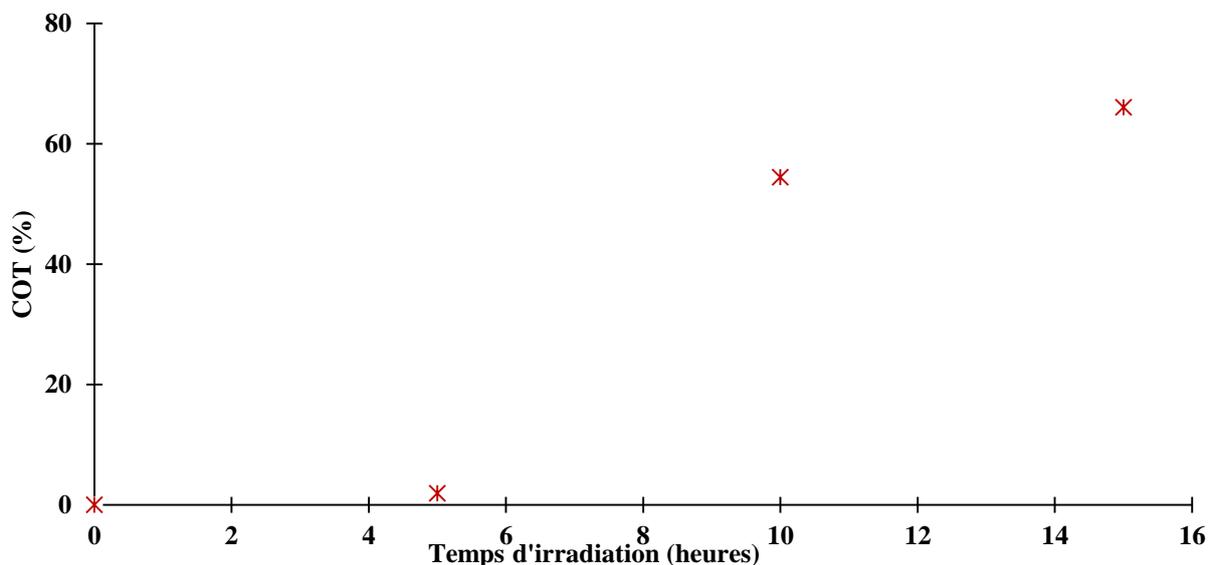
Le rendement de 86% ainsi obtenu à pH=3 peut alors s'expliquer par la charge surfacique positive du TiO<sub>2</sub> qui conduit vers une attraction électrostatique des molécules de la tartrazine qui elles sont chargées négativement.

### **3.3 Etude de l'efficacité du système photo-catalytique UV solaire/TiO<sub>2</sub> sur la minéralisation de la tartrazine**

L'objectif recherché dans le traitement photo-catalytique des eaux chargées en colorants est non seulement l'abattement de la couleur mais également la minéralisation complète de toute la matière organique en dioxyde de carbone.

En effet, la réduction de la concentration résiduelle d'un polluant organique ne suffit pas pour garantir l'efficacité épuratrice d'un système de traitement UV/TiO<sub>2</sub> car lorsque ce polluant est soumis à une source d'irradiation en présence de TiO<sub>2</sub>, plusieurs réactions se produisent amenant à la formation d'une multitude de composés organiques (intermédiaires) qui se révèlent quelques fois beaucoup plus toxiques que la molécule de départ (Tanaka et al., 2000). En ce qui concerne la molécule de la tartrazine, les intermédiaires susceptibles de se produire sont les amines aromatiques. Ces dernières, lorsqu'elles sont oxydées, peuvent devenir des composés carcinogènes (Andriantsiferana et al., 2014; Catano et al., 2012; Tanaka et al., 2000). Il est donc primordial d'estimer le degré de minéralisation du polluant lors de la réaction photo-catalytique et ce, par le dosage du carbone organique total (COT).

Dans notre cas, nous avons suivi l'abattement temporel du COT lors de la dégradation photo-catalytique d'un échantillon aqueux de tartrazine à 10 mg/L en présence de 0,3 g/L de TiO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus sont mis en relief par la figure 3.6.



**Figure 3. 6: Abattement du COT lors de la dégradation de la tartrazine en fonction du temps.**

([tartrazine]<sub>0</sub> = 10 mg/L ; [TiO<sub>2</sub>] = 0,3 g/L ; pH libre ; V<sub>agitation</sub> = 300 tr/min ; V<sub>réactionnel</sub> = 250 mL Intensité du rayonnement solaire [327-936] W/m<sup>2</sup>).

### Chapitre 3 : Etude expérimentale de la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire et modélisation par les RNA

Nous constatons que le taux d'abattement du COT mesuré après un temps réactionnel de cinq heures est négligeable (1,6 %) bien que la décoloration de la solution de tartrazine, à ce même temp, soit très importante. Cela indique, que même si le colorant est complètement dégradé, les produits organiques intermédiaires issus de son oxydation se transforment difficilement en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Au-delà de cinq heures, nous assistons à une accélération de la cinétique de minéralisation. En effet, après des temps d'irradiation de 10 et 15 heures, les taux de réduction du COT atteignent 54 et 66 % respectivement. Il est clair maintenant que la minéralisation complète de la matière organique nécessite un temps d'exposition allant au-delà de la gamme de temps choisie.

#### 3.4 Modélisation par les réseaux de neurones artificiels

Tout comme pour le Cr(VI), la stratégie de détermination du modèle neuronal le plus performant a consisté en la mise en œuvre de toutes les configurations possibles engendrées par la variation des trois paramètres que sont le nombre de neurones cachés, l'algorithme d'apprentissage et la fonction de transfert et au test de leurs capacités à prédire le rendement photo-catalytique. Les critères de comparaison entre les différentes architectures neuronales, retenus dans cette étude, sont l'erreur quadratique moyenne et le coefficient de corrélation.

##### 3.4.1 Les étapes de l'élaboration du modèle neuronal

###### a. Constitution de la base de données

###### a.1 Sélection de la base de données

Les résultats expérimentaux, issus de la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire, ont été utilisés comme base de données pour la conception des modèles neuronaux. L'intensité du rayonnement solaire ainsi que les quatre variables expérimentales à savoir : la concentration en TiO<sub>2</sub>, la concentration initiale en tartrazine, le pH du milieu réactionnel et le temps d'irradiation ont constitué les entrées du réseau tandis que le rendement de la dégradation photo-catalytique de la tartrazine a été choisi comme sortie. La liste des 157 données extraites de l'étude expérimentale a été randomisée d'une manière complètement aléatoire en utilisant un script Matlab à part afin de pouvoir constituer une base de données significative en vue de l'élaboration du modèle prédictif.

Le tableau 3.2 donne l'intervalle de variation de chaque variable expérimentale.

Tableau 3. 2: Intervalle de variation des variables expérimentales.

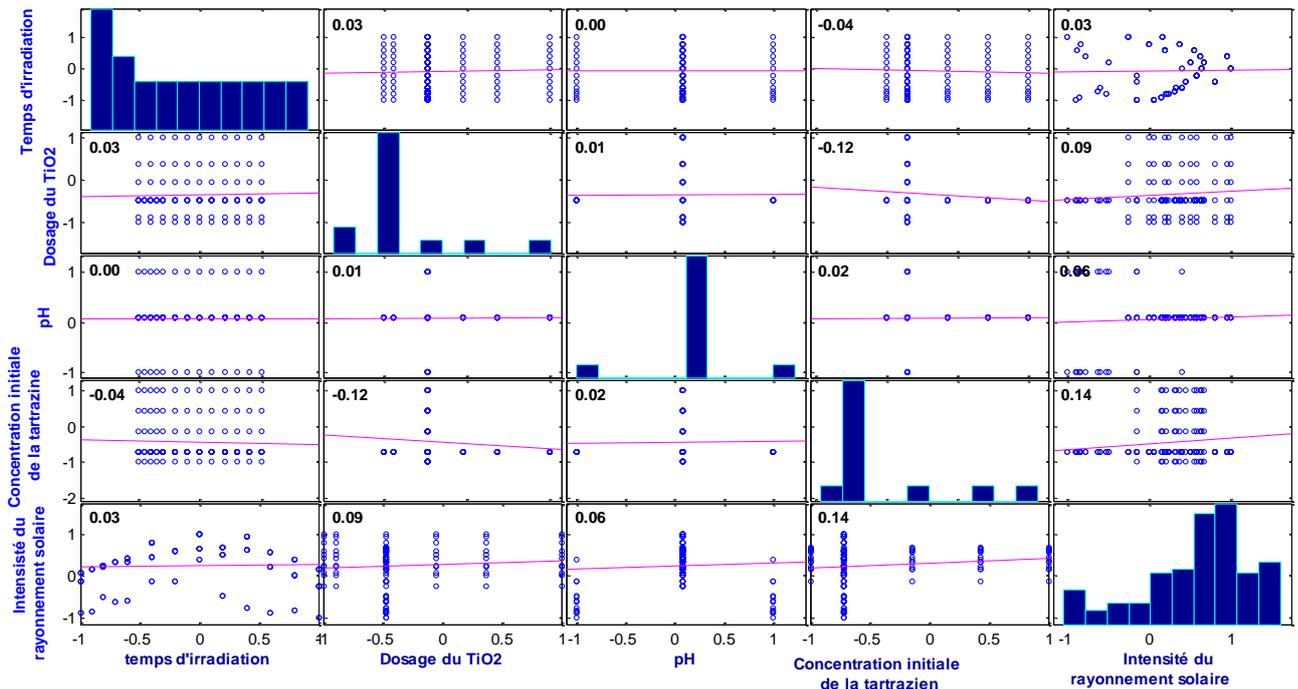
Variable expérimentale	Intervalle de variation
Concentration en TiO <sub>2</sub> (g/L)	0,05 - 1
Concentration initiale en tartrazine (mg/L)	5 - 40
pH du milieu réactionnel	3 - 10
Temps d'irradiation (min)	1 - 300
Intensité du rayonnement solaire (W/m <sup>2</sup> )	327 -936

**a.2 Normalisation**

La fonction “mapminmax” a été utilisée pour normaliser les données issues de l’étude expérimentale de la photo dégradation de la tartrazine dans un système UV/TiO<sub>2</sub> de telle sorte que toutes les valeurs soient comprises entre -1 et 1.

**a.3 Analyse statistique de la base de données**

Le nombre de paires de variables possibles tirées de la liste des cinq variables d’entrée est 10. La figure 3.7 présente les coefficients de corrélation entre les paires de variables. Ce calcul est effectué en utilisant les variables normalisées.



