



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

ATTAR ALAA EDDINE

Sur le thème

Modélisation et optimisation de la photodégradation des polluants organiques en présence de Ce/ZnO

Soutenu publiquement le 13 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	Mr CHOUKCHOU BRAHAM, Nouredine	Professeur	Université de Tlemcen
Encadrante	Mme Hanane CHAKER	MCB	Université de Ain-Temouchent
Examinatrice	Mme BEDRANE Sumeya	Professeure	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme BOURI Roukia	MCB	Université de Sidi Bel Abbas

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique model de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier ».

A mon frère et ma sœur, pour avoir toujours cru en moi.

A mes frères de cœur, « **Yassine CHERIF** » et « **Mounir MEKKIDICHE** », mes frères que la vie m'a offerts et ceux sur qui j'ai toujours compté, qui m'ont toujours soutenus et donnés la chance d'avoir des confidents et accompagnants d'avenir

A mes ami(e)s et compagnons des mauvais jours ainsi que celles et ceux qui n'y sont pour rien quand « tout va bien », que l'on peut rendre responsables quand ça « marche fort ...ou mal... »et qui pourtant sont toujours là pour « nous tenir la main et le moral... »

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions durant mes recherches

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen.

Je voudrais remercier vivement Mr **Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique.

Je tiens en premier lieu à exprimer mes remerciements à mon encadreur « Mme **Hanane CHAKER** » Maître de Conférence B à l'Université de Ain-Temouchent. Les mots m'échappent pour exprimer ma gratitude. L'idée de voler de ses propres ailes est un peu effrayante, mais j'ai l'impression d'avoir grandi, d'avoir acquis une certaine confiance grâce à vous et la confiance que vous m'avez accordée, j'ai trouvé une écoute et une franchise à toute épreuve. J'ai énormément apprécié le travail avec vous. Je vous remercie pour votre disponibilité, vous étiez toujours là pour nous, vos précieux conseils que vous m'avez prodigués au cours de ce stage et de m'avoir soutenu et encouragé dans les moments les plus difficiles. Merci pour tout

Mes remerciements s'adressent également à Mr **Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM** Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire de Master.

Je remercie tout particulièrement Mme **Sumeya BEDRANE** Professeur à l'Université de Tlemcen et Mme **Roukia BOURI** Maître de Conférence B à l'Université de Sidi Bel Abbès de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

Mes vifs remerciements vont à Mr **Mustapha DEJENNAS** Professeur à l'Université des sciences économiques, commerciales et de gestion de Tlemcen, pour avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions et l'assistance d'une grande partie de mon travail

Je remercie également Mr **Abdelkader BENGUEDDACH** Professeure à l'Université d'Oran pour avoir accepté faire les caractérisations de mes échantillons par UV du solide,

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Mlle **Fatima MOKRI** et Mme **Soumia OUMILOUD**, pour la caractérisation de mes échantillons et leur disponibilité ainsi qu'à tous les doctorants et le personnel du Laboratoire **LCSCO** pour leur amabilité et l'enthousiasme avec lequel ils m'ont accueillie.

Un grand merci également pour Mr **Mustapha ZERROUKI** et Mlle **Mouna Wissem GUELLIL** pour leurs aides et leurs précieux conseils.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous mes enseignants qui ont fait preuve de générosité et nous ont donné ce qu'il faut pour être à la hauteur. Merci de nous avoir guidé vers la réussite.

Résumé

Le présent travail a pour objectif de la Modélisation et l'optimisation de la photodégradation méthyle orange en présence de Ce/ZnO a différentes teneurs à l'aide d'un plan d'expérience et plus précisément la méthodologie de surface de réponse avec un plan central composite « CCD ». On étudie l'influence de la concentration en MO, la concentration en catalyseur et le pH du milieu réactionnel. L'activité photocatalytique de l'ensemble des catalyseurs était évaluée sous les irradiations UVA, Après 60 min d'irradiation on constate le catalyseur 2% Ce/ZnO est le catalyseur le plus optimal. Après les expériences menées le rendement de la photodégradation du MO est compris entre 26,21% et 99,87%, la RSM permet de décrire d'une manière correcte l'influence de ces trois paramètres expérimentaux sur l'efficacité du traitement. Les valeurs optimales des paramètres : pH =10,34 , la concentration en MO =27,25 ppm et la masse de catalyseur = 80,75 mg donnant un rendement maximal (100 %)

La fiabilité de modèle de prévision du second ordre obtenu pour le rendement de dégradation basé sur la régression multiple a été testée par la méthode d'analyse (ANOVA). Cette analyse a montré que le modèle est hautement significatif et adéquat avec les résultats expérimentaux

Abstract

The objective of the present work is to model and optimize the orange methyl photodegradation in the presence of Ce / ZnO at different levels using an experimental design and more specifically the response surface methodology with a central composite design "CCD" The influence of the MO concentration, the catalyst concentration and the pH of the reaction The photocatalytic activity of all the catalysts was evaluated under the UVA irradiations. After 60 minutes of irradiation, the catalyst is observed 2% Ce / ZnO is the most optimal catalyst. After the experiments conducted, the photodegradation efficiency of the MO is between 26.21% and 99.87%, the RSM makes it possible to describe in a correct manner the influence of these three experimental parameters on the effectiveness of the treatment. The optimal values of the parameters: pH = 10.34, the concentration in MO = 27.25 ppm and the mass of catalyst = 80.75 mg giving a maximum yield (100%)

The second-order prediction model reliability obtained for the multiple regression-based degradation yield was tested by the analysis method (ANOVA). This analysis has shown that the model is highly significant and adequate with the experimental results.

ملخص

الهدف من العمل الحالي هو نمذجة و تحسين تحلل الميثيل البرتقالي في وجود Ce / ZnO على مستويات مختلفة باستخدام تصميم تجريبي وبشكل أكثر تحديداً منهجية سطح الاستجابة مع خطة. تتم دراسة تأثير تركيز MO ، وتركيز المحفز ودرجة الحموضة في وسط التفاعل المركب.