**Figure 3. 7: Coefficients de corrélation de Bravais-Pearson entre les variables d’entrée.**

Nous constatons que les indices de corrélation entre les paires de variables sont compris dans l’intervalle [0 ; 0,14]. Les faibles valeurs enregistrées ont démontré que les cinq variables d’entrée sont faiblement corrélées entre elles. Par conséquent, les cinq variables ont été retenues pour l’élaboration du modèle neuronal.

**b. Conception du modèle**

Pour la conception du modèle neuronal optimal, la démarche présentée dans la section 2.3.1 (chapitre 2, partie 2) a été suivie. En effet, le programme développé est flexible et s’adapte facilement pour simuler n’importe quel procédé.

### 3.4.2 Optimisation de l'architecture neuronale et choix du réseau

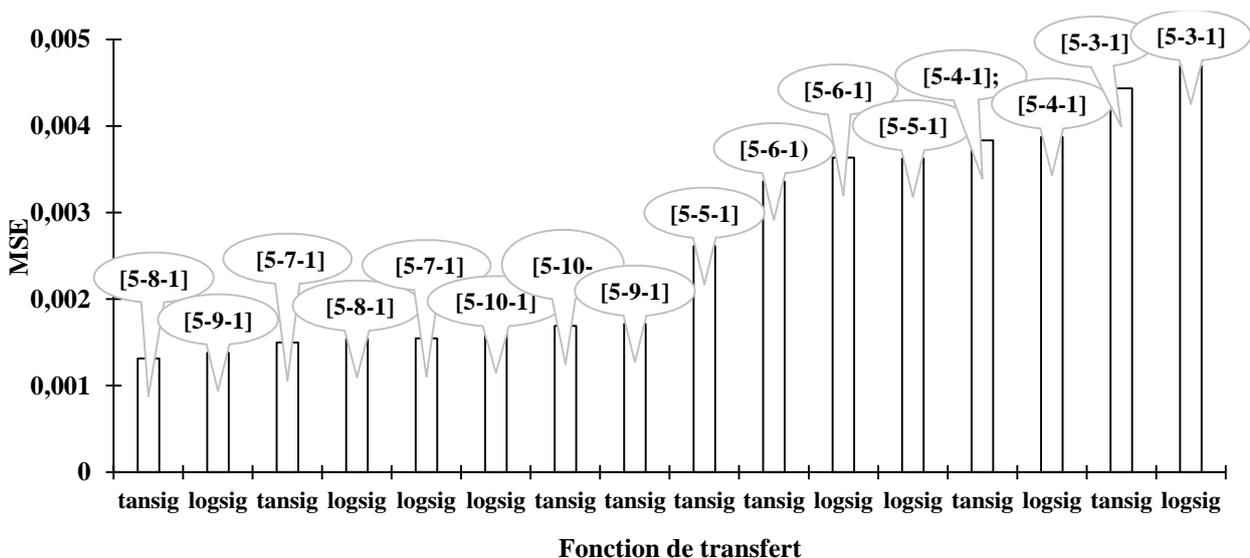
#### a. Choix du réseau optimal

Après avoir implémenté le réseau feedforward multicouches dans Matlab, les paramètres de conception neuronale ont été variés et l'effet de chaque paramètre sur la performance de prédiction du taux de décoloration de la tartrazine a été observé puis enregistré dans une matrice afin de permettre une meilleure visualisation et un traitement rapide des résultats. Dans le cadre de ce travail, l'approche de validation croisée a été considérée pour limiter le phénomène de sur-apprentissage. Cette approche est communément utilisée pour contrôler la complexité du réseau et pour améliorer ses performances de généralisation (Khataee and Kasiri, 2010; Mota et al., 2014). La capacité prédictive des différentes architectures neuronales a été estimée sur l'ensemble de validation. L'erreur quadratique moyenne (MSE) et le coefficient de détermination ( $R^2$ ) ont été utilisés pour décider des performances globales des réseaux développés.

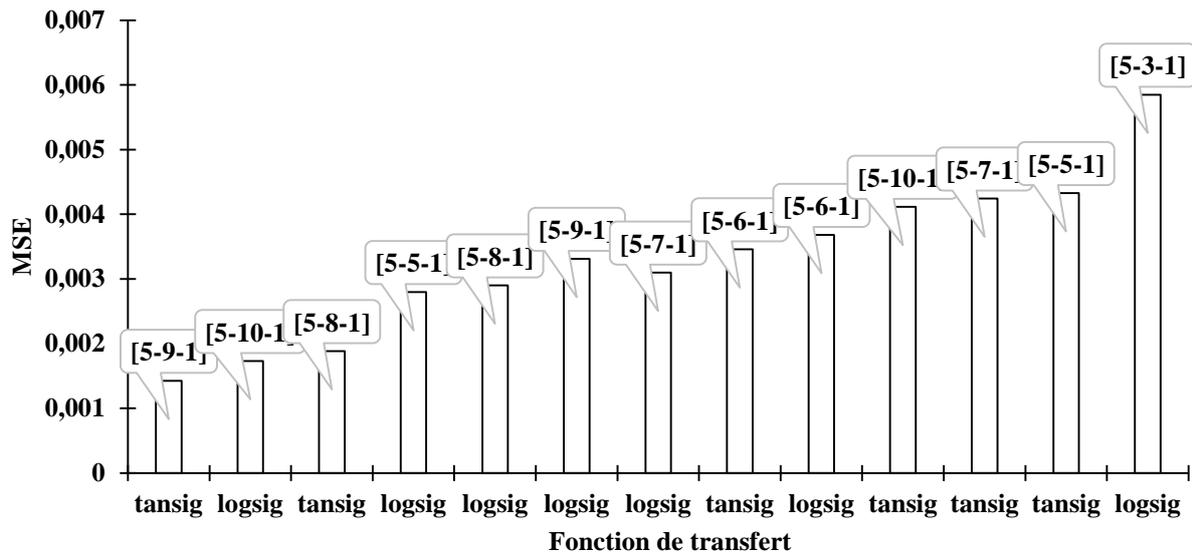
Il est utile de noter que parmi les 400 réseaux générés par le programme, 35 réseaux ont permis la prédiction du taux d'élimination de la tartrazine avec une erreur quadratique moyenne inférieure à 0,0060 et un coefficient de corrélation supérieur à 0,99.

La comparaison de la capacité de prédiction des différentes architectures neuronales a montré que parmi les dix algorithmes d'apprentissage expérimentés, l'algorithme de régularisation bayésienne (trainbr) est le plus performant suivi par l'algorithme de Levenberg-Marquardt (trainlm).

Les histogrammes des figures 3.8 et 3.9 illustrent les variations de l'erreur de prédiction pour les réseaux de neurones optimaux dont les poids synaptiques ont été ajustés par les algorithmes d'apprentissage trainbr et trainlm.



**Figure 3. 8: Variation de l'erreur quadratique moyenne des réseaux de neurones optimaux entraînés par l'algorithme d'apprentissage de régularisation bayésienne.**



**Figure 3. 9:Variation de l'erreur quadratique moyenne des réseaux de neurones optimaux entraînés par l'algorithme de Levenberg- Marquardt.**

Les histogrammes des figures 3.8 et 3.9 ont révélé que les meilleures corrélations sont obtenues avec les fonctions d'activation non linéaires (tangente hyperbolique et sigmoïde logarithmique) plutôt qu'avec les fonctions linéaires (linéaire et seuil). Ce résultat confirme le caractère non linéaire du mécanisme réactionnel.

Par conséquent, les quatre combinaisons (algorithme d'apprentissage – fonction d'activation) qui se sont montrées les plus performantes en termes de prédiction sont : (trainbr – tansig), (trainbr – logsig), (trainlm – logsig) et (trainlm–tansig) (figures 3.10 et 3.11).

Les résultats obtenus montrent aussi que la plupart des réseaux de neurones ont été validés avec des performances comparables (>0.99), et que l'architecture optimale constituée de huit neurones cachés correspond à la combinaison (trainbr, tansig).

Toutefois, pour l'algorithme d'apprentissage de régularisation bayésienne, une architecture avec 3 neurones cachés a permis de reproduire les résultats expérimentaux relatifs à l'élimination de la tartrazine avec un excellent coefficient de corrélation tant pour la fonction tansig que pour la fonction logsig.

L'analyse des tests, effectués sur la capacité prédictive des réseaux développés, a démontré que, bien que le réseau avec 3 neurones cachés soit un modèle de complexité faible comparé aux réseaux d'ordre élevé (nombre de neurones cachés supérieur à 3), il est capable d'atteindre les mêmes performances en terme de précision de prédiction. Ceci implique que le modèle neuronal doit être choisi d'une manière judicieuse afin d'obtenir un meilleur compromis entre les capacités de généralisation et la complexité de l'architecture.

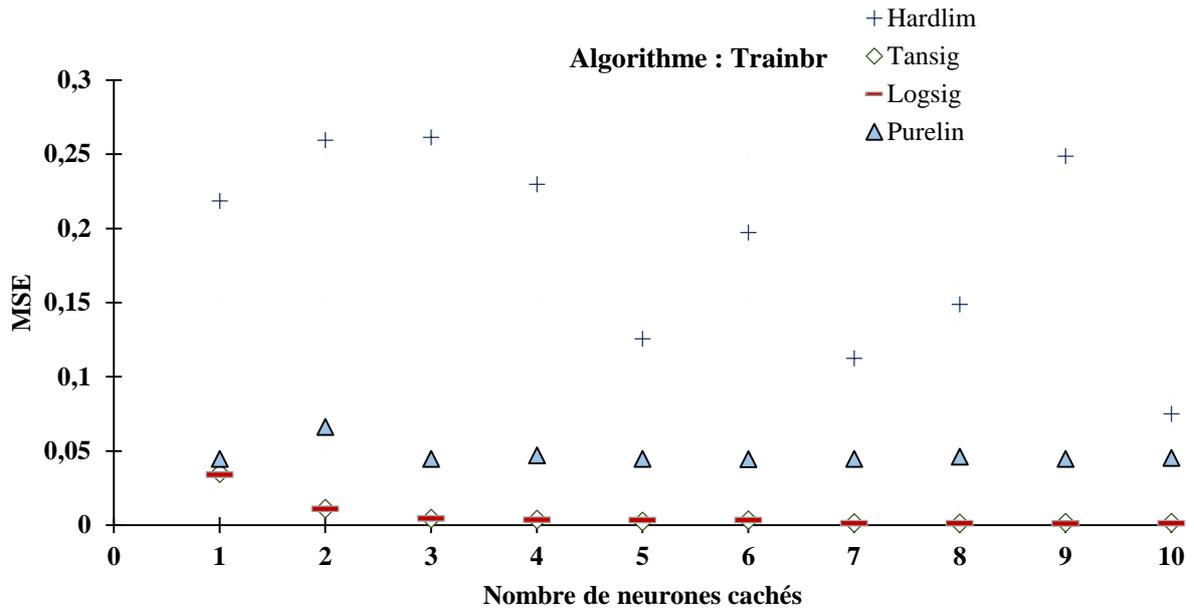


Figure 3. 10:Variation de l'erreur quadratique moyenne des réseaux de neurones entraînés par l'algorithme de régularisation bayésienne en fonction de type de la fonction de transfert et du nombre de neurones cachés.