تم تقييم نشاط التحفيز الضوئي لجميع المحفزات تحت إشعاعات UVA بعد 60 دقيقة من التشعيع ، لوحظ المحفز ، 2% / Ce / ZnO هو المحفز الأمثل. بعد التجارب التي أجريت ، تتراوح كفاءة التحلل الضوئي ل MO بين 26.21% و 99.87% ، يمكن ل RSM بوصف بطريقة صحيحة تأثير هذه المعلمات التجريبية الثلاث على فعالية العلاج. القيم المثلى للمعلمات: درجة الحموضة = 10.34 ، التركيز في MO = 27.25 جزء في المليون وكتلة المحفز = 80.75 ملغم مما يعطي أقصى عائد (100 %). تم اختبار موثوقية نموذج التنبؤ من الدرجة الثانية التي تم الحصول عليها من أجل غلة التدهور القائم على الانحدار المتعدد بواسطة طريقة التحليل (ANOVA). لقد أظهر هذا التحليل أن النموذج مهم للغاية وملامح للنتائج التجريبية

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Les eaux usées.....	2
I.1.1. Les colorants azoïques.....	2
I.1.2. Méthodes de traitement des eaux usées	2
I.2. Procédés d'oxydation avancée (POAs).....	3
I.2.1. Les procédés d'oxydation photochimiques	4
I.2.2. La photocatalyse	4
I.2.2.1. Principe de la photocatalyse.....	4
I.2.2.2 Principe de la photocatalyse sur le ZnO	5
I.2.2.3 Les différents paramètres influençant la photocatalyse.....	6
I.3. L'oxyde de zinc	8
I.3.1. Généralité.....	8
I.3.2. Les différentes formes de ZnO.....	8
I.3.3 ZnO mésoporeux	9
I.3.4 Le photocatalyseur ZnO	9
I.3.5. La modification de ZnO	9
I.3.5.1. Dopage de ZnO par les métaux	10
Chapitre II : Partie expérimentale	
II.1. Préparation des matériaux	11
II.1.1. Produits utilisés.....	11
II.1.2. Préparation de la SBA-15	11
II.1.3. Préparation de ZnO mésoporeux	11
II.1.4. Modification de ZnO mésoporeux par le cérium	11
II.2. Techniques de caractérisation	12
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	12
II.2.1.1. Principe.....	12
II.2.2. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD).....	12
II.2.2.1. Principe.....	12
II.2.2.2. Spectroscopie UV-Vis/RD.....	13

II.2.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	13
II.2.4. Adsorption d'azote (77 K).....	13
II.2.4.1. Les divers types d'isothermes d'adsorption- désorption	13
II.2.4.2. La surface spécifique	15
II.3. Les plans d'expériences	15
II.3.1. Définition.....	15
II.3.2. Formules de codage	16
II.3.3. La méthodologie des surfaces de réponse (RSM)	16
II.3.4. Le plan composite centré à 3 facteurs.....	16
II.4. Test photocatalytique.....	18

Chapitre III: Partie caractérisation

III.1. Etude structurale et texturale des catalyseurs préparés	19
III. 1.1. Caractérisation des catalyseurs préparés par diffraction des rayons X (DRX)	19
III. 1.2. Caractérisation des catalyseurs préparés par UV-Visible en réflexion diffuse (UV- Vis/RD).....	20
III.1.3. Caractérisation des catalyseurs préparés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	21
III.1.4 Caractérisation des catalyseurs préparés par adsorption d'azote.....	22
III.2. Evaluation de la photodégradation de MO molécule modèle par les différents catalyseurs préparés	24
III.3. Conception expérimentale et analyse statistique	25
III.3.1. Résultats et discussions	26
III.3.1.1. Analyse de la réponse et interprétation	26
III.3.1.2 Validation statistique du modèle postulé.....	27
III.3.1.3 Graphes des effets des facteurs.....	27
III.3.2. Optimisation des paramètres.....	29
Conclusion	31

Liste des figures

Figure.I.1. Le processus photocatalytique adopté par la littérature	4
Figure.I.2. Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.....	7
Figure.I.3. (a) Influence de la longueur d'onde, (b) Influence de la concentration initiale du catalyseur sur la vitesse(r).....	7
Figure.I.4. Structure cristalline du ZnO : (a) cubique(rocksalt) , (b) cubique (zinc blende), (c) hexagonale (wurtzite).....	8
Figure.I.5. Structures cristallines de ZnO Wurtzite :(a) vue de côté et (b) vue de dessus.....	8
Figure.I.6. Mécanisme de dégradation photocatalytique proposé, pour des dopants cationiques et des dopants anioniques sur la surface de ZnO.....	10
Figure II.1. Les différents types d'isothermes d'adsorption	13
Figure II.2. Classification des quatre types d'hystérésis selon IUPAC.....	14
Figure II.3. Les 20 essais du plan central composite à 3 facteurs (les 8 points bleus pour le plan factoriel, les 6 points rouges pour le plan étoile, le 6 points verts pour le plan central)	17
Figure II.4. Structure de la molécule de méthyle orange.....	18
Figure II.5. Montage de photoréacteur monopole.....	18
Figure III.1. Diffractogrammes des RX des différents matériaux préparés	19
Figure III.2. Spectres UV-Vis/ RD et la détermination de l'écart de bande interdite des différents catalyseurs préparés.....	21
Figure III.3. Les spectres infrarouges des différents matériaux préparés.....	22
Figure III.4. Isothermes d'adsorption-désorption d' N_2 et distribution de tailles des pores des catalyseurs préparés.....	23
Figure III.5. (a) Photodégradation du MO par les différents catalyseurs, (b) Spectre d'absorption UV-Vis pour la Photodégradation de MO en présence de 2% Ce-ZnO	24
Figure III.6. Valeurs prédites Vs. valeurs observées du rendements	27
Figure III.7. Graphes des effets factoriels sur le rendement de photodégradation	29
Figure III.8. Les graphes de contours pour le rendement de photodégradation de Méthyle Orange (%), une paire de variables et la troisième variable est fixée à la moyenne.....	29
Figure III.9. (a) Graphe de la fonction (Désirabilité) ,(b) graphe de contour pour les valeurs optimales.....	30