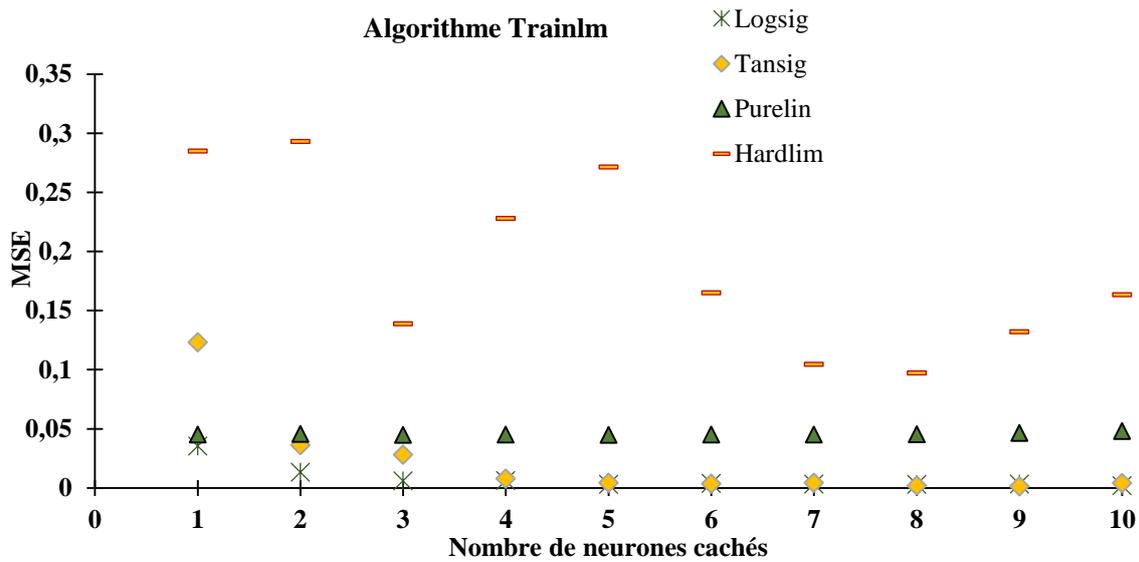


Figure 3. 11 : Variation de l'erreur quadratique moyenne des réseaux de neurones entraînés par l'algorithme de Levenberg - Marquardt en fonction du type de la fonction de transfert et du nombre de neurones cachés.

**b. Evaluation de la performance du réseau optimal 5 - 8 - 1**

L'architecture du réseau optimal est composée de cinq neurones dans la couche d'entrée, huit neurones dans la couche cachée et un neurone de sortie. La variation de l'erreur quadratique moyenne au cours de la phase d'apprentissage et de validation en fonction du nombre d'epoch est présentée par la figure 3.12.

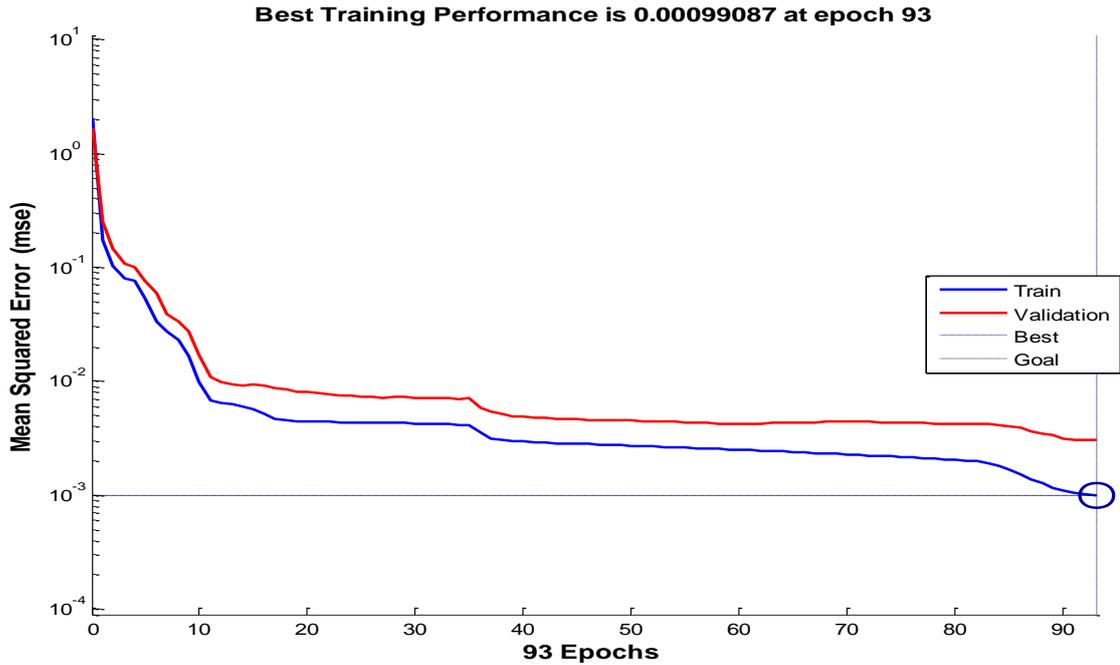


Figure 3. 12: Variation de la performance du réseau optimal en fonction du nombre d'époch lors de la phase d'apprentissage et de validation.

Comme illustré par la figure 3.12, l'apprentissage du réseau entraîne une réduction significative de l'erreur commise entre les valeurs expérimentales et celles qui sont prédites. Initialement, l'erreur d'apprentissage décroît rapidement jusqu'à la dixième epoch, au-delà elle se stabilise.

Les coefficients de corrélation entre les valeurs de rendement d'élimination de la tartrazine prédites et celles observées expérimentalement pour la base d'apprentissage, de validation et de test sont de 0,998 ; 0,997 et 0,997 respectivement. La juxtaposition de la droite du meilleur ajustement et la première bissectrice pour les trois bases de données a démontré la capacité de généralisation et de prédiction du réseau développé. Les courbes de régression linéaire sont schématisées par les figures 3.13, 3.14 et 3.15.

Chapitre 3 : Etude expérimentale de la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire et modélisation par les RNA

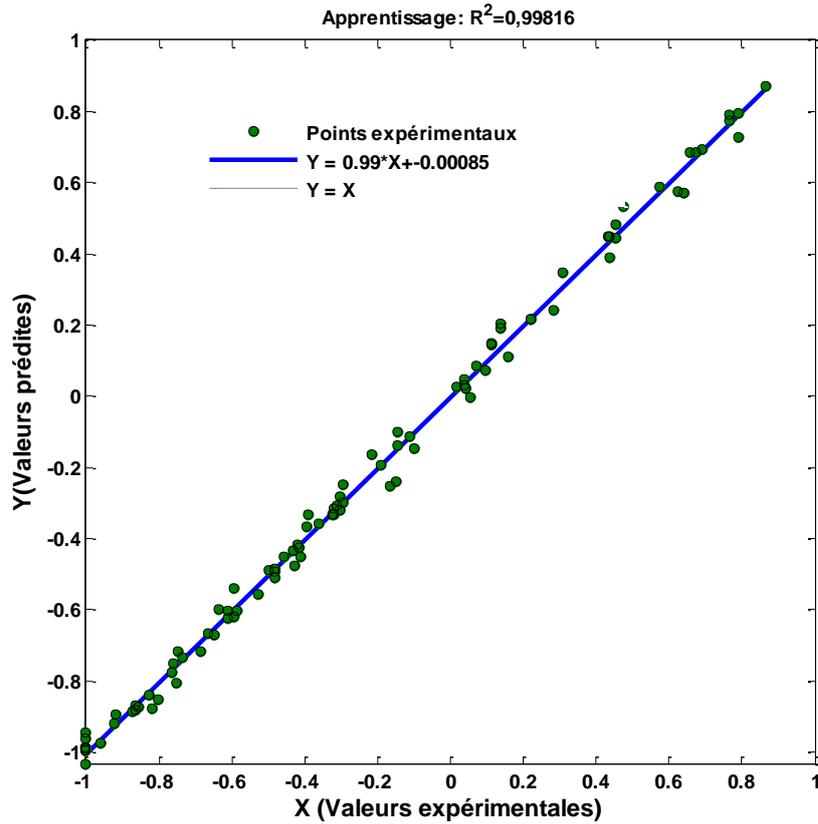


Figure 3. 13: Courbe de régression linéaire de rendement d'élimination de la tartrazine pour la base d'entraînement.