Listes des tableaux

Tableau I.1. Différents procédés d'oxydation avancée.....	3
Tableau I.2. Différentes propriétés du ZnO.....	9
Tableau I.3. Photodégradation des différents colorants par ZnO et ZnO dopé au cérium	10
Tableau II.1. Caractéristiques des différents produits utilisés	11
Tableau II.2. Les différents types d'isothermes et les caractéristiques des adsorbants	14
Tableau II.3. Les caractérisations des 4 différents types de boucles d'hystérésis.....	15
Tableau II.4. Les 5 niveaux du plan central composite à 3 facteurs.....	18
Tableau III.1. Tailles moyennes des particules de ZnO et de la cérine dans l'ensemble des catalyseurs préparés)	20
Tableau III.2. Propriétés optiques de ZnO mésoporeux pur et ZnO dopé au cérium.....	21
Tableau III. 3. Propriétés texturales de ZnO pur et ZnO dopé au cérium.....	23
Tableau III. 4. Valeurs de points expérimentaux du plan composite centré.....	24
Tableau III.5. Résultats du plan central composite (CCD) du rendement de la photodégradation du Méthyle Orange.....	26
Tableau III. 6. Analyse « ANOVA » pour le rendement de la photodégradation du Méthyle Orange.....	27
Tableau III. 7. Effets factoriels et valeurs p associées.....	28

Listes des abréviations

- **POAs** : les procédés d'oxydation avancée
- **CCD** : un plan central composite
- **RSM** : La méthodologie de surface de réponse
- **Eg** : la largeur de la bande interdite (la bande gap)
- **λ_s** : la longueur d'onde seuil
- **MO** : Méthyle orange
- **FTIR** : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- **DRX** : la diffraction des rayons X
- **ANOVA** : L'analyse de la variance
- **p-valeur** : valeur de probabilité de significativité
- **F-valeur** : valeur de test statistique de Fisher

Introduction générale

L'élimination des polluants organiques et en particulier les colorants azoïques qui constituent l'un des groupes les plus importants de polluants rejetés dans les eaux usées par l'industrie textile et d'autres procédés industriels revêt une importance particulière, en raison de leurs effets néfastes sur l'environnement. Diverses méthodes de traitements classiques ; physiques, chimiques et biologiques sont largement utilisées. Ces procédés restent incapables d'éliminer les molécules organiques récalcitrantes. De nouveaux procédés de traitements des effluents se sont imposés grâce à leur pouvoir nettoyant élevé, parmi ces traitements, on cite les procédés d'oxydation avancée (POAs) qui suscitent de plus en plus l'attention en tant qu'alternative aux procédés des traitements traditionnels. Les POAs reposent sur la génération in situ de radicaux hautement oxydants principalement les radicaux hydroxyles (HO^\bullet). Parmi les POAs les moins coûteux et les plus prometteurs, la photocatalyse en présence des semi-conducteurs. Elle est devenue un domaine de recherche en plein essor au cours de ces dernières décennies. Cette technique largement utilisée dans la dépollution des eaux usées en raison de son faible coût, sa non-toxicité, et son rendement efficace sur la minéralisation totale des polluants organiques. Au-delà du processus photocatalytique, il s'agit de mieux appréhender les phénomènes d'interactions des paramètres expérimentaux intervenant dans les rendements de la dégradation des polluants. Il demeure nécessaire d'acquérir des plans d'expériences afin de minimiser le nombre d'expériences et maximiser le rendement, autant du point de vue technologique que sur le plan méthodologique. La méthodologie de surface de réponse « RSM » est la méthode d'optimisation la plus fiable utilisée ces dernières années, elle offre un grand nombre d'informations provenant d'un petit nombre d'expériences. Cette méthode permet notamment d'observer l'effet d'interaction des paramètres sur la réponse, qui peut être synergétique ou antagoniste. L'équation du modèle clarifie ces effets pour la combinaison binaire des paramètres indépendants. Par conséquent, on peut dire que la méthodologie « RSM » est un outil pour l'optimisation des paramètres expérimentaux industriels [1]

Ce mémoire s'inscrit dans cette optique, constitué de trois chapitres

- Le premier chapitre du manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique sur les différentes techniques de traitement des eaux usées et en particulier la photocatalyse sur le ZnO et le ZnO modifié ainsi que les paramètres influençant le procédé photocatalytique.
- Le second chapitre décrit les protocoles de préparation des catalyseurs à base de ZnO mésoporeux dopé au cérium, les différentes techniques employées pour la caractérisation de ces catalyseurs sont notamment abordées, le dispositif expérimental de la photocatalyse, en fin des notions de bases des plans d'expériences ont été mises en évidence
- Le troisième et le dernier chapitre comprend deux grands volets ; le premier concerne l'étude des propriétés des catalyseurs élaborés par différentes techniques d'analyse. Le deuxième volet est relatif à la modélisation et l'optimisation des paramètres photocatalytiques pour la dégradation d'une molécule modèle le méthyle orange sous la lumière UVA en employant la méthodologie des surfaces de réponse « RSM » et un plan central composite « CCD »

I.1. Les eaux usées

Les traitements des eaux usées sont devenus un enjeu scientifique, politique et économique majeur, ils sont au centre de la recherche. Les besoins en eaux douces augmentent avec l'augmentation de la consommation quotidienne en eau. De nos jours avec le développement des sociétés et la révolution industrielle, les rejets des eaux usées sont considérables. Il existe plusieurs types de polluants dans les eaux usées. Ils ont été mis en évidence progressivement et grâce aux développements des techniques d'analyses. Les polluants que l'on découvre aujourd'hui sont des composés actifs et récalcitrants. Leur présence est liée directement à leur utilisation quotidienne dans la population. Ces polluants sont autant de défis à relever et autant de nouvelles technologies développées à créer pour y remédier. Bien que les technologies de dépollution des eaux usées ont fortement progressé, elles se heurtent à certaines molécules récalcitrantes telles que les pesticides, les colorants azoïques et autres résidus industriels

I.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par un groupe azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques, ces colorants sont les plus usuellement employés, environ 50% des colorants synthétiques [2], qui sont utilisés majoritairement dans l'industrie textile. Des estimations indiquent qu'environ 15% des colorants textiles synthétiques utilisés sont rejetés dans la nature [2]. Or ces composés organiques cancérigènes considérés comme des composés stables, et non biodégradables[3].