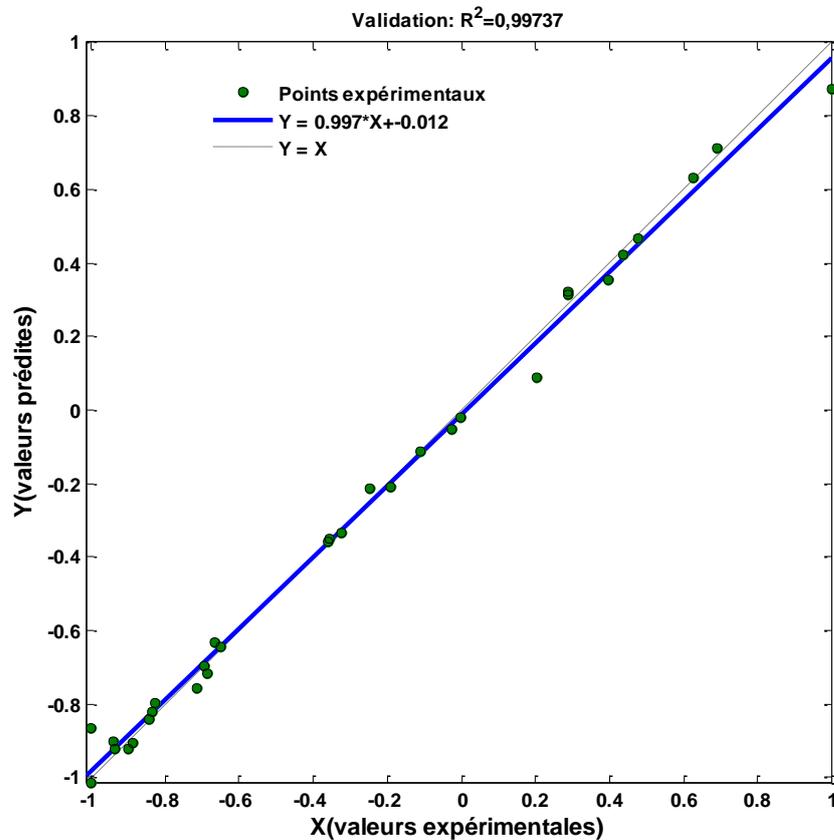
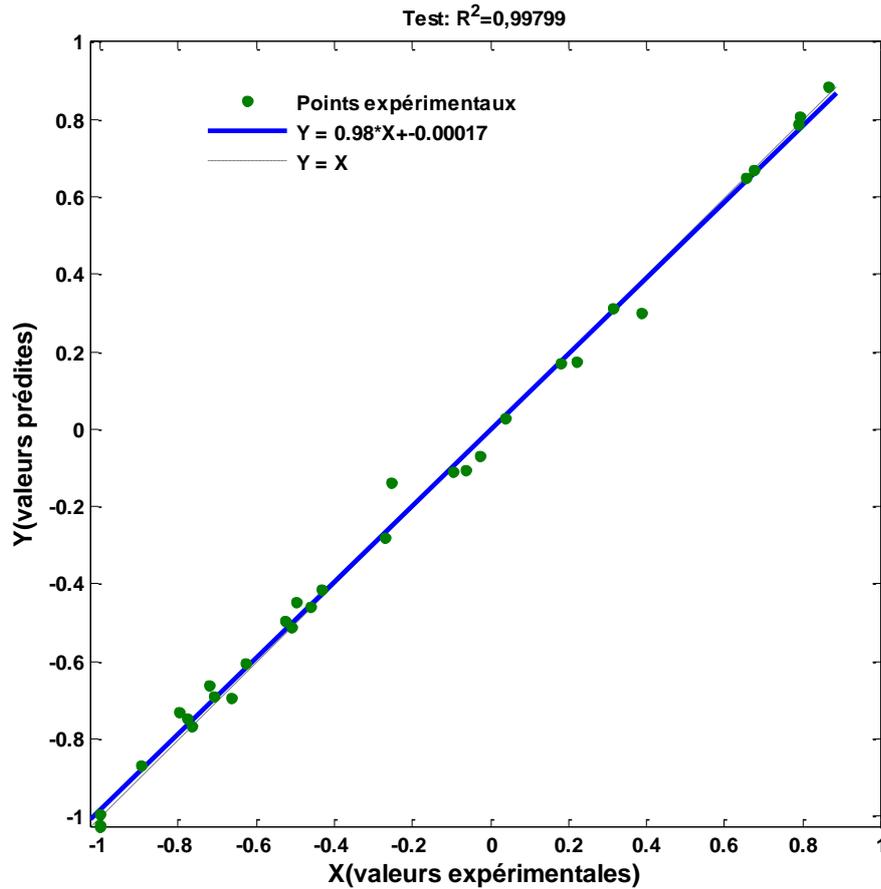


Figure 3. 14: Courbe de régression linéaire de rendement d'élimination de la tartrazine pour la base de validation.

**Chapitre 3 : Etude expérimentale de la dégradation photo-catalytique de la tartrazine sous rayonnement solaire et modélisation par les RNA**



**Figure 3. 15: Courbe de régression linéaire de rendement d'élimination de la tartrazine pour la base de test.**

**c. Evaluation de l'importance relative des variables d'entrée utilisées par le réseau optimal**

La matrice des poids et des biais du réseau optimal (5 -8 -1) est donnée dans le tableau 3.3.

**Tableau 3. 3: Matrice des poids synaptiques et des biais du réseau optimal.**

Poids synaptiques et biais : Couche d'entrée – Couche cachée							Poids synaptiques et biais : Couche cachée – Couche de sortie		
Neurone	Variable d'entrée					Biais	Neurone	Poids	biais
	[tartrazine] <sub>0</sub> (mg/L)	[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	pH initial	Intensité du Rayonnement solaire (W/m <sup>2</sup> )	Temps d'irradiation (min)				
<b>1</b>	-0,567	-0,327	0,923	-0,492	-0,418	0,741	<b>1</b>	-0,691	-0,347
<b>2</b>	-0,956	-1,749	-0,257	-0,107	0,444	1,459	<b>2</b>	-0,842	
<b>3</b>	-1,108	0,552	-1,395	0,040	0,965	1,126	<b>3</b>	-0,987	
<b>4</b>	2,045	3,022	-2,028	0,520	0,624	0,428	<b>4</b>	2,101	
<b>5</b>	0,163	0,872	0,569	0,138	0,447	0,750	<b>5</b>	-0,608	
<b>6</b>	-1,398	-0,281	1,595	-0,562	-0,341	-1,218	<b>6</b>	-0,890	
<b>7</b>	1,234	0,075	0,587	0,083	-1,097	-0,860	<b>7</b>	-0,981	
<b>8</b>	0,068	-1,390	0,655	0,198	1,119	1,031	<b>8</b>	1,220	

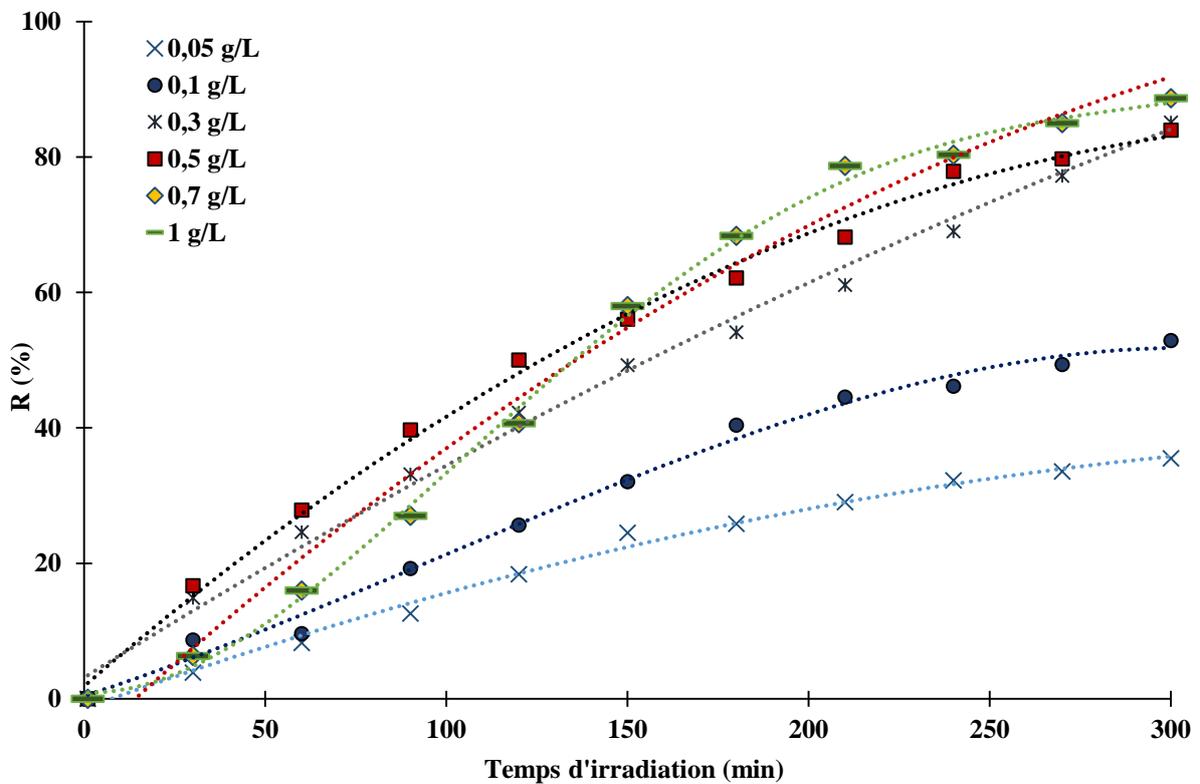
Les résultats de l'analyse des poids de connexion selon la méthode des "Poids", sont présentés dans le tableau 3.4.

**Tableau 3. 4: Ordre de pertinence des différentes variables d'entrée du modèle optimal.**

Variable d'entrée	Pertinence de la variable d'entrée	Ordre
Temps d'irradiation (min)	1,74	<b>1</b>
[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	0,77	<b>2</b>
[tartrazine] <sub>0</sub> (mg/L)	0,65	<b>3</b>
Intensité du rayonnement solaire (W/m <sup>2</sup> )	-0,18	<b>4</b>
pH du milieu réactionnel	-0,52	<b>5</b>

Nous remarquons que le temps d'exposition au rayonnement solaire est la variable la plus pertinente car son impact sur le rendement de la dégradation de la tartrazine est le plus fort.

La modélisation de l'élimination de la tartrazine par les réseaux de neurones aboutit aux figures 3.16, 3.17 et 3.18.



**Figure 3. 16: Modélisation par RNA de l'effet de la concentration en TiO<sub>2</sub> sur le rendement d'élimination de la tartrazine.**

([tartrazine]<sub>0</sub> = 10 mg/L ; pH libre (6,8 – 7) ; V<sub>agitation</sub> = 300 tr/min ; V<sub>réactionnel</sub> = 250 mL ; Intensité du rayonnement solaire [327-936] W/m<sup>2</sup> ).

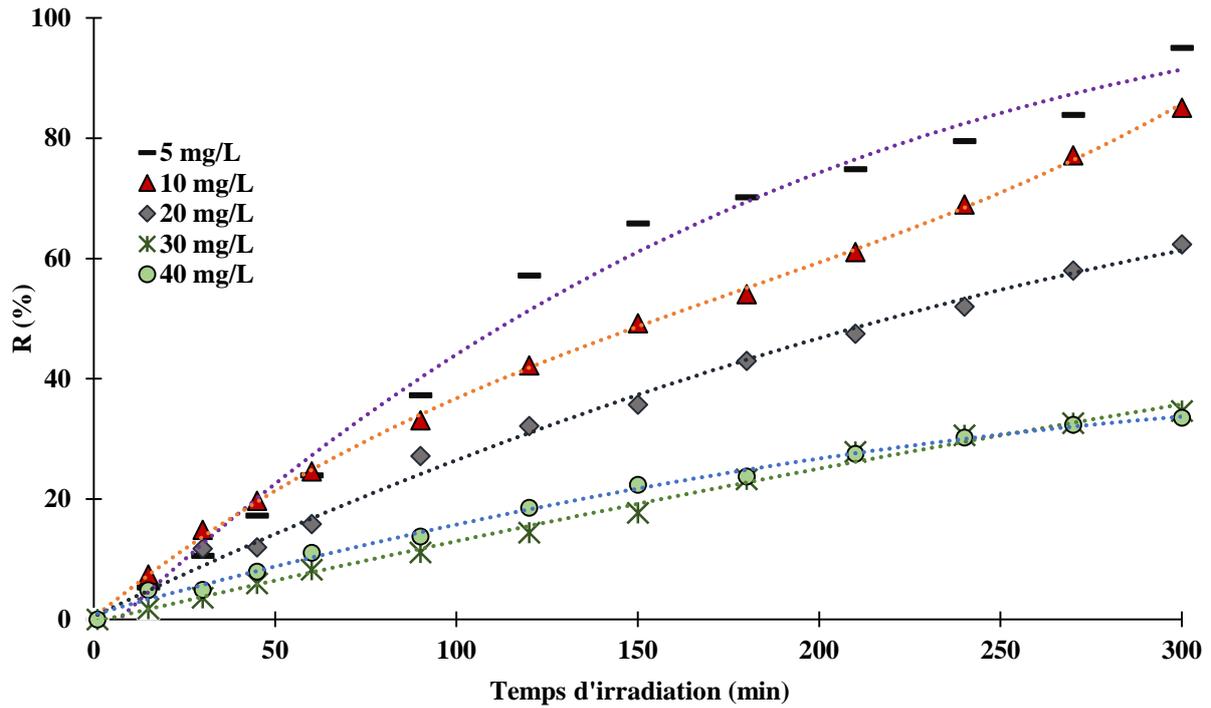


Figure 3. 17: Modélisation par RNA de l'effet de la concentration initiale en tartrazine sur le rendement d'élimination de la tartrazine.