Ils sont facilement réduits en amines aromatiques potentiellement dangereuses, sous conditions aérobies [4, 5]. Les eaux usées contenant ces colorants, résistants à la majorité des méthodes classiques utilisées lors de traitement des eaux usées [6].

I.1.2. Méthodes de traitement des eaux usées

Les traitements des eaux usées sont devenus une nécessité pour préserver l'environnement aquatique. Ils peuvent être réalisés à l'aide de divers procédés bien contrôlés par les laboratoires à grande échelle, comportant les prétraitements, les traitements primaires, secondaires et tertiaires.

I.1.2.1. Les prétraitements

Ils sont utilisés pour éliminer les solides, les déchets volumineux et grossier (sable...) qui pourraient avarier et gêner les installations par la suite. Ils éliminent environ 35% des composants polluants ; les prétraitements incluent : le dégrillage (à travers des grilles), le dessablage (sédimenté les particules ayant une taille de 0,2mm à 2mm), le déshuilage et le dégraissage[7].

I.1.2.2. Les traitements primaires (physico-chimiques)

Leur but est d'éliminer les espèces très petites dites particules en colloïdales. Ces particules restent en suspension dans l'eau, elles sont difficiles à s'éliminer même en traversant des filtres très fins. Parmi ces procédés, on peut citer la coagulation-floculation qui se base sur l'adjonction d'un agent chimique permettant de remettre insoluble l'espèce chimique que l'on veut traiter, en les rendant plus visibles et séparables (les floccs), par la suite on peut les récupérer par une filtration en fin les éliminer du milieu aquatique. Cette étape permet d'éliminer 90% des

particules en suspension. Le chlore et le peroxyde d'hydrogène sont les agents oxydants les plus utilisés dans ce procédé qui consiste comme un prétraitement pour les procédés biologiques [8].

I.1.2.3. Les traitements secondaires (biologiques)

Les traitements biologiques reposent sur l'emploi des microorganismes qui dégradent les polluants organiques sous conditions aérobies ou anaérobies.

Ils sont exploités essentiellement pour traiter les eaux résiduaires urbaines, et éliminent entre 90 et 95% des polluants. Ces traitements ne peuvent pas être appliqués sur des effluents et les résidus industriels contenant des polluants organiques persistants à cause de leurs inefficacités [9]

I.1.2.4. Les traitements tertiaires (physico-chimiques et biologiques)

Permettent l'élimination de l'azote, du phosphore (la déphosphatation), les germes pathogènes (la désinfection), la matière organique, des nitrates (la dénitrification)etc.

Les traitements efficaces pour la dégradation des colorants nécessitent une dégradation totale des molécules c'est-à-dire une minéralisation complète. Les procédés cités précédemment ne peuvent pas éliminer les colorants qui sont plus aux moins persistants. Cependant les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères par la production des espèces oxydantes puissantes et capables de détruire des groupes chromophores et de diminuer la concentration en polluants organiques non biodégradables.

I.2. Procédés d'oxydation avancée (POAs)

Le Procédé d'Oxydation Avancée (POA) est une alternative récente pour éliminer les polluants persistants par différentes méthodes de traitement. Ces procédés ont montré une haute performance dans le traitement de polluants organiques toxiques et non biodégradables [10]. Ils sont basés sur la production in situ des espèces radicalaires hautement oxydantes et à température ambiante, ces espèces sont dotées d'un pouvoir oxydant très fort. Les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques sont les radicaux hydroxyles HO^\bullet , grâce à leur potentiel redox standard élevé de 2,8 eV (par rapport à l'électrode normale à hydrogène) ils sont capables d'oxyder tous les composés organiques jusqu'à l'étape finale de l'oxydation qui est la minéralisation en CO_2 et H_2O [10]. Les procédés d'oxydation avancée peuvent être répartis en deux classes (Tableaux I.1): photochimiques et non photochimiques.

Tableau I.1 : Différents procédés d'oxydation avancée [11].

POAs photochimiques	POAs non photochimiques
Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
Photolyse de O_3 (O_3/UV)	Procédé Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)
Photoperoxonation ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)	Sonochimie
Photo-Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Radiolyse
Photocatalyse hétérogène	Oxydation électrochimique

I.2.1. Les procédés d'oxydation photochimiques

La dégradation des micropolluants organiques est faisable par plusieurs procédés photochimiques, qui auront besoin d'une source artificielle de rayonnement (arc à xénon, lampes à haute pression de mercure) ou l'irradiation par des rayonnements solaires [12]. Généralement ces procédés nécessitent une période de traitement longue. La minéralisation totale des polluants par ces procédés est difficile à obtenir. L'ajout du catalyseur qui est généralement un semiconducteurs améliore l'efficacité de la photodégradation des polluants. Ils sont classés en deux catégories :

- 1- Les procédés photochimiques hétérogènes (se passe dans un milieu hétérogène, en employant des semiconducteurs comme catalyseur) : photocatalyse (TiO_2 /UV, ZnO /UV.....etc)
- 2- Les procédés photochimiques homogènes (se passent en milieu homogène) : procédés H_2O_2 /UV, Photo-Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$),etc.

I.2.2. La Photocatalyse

La photocatalyse hétérogène s'est révélée dans les années 1970 ; comme un POA récent. Elle fait partie de la catalyse hétérogène, elle est basée sur l'utilisation de la lumière UV (ou visible) et un catalyseur ; principalement le TiO_2 capable d'absorber les photons $h\nu \geq E_g$ (adsorbe la lumière $\lambda < 385$) [13]. Fujishima et al. sont les premiers qui ont étudié la photodégradation catalytique des polluants organiques dans l'eau en utilisant le TiO_2 comme semiconducteur [14]

I.2.2.1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semiconducteur par une source lumineuse (UV ou visible) [13]. La longueur d'onde de ce rayonnement lumineux doit être inférieure à 400 nm correspondante à une énergie $h\nu$ égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (E_g) (Figure I.1), pour créer des espèces réactives très oxydantes qui vont mener à la photodégradation des polluants organiques.