( $[\text{TiO}_2]$  = 0,3 g/L ; pH libre (6,8 – 7) ;  $V_{\text{agitation}}$  = 300 tr/min ;  $V_{\text{réactionnel}}$  = 250 mL ; Intensité du rayonnement solaire [327-936] W/m<sup>2</sup>)

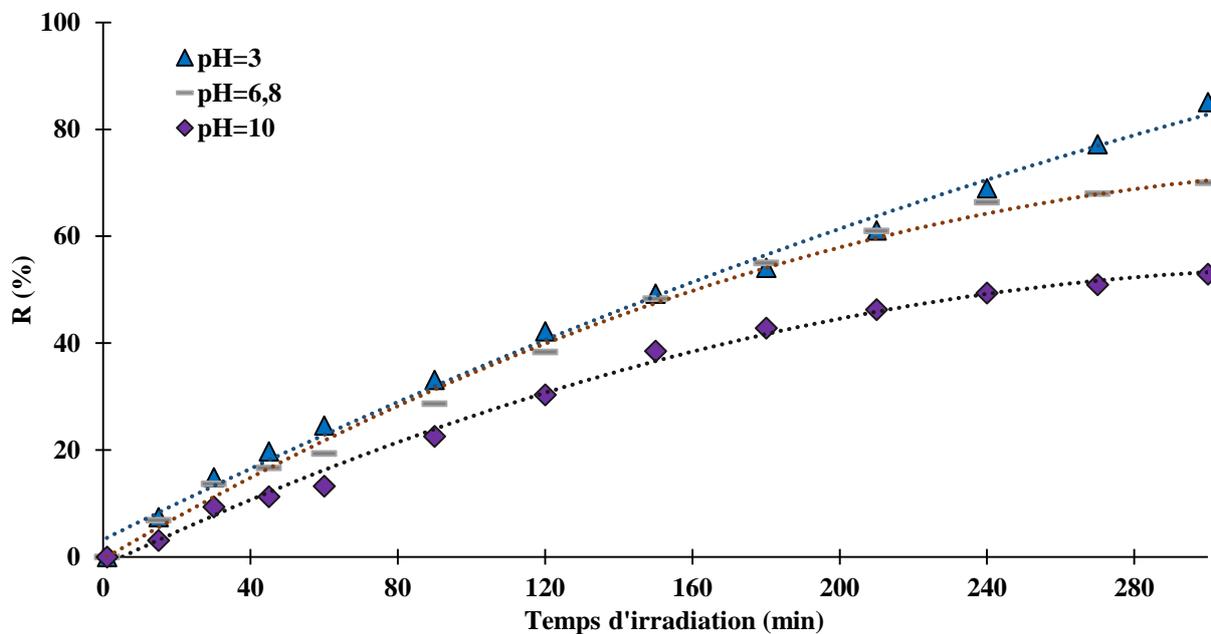


Figure 3. 18: Modélisation par RNA de l'effet du pH du milieu réactionnel sur le rendement d'élimination de la tartrazine.

( $[\text{tartrazine}]_0$  = 10 mg/L ;  $[\text{TiO}_2]$  = 0,3 g/L ;  $V_{\text{agitation}}$  = 300 tr/min ;  $V_{\text{réactionnel}}$  = 250 mL ; Intensité du rayonnement solaire [327-936] W/m<sup>2</sup>).

## **Conclusion générale**

**Conclusion générale**

Les travaux de recherche présentés dans le cadre de cette thèse ont porté principalement sur :

- a. La simulation du fonctionnement d'un réacteur photo-catalytique semi-pilote par la mécanique des fluides numérique et sur la proposition d'un modèle global pour la compréhension des phénomènes mis en jeu dans ce type de réacteur.
- b. La modélisation des procédés photo-catalytiques de traitement des eaux par les réseaux de neurones artificiels et sur le développement d'un modèle prévisionnel.

Afin de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu dans un réacteur photo-catalytique tubulaire, une première démarche de simulation par la mécanique des fluides numérique a été entreprise. Cette démarche basée sur le couplage de trois sous-modèles, un-sous modèle hydrodynamique, un sous-modèle cinétique et un sous-modèle de rayonnement, a permis de simuler la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène. En suivant les étapes de modélisation découlant de l'état de l'art, nous nous sommes intéressées tout d'abord à l'étude de l'écoulement au sein du réacteur. Dans un premier temps, l'écoulement a été modélisé par le modèle de turbulence  $\kappa$ - $\epsilon$ . La DTS numérique obtenue, par ce modèle, a permis une excellente estimation de la DTS expérimentale. En outre, la DTS expérimentale était fidèlement représentée par un modèle de cascade de 20 réacteurs parfaitement agités. Après avoir déterminé la distribution de la luminance dans le réacteur tubulaire ainsi que la vitesse moyenne d'absorption de photons, la réaction de dégradation du bleu de méthylène a été intégrée. L'écart relativement faible, compris entre 3 et 10 % pour des concentrations polluant de 5, 10 et 20 mg/L, entre le rendement de dégradation du bleu de méthylène observé expérimentalement et celui calculé numériquement atteste de la validité des trois sous-modèles couplés. Ces derniers semblent être pleinement adaptés pour simuler le procédé photo-catalytique.

Pour ce qui est de la deuxième démarche de modélisation à savoir les réseaux de neurones artificiels, nous avons démontré, dans un premier temps, l'efficacité du procédé photo-catalytique. En effet, deux séries d'expériences ont été réalisées et elles ont consisté en l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la performance d'élimination de deux polluants modèles que sont le Cr(VI) et la tartrazine. Les résultats obtenus ont montré que le capteur de trous, l'acide citrique, a permis d'améliorer les rendements de réduction des ions Cr(VI). Pour ce qui est de la tartrazine, un temps réactionnel de cinq heures a été suffisant pour enregistrer des taux d'abattement de la couleur très intéressants. En revanche, la durée de traitement, nécessaire pour atteindre une minéralisation totale de la matière organique, est longue.

La modélisation neuronale a consisté en un développement d'un programme sur Matlab qui a permis d'élaborer l'architecture neuronale optimale ayant la capacité de modéliser le procédé d'élimination photo-catalytique des deux polluants modèles choisis. La base de données nécessaire au paramétrage du modèle neuronal a été limitée aux résultats de la partie expérimentale.

Ce programme est capable de prendre en considération l'influence de la variation simultanée des trois paramètres architecturaux du réseau à savoir : le nombre de neurones de la couche cachée, la fonction

de transfert et l'algorithme d'apprentissage, sur la performance de prédiction du rendement photo-catalytique. De plus, il a été conçu de manière à être flexible et adaptable à n'importe quel procédé.

Avant d'entreprendre la modélisation, les données expérimentales brutes ont été normalisées puis statiquement analysées. Cette étape de prétraitement a permis de définir les entrées pertinentes du réseau ainsi que sa sortie. L'identification de forte corrélation positive entre les variables d'entrée du réseau n'implique pas nécessairement l'élimination de celles qui sont fortement liées. Dans un tel cas de figure, l'utilisateur peut modifier la dimension du vecteur d'entrée et arrêter la liste des variables sur lesquelles opère le réseau.

L'exécution du programme a permis de générer un nombre important de réseaux ayant des structures différentes. Chaque réseau correspond à l'une des 400 combinaisons possibles entre les trois paramètres architecturaux. Le test de la performance de prédiction des réseaux ainsi développés et de leur capacité de généralisation a démontré que l'algorithme d'apprentissage de régularisation bayésienne est le plus performant parmi les dix algorithmes testés et que les fonctions d'activation non-linéaires sigmoïde logarithmique "logsig" et tangente hyperbolique "tansig" sont les plus appropriées pour modéliser un tel procédé fortement complexe. Les réseaux optimaux ont permis d'estimer l'évolution de la réaction photo-catalytique pour différentes conditions opératoires avec des erreurs de prédiction qui ne dépassent pas 0,7 % et ce, pour les deux polluants.

Il apparaît que les réseaux de neurones artificiels sont des outils de prédiction robustes et rapides. Cependant, ils ne fournissent pas des explications suffisantes concernant leurs résultats ce qui limite donc l'analyse et la compréhension du phénomène étudié. C'est pour cette raison que nous avons mené une analyse de sensibilité. Cette dernière nous a permis d'évaluer l'impact de chaque variable d'entrée sur la réponse du réseau optimal et d'améliorer ainsi son pouvoir explicatif.

En conclusion, la mécanique des fluides numérique et les réseaux de neurones artificiels présentent des approches fiables pour la modélisation des procédés photo-catalytiques de traitement des eaux. Le modèle neuronal a montré un pouvoir prédictif de rendement de dégradation nettement meilleur que le modèle CFD. Cependant, la qualité de prédiction n'est pas le seul critère d'évaluation d'un modèle. Un bon modèle doit posséder également un pouvoir explicatif. Le modèle CFD n'a pas été autant précis que le modèle neuronal mais il a permis de fournir une description satisfaisante des phénomènes mis en jeu au sein du réacteur photo-catalytique.

Comme principale perspective à ce travail, il serait judicieux d'appliquer le modèle CFD, développé dans cette recherche, pour concevoir et optimiser de nouvelles configurations de réacteurs photo-catalytiques et contribuer ainsi à lever les quelques limites qui empêchent le développement de cette technologie de traitement très prometteuse pour l'Algérie.