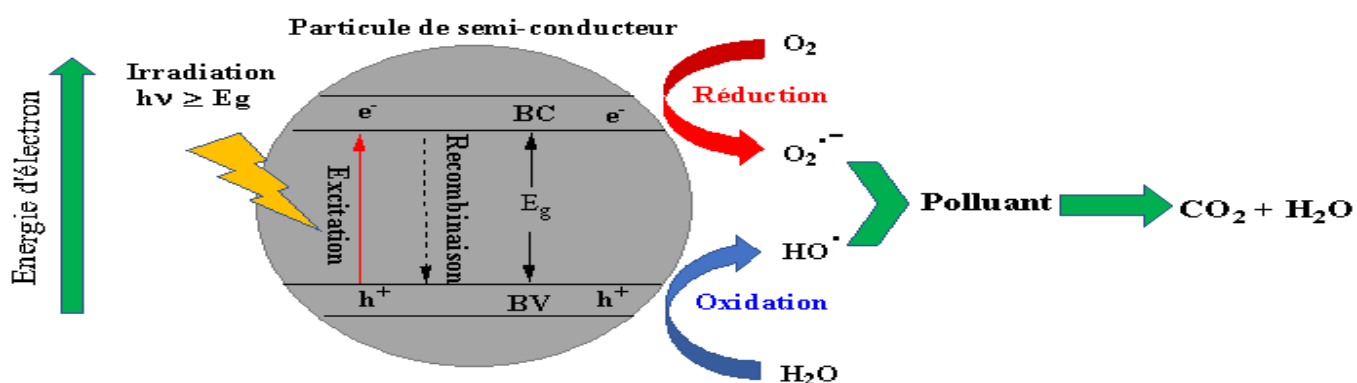


Figure.I.1. Le processus photocatalytique adopté par la littérature[15]

Les étapes de la réaction photocatalytique sont analogues aux étapes d'une réaction catalytique [16]

- i. Diffusion des réactifs (l'eau ; l'oxygène ; les polluants...) de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur
- ii. Adsorption des réactifs sur la surface du photocatalyseur.
- iii. La Réaction photocatalytique en phase adsorbée.
- iv. Désorption des produits adsorbés.
- v. Diffusion des produits de l'interface (solide / fluide) vers la phase fluide.

I.2.2.2. Principe de la photocatalyse sur l'oxyde de zinc.

En général, le mécanisme de la photocatalyse hétérogène à la surface du ZnO comporte quatre étapes essentielles [17-19].

1) La génération des porteurs de charge

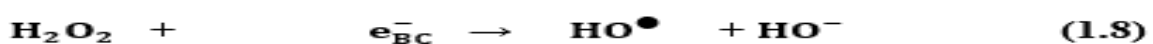
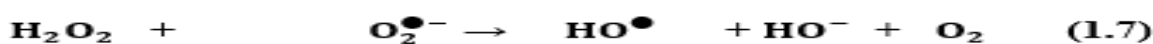
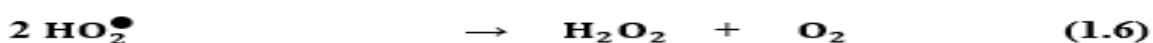
Lors de l'irradiation de ZnO par la lumière UV d'une longueur d'onde équivalente ou supérieure à son E_g , l'électron est excité de la BV vers la CB, tout en générant des paires (e_{BC}^- / h_{BV}^+)
Eq.I.1

2) Le piégeage de charges

Les paires (e_{BC}^- / h_{BV}^+) sont piégées par des donneurs et / ou des accepteurs d'électrons pour empêcher leur recombinaison. Les trous h_{BV}^+ d'un potentiel redox positif vont réagir avec l'eau ou des ions hydroxydes pour former les radicaux HO^\bullet Eq.I.3 ; qui sont des espèces très oxydantes. Les e_{BC}^- d'un potentiel redox négatif permettent la réduction de l'oxygène adsorbé à la surface en anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ Eq.I.4, Le radical hydroperoxyde HO_2^\bullet peut-être créé par la réaction entre le radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ et l'ion H^+ Eq.I.5. Cependant, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est produit par la combinaison de deux radicaux hydroperoxyde HO_2^\bullet Eq.I.6, Ensuite il réagit avec le radical $O_2^{\bullet-}$ et l'électron e_{BC}^- pour former le radical HO^\bullet Eq.I.7 et Eq.I.8

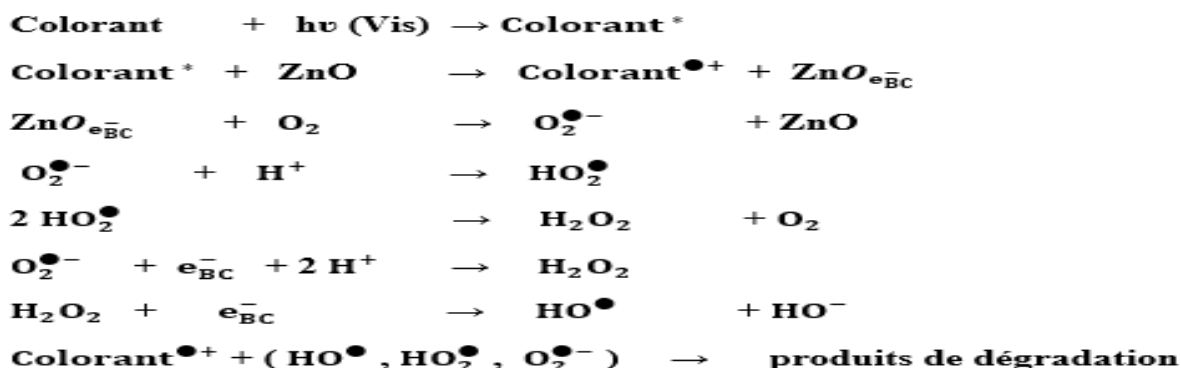
3) La recombinaison de porteurs de charges

En concurrence avec le transfert de charge vers les polluants adsorbés, il existe une possibilité de recombinaison de paires (e_{BC}^- / h_{BV}^+) Eq.I.2, Cette recombinaison produit un dégagement de chaleur (Energie).