## **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- Abdollahi, Y., Zakaria, A., Abbasiyannejad, M., Masoumi, H.R.F., Moghaddam, M.G., Matori, K.A., Jahangirian, H., Keshavarzi, A., 2013. Artificial neural network modeling of p-cresol photodegradation. *Chem. Cent. J.* 7, 1.
- Adesina, A.A., 2004. Industrial exploitation of photocatalysis: progress, perspectives and prospects. *Catal. Surv. Asia*. Vol.8, Issue 4, 265–273.
- Agustina, T.E., Ang, H.M., Vareek, V.K., 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* Vol.6, Issue 4, 264–273.
- Aillet, T., 2014. Conception et mise en oeuvre de réacteurs photochimiques intensifiés, Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 310p.
- Akkan, Ş., Altın, İ., Koç, M., Sökmen, M., 2015. TiO<sub>2</sub> immobilized PCL for photocatalytic removal of hexavalent chromium from water. *Desalination Water Treat.* Vol.56, Issue 9, 2522–2531.
- Al Shamisi, M.H., Assi, A.H., Hejase, H.A., 2011. Using Matlab to develop artificial neural network models for predicting global solar radiation in Al Ain City-UAE. *Intech Open Access Publisher*.
- Al-Dawry, S.K., 2013. Photo-Catalyst degradation of tartrazine compound in wastewater using TiO<sub>2</sub> and UV light. *J. Engenering Sci. Technol.* Vol.8, Issue 6, 683–691.
- Ammar, M.Y., 2007. Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition batch/continu, Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 171p.
- Amooey, A.A., 2012. Representation of adsorption data for the case of energetically heterogeneous solid surfaces using artificial neural network. *Iran. J. Chem. Eng.* Vol.9, N°4, 50-53.
- Andriantsiferana, C., Mohamed, E.F., Delmas, H., 2014. Photocatalytic degradation of an azo-dye on TiO<sub>2</sub> /activated carbon composite material. *Environ. Technol.* Vol.35, Issue 1-4 355–363.
- Ashley, K., Howe, A.M., Demange, M., Nygren, O., 2003. Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air. *J. Environ. Monit.* Vol. 5, Issue 5, 707–716.
- Avouris, N.M., Gasser, L.G. (Eds.), 1992. Distributed artificial intelligence: theory and praxis, EURO courses. Kluwer Academic, Boston. Vol 5, 235p.
- Baez Senties, O., 2007. Méthodologie d'aide à la décision multicritère pour l'ordonnancement d'ateliers discontinus, Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 141p.
- Bagheri, M., Mirbagheri, S.A., Ehteshami, M., Bagheri, Z., 2015. Modeling of a sequencing batch reactor treating municipal wastewater using multi-layer perceptron and radial basis function artificial neural networks. *Process Saf. Environ. Prot.* Vol.93, 111–123.
- Bahnemann, D., 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Sol. Energy*. Vol.77, Issue 5, 445–459.
- Ballari, M.M., Hunger, M., Hüsken, G., Brouwers, H.J.H., 2009. Heterogeneous photocatalysis applied to concrete pavement for air remediation, in: *Nanotechnology in Construction 3*. Springer, pp. 409–414.
- Bandara, J., Nadochenko, V., Kiwi, J., Pulgarin, C., 1997. Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modeling of dye mineralization (Orange II) via advanced oxidation technologies. *Water Sci. Technol.* Vol.35, Issue 5, 87–93.
- Banerjee, P., Das, D., Mitra, P., Sinha, M., Dey, S., Chakrabarti, S., 2014. Solar photocatalytic treatment of wastewater with zinc oxide nanoparticles and its ecotoxicological impact on *Channa punctatus*—a freshwater fish. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. Vol.5, Issue 4, 1206-1213.
- Barrera-Díaz, C.E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B., 2012. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. *J. Hazard. Mater.* Vol.223–224, 1–12.
- Basheer, I.A., Hajmeer, M., 2000. Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application. *J. Microbiol. Methods* Vol.43, Issue 1; 3–31.
- Benfares, R., Seridi, H., Belkacem, Y., Inal, A., 2015. Heavy Metal Bioaccumulation in Brown Algae *Cystoseira compressa* in Algerian Coasts, Mediterranean Sea. *Environ. Process.* Vol. 2, Issue 2, 429–439.
- Benhabiles, O., Chekir, N., Taane, W., 2012a. Determining of the Residence Time Distribution in CPC Reactor Type. *Energy Procedia* Vol.18, 368–376.
- Benkirane, C., 2013. Modélisation d'un canal à 60 GHz en utilisant les réseaux de neurones perceptron multicouches. *Maîtrise en Ingénierie, Université de Québec en abitibi-témiscamingue*, 57p.
- Bethi, B., Sonawane, S.H., Bhanvase, B.A., Gurfekar, S.P., 2016. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* Vol.109, 178–189.
- Bhat, N., Minderman, P., McAvoy, T., 1989. Use of Neural Nets for Modeling of Chemical Process Systems. *IFAC Proc.* Vol. 22, 169–175.
- Blake, D.M., Maness, P.-C., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Huang, J., Jacoby, W.A., 1999. Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells. *Sep. Purif. Methods* Vol.28, Issue 1, 1–50.

- Blasi, P., 1996. Simulation de la diffusion de la lumière et des gaz par techniques de Monte Carlo. Doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 125p.
- Bolanca, T., Ukic, S., Peternel, I., Kusic, H., Bozic, A.L., others, 2014. Artificial neural network models for advanced oxidation of organics in water matrix-comparison of applied methodologies. *Indian J.Chem Techn.* Vol.21, 21–29.
- Bouchard, M.L., 2011. Utilisation d'une technique de traçage ferromagnétique pour étudier le comportement et le déplacement des boues rouges dans un décanteur. Doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 346p.
- Boule, P, Bahnemann. D.W., Robertson, P.K.J. (Eds), *Environmental Photochemistry Part II. Hdb Env Chem.* Vol.2, Part M, 1-47.
- Boyjoo, Y., Ang, M., Pareek, V., 2013. Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chem. Eng. Sci.* Vol. 101, 764–784.
- Burney, S.M.A., Jilani, T.A., Ardil, C., 2004. A Comparison of first and second order training algorithms for artificial neural networks, in: *International Conference on Computational Intelligence*, Vol.1, N°1, 12–18.
- Carp, O., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* Vol.32, Issue 1-2, 33–177.
- Casado, C., Marugán, J., Timmers, R., Muñoz, M., van Grieken, R., 2017a. Comprehensive multiphysics modeling of photocatalytic processes by computational fluid dynamics based on intrinsic kinetic parameters determined in a differential photoreactor. *Chem. Eng. J.*, Vol.310, 368–380.
- Casado, C., Marugán, J., Timmers, R., Muñoz, M., van Grieken, R., 2017b. Comprehensive multiphysics modeling of photocatalytic processes by computational fluid dynamics based on intrinsic kinetic parameters determined in a differential photoreactor. *Chem. Eng. J.* 310, 368–380.
- Cassano, A.E., Alfano, O.M., 2000. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catal. Today*, Vol.58, Issue 2-3, 167–197.
- Catano, F.A., Valencia, S.H., Hincapie, E.A., Restrepo, G.M., Marin, J.M., 2012. A comparative study between TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysis: photocatalytic degradation of cibacron yellow FN-2R DYE. *Lat. Am. Appl. Res.* Vol.42, Issue 1, 33–38.
- Chamekh, A., 2008. Optimisation des procédés de mise en forme par les réseaux de neurones artificiels, Doctorat, Université d'Angers, 139p.
- Chaudhary, R., Thakur, R.S., 2012. Photocatalytic treatment of industrial wastewater containing chromium as a model pollutant-effect on process parameters and kinetically studies. *J. Renew. Sustain. Energy*, Vol.4, Issue 5, 53121.
- Chekir, N., Benhabiles, O., Tassalit, D., Laoufi, N.A., Bentahar, F., 2016a. Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions using TiO<sub>2</sub> and ZnO. *Desalination Water Treat*, Vol.57, 6141–6147.
- Chekir, N., Tassalit, D., Benhabiles, O., Kasbadji Merzouk, N., Ghenna, M., Abdessemed, A., Issaadi, R., 2016b. A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol.142, Issue 13, 8948-8954.
- Chen, D., Li, F., Ray, A.K., 2000. Effect of mass transfer and catalyst layer thickness on photocatalytic reaction. *AIChE J*, Vol.46, 1034–1045.
- Chen, D.H., Ye, X., Li, K., 2005. Oxidation of PCE with a UV LED Photocatalytic Reactor. *Chem. Eng. Technol*, Vol.28, 95–97.
- Cherfi, A., Abdoun, S., Gaci, O., 2014. Food survey: Levels and potential health risks of chromium, lead, zinc and copper content in fruits and vegetables consumed in Algeria. *Food Chem. Toxicol*, Vol.70, 48–53.
- Cockx, A., Do-Quang, Z., Audic, J.M., Liné, A., Roustan, M., 2001. Global and local mass transfer coefficients in waste water treatment process by computational fluid dynamics. *Chem. Eng. Process. Process Intensif*, Vol.40, 187–194.
- Cox, M.S., 2007. Design and Analysis of a Photocatalytic Bubble Column Reactor, Doctorat, The University of New South Wales, Sydney, Australia, 212p.
- Croall, I.F., Mason, J.P. (Eds.), 1992. Industrial applications of neural networks: project ANNIE handbook, Research reports (ESPRIT Vol.1), Book, Springer-Verlag, Berlin ; New York, 212p.
- Daneshvar, N., Khataee, A.R., Djafarzadeh, N., 2006. The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C. I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. *J. Hazard. Mater*, Vol.137, 1788–1795.
- De Oña, J., Garrido, C., 2014. Extracting the contribution of independent variables in neural network models: a new approach to handle instability. *Neural Comput. Appl.* Vol.25, 859–869.
- Del Rio, J.M., 2011. Photocatalytic degradation of phenolic compounds in water: irradiation and kinetic modeling, Doctorat, The University of Western Ontario, 216p.
- Denny, F., Scott, J., Pareek, V., Ding Peng, G., Amal, R., 2009. CFD modeling for a TiO<sub>2</sub>-coated glass-bead photoreactor irradiated by optical fibres: Photocatalytic degradation of oxalic acid. *Chem. Eng. Sci.* Vol.64, 1695–1706.

- Derrag, Z., Youcef, N.D., 2014. Bioaccumulation of heavy metals in the *Cyprinus carpio* organs of the El Izdihar dam (Algeria). *Desalination Water Treat.* Vol. 52, 2293–2300.
- Djellabi, R., Ghorab, M.F., 2015. Photoreduction of toxic chromium using TiO<sub>2</sub> immobilized under natural sunlight: effects of some hole scavengers and process parameters. *Desalination Water Treat.* Vol.55, 1900–1907.
- Do Nascimento, C.A., Oliveros, E., Braun, A.M., 1994. Neural network modeling for photochemical processes. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* Vol.33, 319–324.
- Duran, J.E., Mohseni, M., Taghipour, F., 2011. Computational fluid dynamics modeling of immobilized photocatalytic reactors for water treatment. *AIChE J.* Vol.57, 1860–1872.
- Dreyfus, G., Martinez, J.-M., Samuelides, M., Gordon, M.B., Badran, F., Thiria, S., 2002. Réseaux de neurones, Méthodologie et applications, Eyrolles. France, 408p.
- Elmolla, E.S., Chaudhuri, M., 2011. The use of artificial neural network (ANN) for modeling, simulation and prediction of advanced oxidation process performance in recalcitrant wastewater treatment. INTECH Open Access Publisher.
- Emilio, C.A., Magallanes, J.F., Litter, M.I., 2007. Chemometric study on the TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of nitrotriacetic acid. *Anal. Chim. Acta*, Vol.595, 89–97.
- Environnement industrie, 2013. Chrome, Synthèse spécifique au secteur d'activité Agroalimentaire. France.
- Fedailane, M., 2016. Conception et Modélisation d'un Photoréacteur : Application à la Photoréduction des Métaux des Eaux Usées par Electrochimie, Doctorat, Université Sciences et Technologies, USTHB, Alger, Algérie, 116p.
- Fiordaliso, A., 1997. Une application des réseaux de neurones artificiels MLP à la prévision du prix d'une option négociable. *Économie Prévision*, Vol.127, 47–62.
- Forgez, C., 1998. Méthodologie de modélisation et de commande par réseaux de neurones pour des dispositifs électrotechniques non linéaires, Université des sciences et technologies de Lille, France, 145p.
- Frontistis, Z., Daskalaki, V.M., Hapeshi, E., Drosou, C., Fatta-Kassinos, D., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2012. Photocatalytic (UV-A/TiO<sub>2</sub>) degradation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in environmental matrices: Experimental studies and artificial neural network modeling. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* Vol.240, 33–41.
- Gallen, C., Pla, J., 2013. Allergie et intolérance aux additifs alimentaires. *Rev. Fr. Allergol.* Vol.53, 9–18.
- Galnares de la Garza, F.O., 2017. Photocatalytic degradation of toluene in an annular LED-based photoreactor: Effect of controlled periodic illumination, radiation profile, and process control, Master, Delft University of Technology, Netherlands, 53p.
- Gang, S., Yongyao, Z., Huaiwen, W., Hongli, C., Xingguo, C., Zhide, H., 2000. Application of artificial neural networks coupled with an orthogonal design and optimization algorithms to multifactor optimization of a new FIA system for the determination of uranium (VI) in ore samples. *The Analyst* Vol.125, 921–925.
- Gao, Y., Li, C., Shen, J., Yin, H., An, X., Jin, H., 2011. Effect of Food Azo Dye Tartrazine on Learning and Memory Functions in Mice and Rats, and the Possible Mechanisms Involved. *J. Food Sci.* Vol.76, T125–T129.
- Grčić, I., Li Puma, G., 2013. Photocatalytic Degradation of Water Contaminants in Multiple Photoreactors and Evaluation of Reaction Kinetic Constants Independent of Photon Absorption, Irradiance, Reactor Geometry, and Hydrodynamics. *Environ. Sci. Technol.* Vol.47, 13702–13711.
- Guillard, C., Bui, T.-H., Felix, C., Moules, V., Lina, B., Lejeune, P., 2008. Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis. *Comptes Rendus Chim*, Vol.11, 107–113.
- Gupta, V.K., Jain, R., Nayak, A., Agarwal, S., Shrivastava, M., 2011. Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Mater. Sci. Eng. C*, Vol.31, 1062–1067.
- Häck, M., Köhne, M., 1996. Estimation of wastewater process parameters using neural networks. *Water Sci. Technol.* Vol.33, 101–115.
- Haddou, M., 2010. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 115p.
- Hashim, H.A.A., Mohamed, A.R., Lee, K.T., 2012. Solar photocatalytic degradation of tartrazine using titanium dioxide. *J. Teknol.* Vol.35, 31–40.
- Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., 2015. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling. *J. Mol. Catal. Chem.* Vol. 409, 149–161.
- Heney, L.G., Greenstein, J.L., 1941. Diffuse radiation in the galaxy. *Astrophys. J.* Vol.93, 70–83.
- Herrmann, J.-M., 2010. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Appl. Catal. B Environ.* Vol.99, 461–468.
- Herrmann, J.-M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 9115–129.

- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* Vol.95, 69–96.
- Hornik, K., 1989. Multilayer feedforward networks are universal approximators, *Neural networks*, Vol.2, 359–366.
- Hoskins, J., Himmelbau, D., 1988. Artificial neural network models of knowledge representation in chemical engineering. *Comput Chem Engng* 881–890.
- Huang, N.-P., Min-hua, X., Yuan, C.-W., Rui-rong, Y., 1997. The study of the photokilling effect and mechanism of ultrafine TiO<sub>2</sub> particles on U937 cells. *J. Photochem. Photobiol. Chem*, Vol.108, 229–233.
- Huang, Q., Liu, T., Yang, J., Yao, L., Gao, L., 2011. Evaluation of radiative transfer using the finite volume method in cylindrical photoreactors. *Chem. Eng. Sci.* Vol.66, 3930–3940.
- Idris, A., Hassan, N., Rashid, R., Ngomsik, A.-F., 2011. Kinetic and regeneration studies of photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction under sunlight. *J. Hazard. Mater*, Vol.186, 629–635.
- Ingle, P.W., Pawar, A.A., Deshmukh, B.D., Bhosale, K.C., 2013. CFD Analysis of Solar Flat Plate Collector. *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* Vol.3, Issue 4, 338–342.
- Ismail, A.A., 2012. Facile synthesis of mesoporous Ag-loaded TiO<sub>2</sub> thin film and its photocatalytic properties. *Microporous and Mesoporous Mater*, Vol.149, Issue 149, 69–75.
- Janex, M.L., Savoye, P., Do-Quang, Z., Blatchley, E., Laîné, J.M., 1998. Impact of water quality and reactor hydrodynamics on wastewater disinfection by UV, use of CFD modeling for performance optimization. *Water Sci. Technol*, Vol.38, 71–78.
- Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R.L., 2007. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous titania suspensions exposed to concentrated solar radiation. *Int. J. Sustain. Energy*, Vol.26, 195–207.
- Khalil, W., 2006. Développement d'un appareil automatisé de mesure simultanée d'équilibres de phases et de propriétés volumétriques. Exploitation des données volumétriques pour le calcul prédictif de grandeurs thermodynamiques dérivées, Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 184p.
- Khataee, A.R., 2009. Photocatalytic removal of C.I. Basic Red 46 on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Artificial neural network modeling. *Environ. Technol*, Vol.30, 1155–1168.
- Khataee, A.R., Kasiri, M.B., 2010. Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. *J. Mol. Catal. Chem*, Vol.331, 86–100.
- Kıranşan, M., Khataee, A., Karaca, S., Sheydaei, M., 2015. Artificial neural network modeling of photocatalytic removal of a disperse dye using synthesized ZnO nanoparticles on montmorillonite. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc*, Vol.140, 465–473.
- Kruger, C., 2007. Prediction of the influent wastewater variables using neural network theory, Conference paper, AFRICON.IEEE.Xplore.
- Kumar, J., Bansal, A., 2012. CFD modeling of hydrodynamics and mass transfer of Rhodamine B in annular reactor. *Heat Mass Transf*, Vol.48, 2069–2077.
- Lacombe, S., Tran-Thi, T., Guillard, C., Herrmann, J., Keller-Spitzer, V., Keller, N., Maurette, M., Pichat, P., Pigot, T., Pulgarin, C., 2007. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *L'environnement*, N°. 308-309, 79-83.
- Lallich, S., Enguehard, F., Baillis, D., 2007. Propriétés optiques et radiatives de matrices nanoporeuses de silice, in: *Congrès Français de Thermique SFT 2007*, Ile des Embiez.
- Lauret, P., 2014. Modélisation de la dispersion atmosphérique sur un site industriel par combinaison d'automates cellulaires et de réseaux de neurones, Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; 200p.
- Le Moulec, Y., 2008. Comparaison des approches systémique, mécanique des fluides numérique et compartimentale pour la modélisation des réacteurs: application à réacteur canal à boues activées. Institut National Polytechnique de Lorraine, 205p.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical reaction engineering*, 3rd ed. ed. Wiley, New York, Vol 54.
- Litter, M.I., 2005. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, *Environmental Photochemistry Part II*, 325–366.
- Madjoudj, N., Dahmane, M., 2017. Alliance of renewable energy resources for sustainable building-algerian case. *Rev. Energ. Renouvelables*, Vol.20, 483–496.
- Magoulas, G.D., Vrahatis, M.N., 2006. Adaptive algorithms for neural network supervised learning: a deterministic optimization approach. *Int. J. Bifurc. Chaos* 16, 1929–1950.
- Manassero, A., Satuf, M.L., Alfano, O.M., 2013. Evaluation of UV and visible light activity of TiO<sub>2</sub> catalysts for water remediation. *Chem. Eng. J*, Vol.225, 378–386.
- Marena, M.M., Mueses, M.A., Fiderman, M.M., 2017. Modeling and experimental evaluation of a non-isothermal photocatalytic solar reactor: temperature effect on the reaction rate kinetics. *Revista Ingeniería y Competitividad*, Vol.19, Issue 2, 143–154.
- Mavrovouniotis, M., 1991. *Artificial intelligence in process engineering*, Academic Press, San Diego. 1<sup>st</sup> Ed, 382p.