4) La dégradation photocatalytique de polluants organiques

Sous la lumière visible à $\lambda > 400$ nm, la photodégradation des colorants azoïques a différents mécanismes (appelée dégradation photosensibilisée). Lors de la dégradation photosensibilisée, le colorant azoïque adsorbé est initialement excité sous irradiation par la lumière visible. Le polluant à l'état excité peut injecter des électrons dans le CB de ZnO, puis piéger par le O₂ adsorbé sur la surface du catalyseur. les radicaux cationiques instables peuvent se dégrader directement en réagissant avec les radicaux HO[•], HO₂[•] et O₂^{•-} comme suit [19]



I.2.2.3. Influence des différents paramètres en photocatalyse hétérogène

Plusieurs paramètres influencent la vitesse de la réaction photocatalytique. Citant les paramètres réactionnels (concentration initiale de polluant, pH de la solution, masse de catalyseur, température, intensité lumineuse...etc.), et d'autres paramètres liés au propriété du catalyseur (cristallinité, surface spécifique, énergie de gap...)

1) **Le pH** : la charge de la surface du photocatalyseur et la taille des agrégats formés sont influencées par le pH de la solution aqueuse la surface est chargée négativement à l'inverse d'un pH supérieur au pH (PZC) (Le point Zéro de charge). Si la surface du semiconducteur et du polluant portent la même charge, le phénomène de répulsion électrostatique aura lieu par conséquent l'adsorption sera très faible[20].

2) **La température** : Le système photocatalytique n'exige pas la contribution de chaleur puisqu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La quasi-totalité des réactions photocatalytiques ne sont pas influées aux petites variations de température. La réduction de la température favorise l'adsorption. A l'inverse, l'augmentation de la température au-dessus de (80°C) défavorise l'adsorption (exothermique) des polluants [11], qui cause la recombinaison (e^-/h^+) conduisant à l'inhibition du processus photocatalytique. En conclusion entre 20 - 80°C on peut avoir une accélération de la réaction photocatalytique. Au-dessus de 80°C l'inhibition aura lieu. La température optimale est souvent située entre 20 et 80 °C[21].

3) **Le flux photonique** : le processus photocatalytique est limité par le transfert de matière à la surface du catalyseur, ce qui n'exige pas de travailler avec une source lumineuse très puissante. De nombreux chercheurs ont prouvé que la dégradation photocatalytique est directement proportionnelle à l'intensité lumineuse[22, 23], ce qui affirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. La vitesse de réaction (r) varie en fonction de l'intensité de la lumière ; pour des faibles valeurs de (I), la loi est linéaire (flux environ égal à 20 mW/cm²), tandis que pour des valeurs moyennes ; r est en fonction de la racine carrée de

(I) . La vitesse de la réaction est indépendante lorsque les intensités sont importantes (**Figure I.2**).

Lorsque l'intensité de la lumière est élevée, le catalyseur absorbe plus de photons, ce qui génère plus de paires (e_{BC}^- / h_{BV}^+) à la surface du catalyseur. l'augmentation de la concentration en radicaux conduit à une augmentation du taux de recombinaison (e_{BC}^- / h_{BV}^+) et une inhibition de la réaction photocatalytique [22].

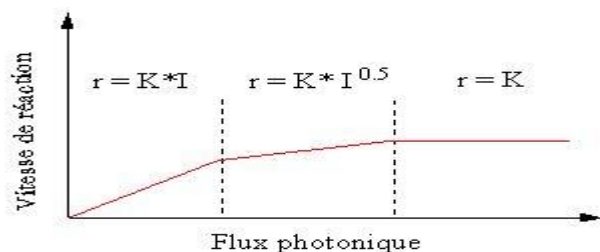


Figure I.2 Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [22]

4) la longueur d'onde : la vitesse initiale varie en fonction de la longueur d'onde. L'activation du catalyseur dépend essentiellement de son spectre d'absorption qui est influencé par la largeur de sa bande interdite, le $TiO_2(P25)$ par exemple, possède une E_g de 3.06 eV correspond à une longueur d'onde (λ_s) égale à 405 nm, au-dessus de cette valeur aucune activation ne peut avoir lieu, ce qui cause une chute brutale de la vitesse initiale de la réaction **Figure(I.3.a)** [22].

5) Concentration en catalyseur: Plusieurs études ont été menées sur l'influence de la concentration en catalyseur pour la photodégradation de divers colorants [24, 25], La vitesse initiale de la réaction est liée directement à la masse (m) de catalyseur, elle augmente avec l'augmentation de la masse en catalyseur jusqu'à une certaine valeur limite (m), où les vitesses des réactions deviennent indépendantes de la masse **Figure (I.3.b)**. À forte concentration en catalyseur, on aura une diminution de la vitesse (r) due à la saturation causée par une agglomération des particules sur la surface de catalyseur conduisant à une désactivation des sites actifs. Ce qui empêche la pénétration de la lumière et par conséquent une diminution du rendement photocatalytique de la réaction.[26].

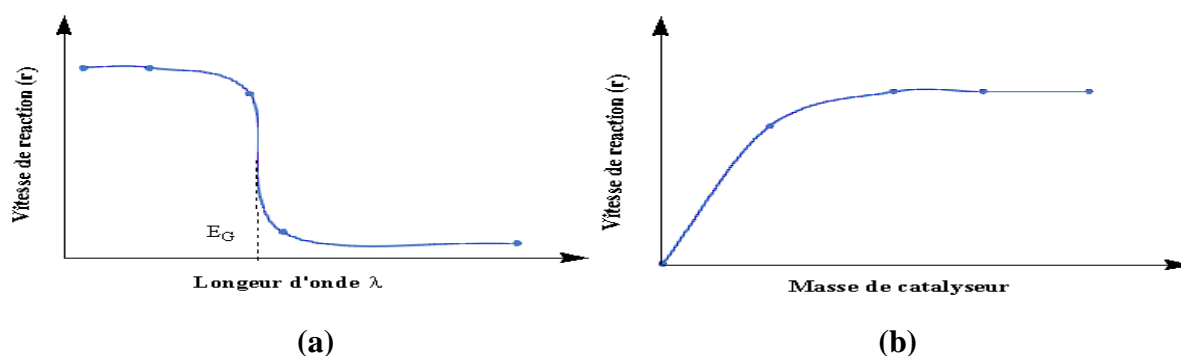


Figure I.3. (a) Influence de la longueur d'onde, (b) Influence de la concentration initiale du catalyseur sur la vitesse(r)

6) Concentration initiale en polluant : plusieurs études ont été effectuées sur l'effet de l'influence de la concentration initiale en polluant sur la vitesse de de la réaction [26, 27]

Lorsque la concentration de polluant augmente le taux de dégradation diminue. Le nombre de radicaux hydroxyles générés sur la surface du catalyseur est insuffisant pour dégrader une grande concentration en polluant [25].

I.3. L'oxyde de zinc

I.3.1. Généralité : L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau inorganique, non toxique et abondant sur la terre sous forme d'une poudre blanche, non soluble dans l'eau, à l'état naturel ou artificiel par des procédés synthétiques. Ce semiconducteur à base d'oxyde II – VI doté d'une large bande interdite directe de 3,37 eV et d'une grande énergie de liaison de 60 meV à température ambiante. Les avantages de ce matériau exalte ses applications (cellules photovoltaïques, détecteurs de gaz, photocatalyseur[28, 29]).

I.3.2. Les différentes formes de ZnO

D'un point de vue cristallographique, le ZnO peut exister sous trois différentes formes cristallines suivant les conditions d'élaboration.

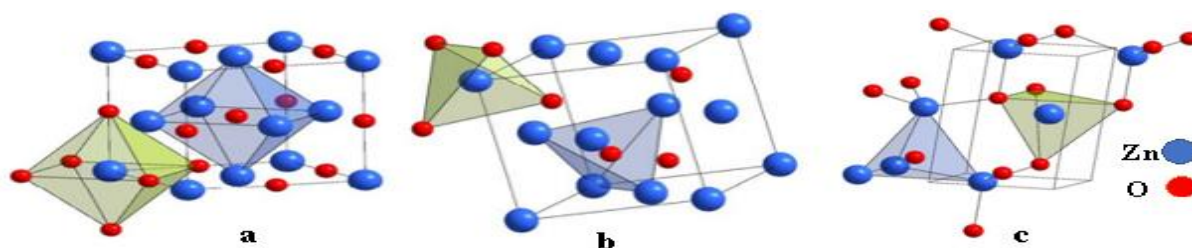


Figure I.4. Structure cristalline du ZnO : (a) cubique(rocksalt) , (b) cubique (zinc blende), (c) hexagonale (wurtzite) [30]

La structure la plus stable thermodynamiquement est la wurtzite. La croissance de ZnO par l'épitaxie donne la structure cubique (zinc blende). Alors que la structure de type rocksalt (NaCl) apparaît à des pressions très élevées [30, 31]

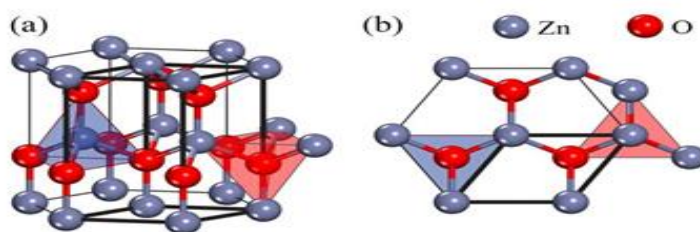


Figure I.5. Structures cristallines de ZnO Wurtzite :(a) vue de côté et (b) vue de dessus

Les ions d'oxygène O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact et les cations de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques avec un arrangement identique aux ions O^{2-} . Chaque cation de zinc est entouré par quatre ions d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vice versa. Les ions d'oxygènes et les cations de zinc occupent 40 % du volume total du cristal

Tableau I.2. Différentes propriétés du ZnO [32]

Structure cristalline	Groupe d'espace	a (Å)	c (Å)	Indice de réfraction	Energie de Gap	ρ (g.cm^{-3})
Wurtzite	P63mc	3,2495	5,2069	2,008	3.37 eV	5,605

les structures électroniques de Zinc et d'oxygènes sont : **Zn** : $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$,

O : $1s^2 2s^2 2p^4$. Les états 4s du zinc forment la bande de conduction et les états 2p de l'oxygène constituent la bande de valence du semiconducteur du ZnO.

I.3.3. ZnO mésoporeux

Les matériaux mésoporeux sont très utilisés dans la littérature, en raison de leur grande surface spécifique et leurs structure mésoporeuse bien organisée [33]. Les propriétés physico-chimiques du ZnO mésoporeux peuvent être améliorées, conduisant à des meilleures propriétés structurales, texturales et optiques, par conséquent une meilleure activité photocatalytique [34].

I.3.4. Le photocatalyseur ZnO

Le ZnO est un semiconducteur largement utilisé dans la photocatalyse. Son utilisation réside dans le fait qu'il absorbe une fraction importante du spectre solaire, plus de quanta de lumière que le TiO_2 [35]. Ce matériau a des avantages comme il a des inconvénients, sa large bande interdite (3,37 eV), fait de lui un handicap lors de l'excitation par la lumière visible [36], un taux de recombinaison (e^-/h^+) relativement élevé, ce qui défavorise la réaction photocatalytique ; en plus sa photocorrosion sous irradiation UV [37]. jusqu'à l'année 2016, plus de 2500 articles ont été publiés sur les performances photocatalytiques des de ZnO nanostructuré [15].

I.3.5. Modification de ZnO

La stratégie de modification est une approche utile pour l'amélioration de l'activité photocatalytique de ZnO. Le dopage de ZnO par d'autres éléments conduit à une augmentation de la surface spécifique, Création des donneurs ou/et des accepteurs d'électrons, Création d'un piège de charge, Réduction de taux de recombinaison des paires (e^-/h^+). Rétrécissement de la bande Gap ce qui favorise l'absorption dans la partie visible du spectre. Pour cela plusieurs travaux ont été effectués sur la modification de ZnO pour la photodégradation des différents colorants azoïques avec différentes méthodes de préparation ; le dopage par les métaux de transition [38], par les métaux nobles [39], les non métaux [40-42], les éléments des terres rares [43, 44]. Cependant, une concentration élevée en dopant pourrait diminuer l'efficacité photocatalytique. Cela pourrait être attribué au fait que les cations en excès peuvent servir de sites de piégeage pour (e^-/h^+), et favorise ainsi la recombinaison des charges photogénérées. Cela diminue la vitesse de génération des radicaux libres HO^\bullet et O_2^- [45].