- Mendive, C.B., Bredow, T., Blesa, M.A., Bahnemann, D.W., 2006. ATR-FTIR measurements and quantum chemical calculations concerning the adsorption and photoreaction of oxalic acid on TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol.8, Issue 27, 3232-3247.
- Mills, A., Le Hunte, S., 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* Vol.108, 1–35.
- Mitra, P., Banerjee, P., Chakrabarti, S., Bhattacharjee, S., 2013. Utilization of solar energy for photoreduction of industrial wastewater containing hexavalent chromium with zinc oxide semiconductor catalyst. *Desalination Water Treat.* Vol.51, 5451–5459.
- Mohajerani, M., Mehrvar, M., Ein-Mozaffari, F., 2010. CFD modeling of metronidazole degradation in water by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in single and multilamp photoreactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.49, 5367–5382.
- Mohammadi, R., Eskandarloo, H., Mohammadi, M., 2015a. Application of artificial neural network (ANN) for modeling of dyes decolorization by Sn/Zn-TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination Water Treat.* Vol.55, 1922–1933.
- Molga, E.J., 2003. Neural network approach to support modeling of chemical reactors: problems, resolutions, criteria of application. *Chem. Eng. Process. Process Intensif., Application of Neural Networks to Multiphase Reactors*, Vol.42, 675–695.
- Monteagudo, J.M., Durán, A., Guerra, J., García-Peña, F., Coca, P., 2008. Solar TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of IGCC power station effluents using a Fresnel lens. *Chemosphere*, Vol.71, 161–167.
- Mota, A.L.N., Chiavone-Filho, O., da Silva, S.S., Foletto, E.L., Moraes, J.E.F., Nascimento, C.A.O., 2014. Application of artificial neural network for modeling of phenol mineralization by photo-Fenton process using a multi-lamp reactor. *Water Sci. Technol.* Vol.69, 768.
- Mueses, M.A., Machuca-Martinez, F., Li Puma, G., 2013. Effective quantum yield and reaction rate model for evaluation of photocatalytic degradation of water contaminants in heterogeneous pilot-scale solar photoreactors. *Chem. Eng. J.* Vol.215, 937–947.
- Muñoz, I., Rieradevall, J., Torrades, F., Peral, J., Domènech, X., 2005. Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes. *Sol. Energy*, Vol.79, 369–375.
- Muthukumar, S., Song, L., Zhu, B., Myat, D., Chen, J.-Y., Gray, S., Duke, M., 2014. UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of recalcitrant organic matter: effect of salinity and pH. *Water Sci. Technol.* Vol.70, 437.
- Najjar, Y., Zhang, X.C., 2000. Characterizing the 3D stress-strain behavior of sandy soils: A neuro-mechanistic approach, in: *Numerical Methods in Geotechnical Engineering*. 43–57.
- O'Brien, P., Kortenkamp, A., 1994. Chemical Models Important in Understanding the Ways in which Chromate Can Damage DNA. *Environ. Health Perspect.* Vol.102, 3-10.
- Olden, J.D., Joy, M.K., Death, R.G., 2004. An accurate comparison of methods for quantifying variable importance in artificial neural networks using simulated data. *Ecol. Model.* Vol.178, 389–397.
- Oliveros, E., Benoit-Marquié, F., Puech-Costes, E., Maurette, M.T., Nascimento, C.A.O., 1998. Neural network modeling of the photocatalytic degradation of 2, 4-dihydroxybenzoic acid in aqueous solution. *Analysis*, Vol.26, 326–332.
- Ondrušek, M., 2002. Short term load forecasting with multilayer perceptron and recurrent neural networks. *J. Electr. Eng.* 53, 17–23.
- Pareek, V.K., Brungs, M.P., Adesina, A.A., Sharma, R., 2002. Artificial neural network modeling of a multiphase photodegradation system. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* Vol.149, 139–146.
- Parizeau, M., 2004. Réseaux de neurones. Université LAVAL, Canada.
- Pérez, T., Nava, J.L., 2018. Simulations of a Single-Phase Flow in a Compound Parabolic Concentrator Reactor. *Int. J. Photoenergy*, Vol.2018, 1–8.
- Qi, N., Zhang, H., Jin, B., Zhang, K., 2011. CFD modeling of hydrodynamics and degradation kinetics in an annular slurry photocatalytic reactor for wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* Vol.172, 84–95.
- Queffeuilou, A., 2009. Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides, Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 225p.
- Rogério, L., Moura, L.M., Delmas, A., 1998. Directional spectral emittance of ceramic material: comparison of theoretical prediction and experimental data. *J.Heat Transfert*, Vol.123, Issue 2, 240-248
- Romero, R.L., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 1997. Cylindrical photocatalytic reactors. Radiation absorption and scattering effects produced by suspended fine particles in an annular space. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.36, 3094–3109.
- Rothenberger, G., Moser, J., Graetzel, M., Serpone, N., Sharma, D.K., 1985. Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. *J. Am. Chem. Soc.* Vol.107, 8054–8059.
- Sakkas, V.A., Islam, M.A., Stalikas, C., Albanis, T.A., 2010. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mater.* Vol.175, 33–44.

- Sasaki, Y.F., Kawaguchi, S., Kamaya, A., Ohshita, M., Kabasawa, K., Iwama, K., Taniguchi, K., Tsuda, S., 2002. The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen*, Vol.519, 103–119.
- Satuf, M.L., Brandi, R.J., Cassano, A.E., Alfano, O.M., 2007. Quantum Efficiencies of 4-Chlorophenol Photocatalytic Degradation and Mineralization in a Well-Mixed Slurry Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.46, 43–51.
- Sauer, M.L., Ollis, D.F., 1996. Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air. *J. Catal.*, Vol.158, 570–582.
- Schindler, K.-M., Kunts, M., 1990. Charge-Carrier Dynamics in TiO<sub>2</sub> Powders. *J. Phys. Chem*, Vol.94, Issue 21, 8222–8226.
- Sebti, A., Souahi, F., Mohellebi, F., Igoud, S., 2017. Experimental study and artificial neural network modeling of tartrazine removal by photocatalytic process under solar light. *Water Sci. Technol.*, Vol.76, 311–322.
- Shargh, M., Behnajady, M.A., 2016. A high-efficient batch-recirculated photoreactor packed with immobilized TiO<sub>2</sub>-P25 nanoparticles onto glass beads for photocatalytic degradation of phenazopyridine as a pharmaceutical contaminant: artificial neural network modeling. *Water Sci. Technol.*, Vol.73, 2804–2814.
- Sheela, K.G., Deepa, S.N., 2013. Review on Methods to Fix Number of Hidden Neurons in Neural Networks. *Math. Probl. Eng.*, Vol. 2013, 1–11.
- Shu Xu, Xiang Ling, Hao Peng, 2012. Simulation on the Plate-fin Thermal Storage in a New Desalination System. *J. Conver. Inf. Technol*, Vol.7, Issue 13, 387–395.
- Si Moussa, C., 2010. Modélisation des équilibres de phases à pressions élevées par les réseaux de neurones artificiels, Doctorat, Ecole nationale supérieure polytechnique, 217p.
- Simonot, L., Signac, L., Meneveaux, D., Hébert, M., 2014. Modélisation de la diffusion multiple de la lumière dans un réseau cubique selon une approche discrète, Rapport de recherche, Université de Poitiers; université Jean Monnet-Saint-Etienne, 27p.
- Solargis, 2016, www.solargis.com, Weather data and software for solar power investments.
- Stancl, H.O., 2013. Hexavalent Chromium Removal Using Ultraviolet Photocatalytic Reactor, Master, Arizona State University, 54p.
- Talbot, B., 2009. Mélange et dynamique de la turbulence en écoulements libres à viscosité variable, Doctorat, Rouen, INSA, 250p.
- Tanaka, K., Padermpole, K., Hisanaga, T., 2000. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Res.*, Vol.34, 327–333.
- Toma, F.-L., Guessasma, S., Klein, D., Montavon, G., Bertrand, G., Coddet, C., 2004. Neural computation to predict TiO<sub>2</sub> photocatalytic efficiency for nitrogen oxides removal. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, Vol.165, 91–96.
- Touzet, C., 1992. Les réseaux de neurones artificiels, introduction au connexionnisme, Cours, exercices et travaux pratiques, EC2, 126p.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F., 1990. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.*, Vol.122, 178–192.
- Turolla, A., Santoro, D., de Bruyn, J.R., Crapulli, F., Antonelli, M., 2016. Nanoparticle scattering characterization and mechanistic modeling of UV–TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactors using computational fluid dynamics. *Water Res.*, Vol.88, 117–126.
- Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A., 2007. A review of intensification of photocatalytic processes. *Chem. Eng. Process. Process Intensif*, Vol. 46, 781–789.
- van Walsem, J., Roegiers, J., Modde, B., Lenaerts, S., Denys, S., 2018. Determination of intrinsic kinetic parameters in photocatalytic multi-tube reactors by combining the NTUM-method with radiation field modeling. *Chem. Eng. J.*, Vol.354, 1042–1049.
- Vincent, G., Marquaire, P.M., Zahraa, O., 2009. Photocatalytic degradation of gaseous 1-propanol using an annular reactor: Kinetic modeling and pathways. *J. Hazard. Mater.*, Vol.161, 1173–1181.
- Vincent, G., Marquaire, P.M., Zahraa, O., 2008. Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: Study of gaseous acetone. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, Vol.197, 177–189.
- Vincent, G., Queffeuilou, A., Marquaire, P.M., Zahraa, O., 2007. Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK). *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, Vol.191, 42–50.
- Vincent, G., Schaer, E., Marquaire, P.-M., Zahraa, O., 2011. CFD modeling of an annular reactor, application to the photocatalytic degradation of acetone. *Process Saf. Environ. Prot.*, Vol.89, 35–40.
- Wang, N., Zhu, L., Deng, K., She, Y., Yu, Y., Tang, H., 2010. Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO<sub>2</sub> in situ modified with small molecular weight organic acids. *Appl. Catal. B Environ.* 95, 400–407. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.019>
- Watanabe, K., Matsuura, I., Abe, M., Kubota, M., Himmelblau, D.M., 1989. Incipient fault diagnosis of chemical processes via artificial neural networks. *AIChE J.*, Vol.35, 1803–1812.

- Zekri, M.E.M., 2012. Mise au point d'un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l'eau, Doctorat, Université Paris Sud-Paris XI, 206p.
- Zribi, M., Boujelbene, Y., 2012. Les réseaux de neurones un outil de sélection de variables: Le cas des facteurs de risque de la maladie du cancer du sein. *Éthique et économique/Ethics and Economics*, Vol.9, Issue 1, 174-182.

## **Annexes**

## Annexe I

```
#include"udf.h"
DEFINE_SCAT_PHASE_FUNC(hgscat)
{
  real p = 0.;
  real g = 0.528;
  phi= (1/(4*pi))*(1-pow(g,2.0))/pow((1+g*g-2*g*cosinus(teta)),1.5);
  return(p);
```

## Annexe II

```
#include"udf.h"
#include"sg_disco.h"
#define C_DO_IRRAD(c,t,nb)C_STORAGE_R_XV(c,t,SV_DO_IRRAD,nb)
real Kcin = 0.009;
real Kads = 0.000145;
real Scat= 9;
real Ccat = 750;
real psi = 0.587;
realklamba=0.2758;
realsigmalambda=3.598;
real ybm=0.015;/*mol/L correspond à 5 mg/L
/*int zone_ID = 2;*/
DEFINE_VR_RATE(velocidad1,c,t,r,ybm,rr,rr_t)
{
IncRad = C_DO_IRRAD(c,t,0);
*rr = -2*Kcin*(sqrt(1+((1/(Scat*Ccat))/Kcin)*psi*( Ccat*(klamba+sigmalambda
IncRad))*((Kads*ybm)/(1+Kads*ybm)));
*rr_t = *rr;
}
```