I.3.5.1. Dopage de ZnO par les métaux

Le dopage des semiconducteurs par les métaux ne modifie pas la bande de conduction et la bande de valence de ZnO, mais il crée de nouveaux niveaux d'énergie (intra-bande) [15]. Parmi les métaux les plus utilisés le cérium. la modification des matériaux par le cérium augmente l'activité photocatalytique [24], entraîne une diminution de la taille des cristallites et des particules et augmente la surface spécifique, ce qui favorise les réactions de photodégradation [46]. Lors des irradiations, les ions Ce^{4+} incorporés absorbent les électrons excités et se transforment en ions Ce^{3+} , les ions Ce^{3+} réagissent par la suite avec les molécules d' O_2 et produisent des radicaux $O_2^{\cdot-}$ et des ions Ce^{4+} [15].

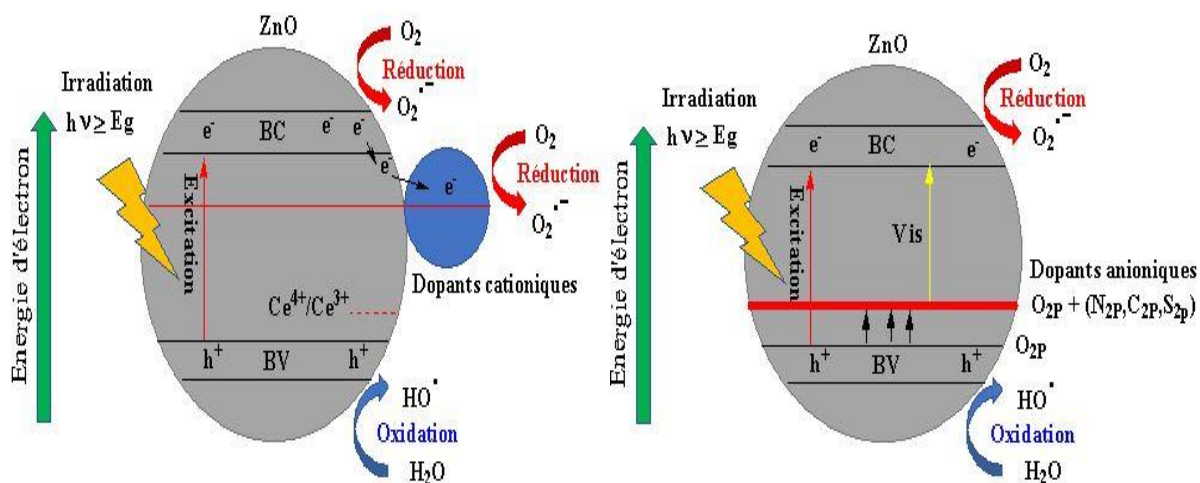


Figure. I.6. Mécanisme de dégradation photocatalytique proposé, pour des dopants cationiques et des dopants anioniques sur la surface de ZnO [37].

Tableau I.3. Photodégradation des différents colorants par ZnO et ZnO dopé au cérium.

Catalyseur	Polluant/source irradiation	Conditions expérimentales	Résultats	Références
ZnO	Méthyle orange / UV	$m_{cat}=(0,25-2) \text{ g/L}$, (1 g/L optimal) [MO]=(0,01-0,09)mM, pH=5-11 (pH optimal =9) Temps d'irradiation =80 min	100 % de dégradation	[25]
ZnO	Méthyle orange / UV	$m_{cat}=(0,1-0,5) \text{ g/l}$ (0,2 g/L optimal)) [MO] = (5-20) mg/L Temps d'irradiation =180 min	87 % de dégradation	[47]
ZnO, X%Ce-ZnO X=1 ; 2 ; 3	Bleu de méthylène /UV	$m_{cat} =0,1 \text{ g/l}$ [BM] = 40 mg/L Temps d'irradiation =75 min	71.2% de dégradation par (ZnO), 100 % par (3%Ce-ZnO)	[48]
ZnO, X%Ce-ZnO X=0,5 ; 1 ; 2 ; 4	Méthyle orange 300W UV/ 365nm	$m_{cat} =1 \text{ g/L}$ [BM] = 15 mg/L Temps d'irradiation =150 min	100 % de dégradation pour (0,5 % Ce-ZnO) dans 90 min	[49]

II.1. Préparation des matériaux

II.1.1. Produits utilisés : le **Tableau II.1.** regroupe les produits utilisés au cours de mon stage, ils sont de qualité analytique. La préparation des matériaux été faite par l'eau distillée.

Tableau II.1. Caractéristiques des différents produits utilisés.

Produit	Pureté	Caractéristiques
Pluronic (P123) $OH(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$	Pure	M = 5800 g/mol d = 1,015
Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) $SiC_8H_{20}O_4$	98 %	M = 208,327 g/mol d = 0,94
Nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98%	M = 297,36 g/mol d = 2,06
Acide chlorhydrique (HCl)	36,5-38 %	M = 36,46 g/mol d = 1,19
Hydroxyde de sodium (NaOH)	$\geq 97 \%$	M = 40 g/mol d = 2,13
Méthyle orange $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Pure	M = 327,33 g/mol
Nitrate de cerium(III) hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,99%	M = 326,12 g/mol d = 2,38

II.1.2. Préparation de la SBA-15

Le protocole de synthèse de la SBA-15 était rapporté par Zhao et al. [50] dont 4 g de tribloc copolymère (Pluronic P123) étaient dispersées dans 120 g d'eau et 7,5 ml d'une solution de HCl (0,0147 M) à 40°C sous agitation, suivi par l'addition de 9,15 ml g de tétraéthylorthosilicate (TEOS). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 h à 40 °C et finalement transvasé dans un autoclave en téflon à 100 °C pendant 48h. Le produit obtenu est lavé, filtré et séché à l'air. Enfin calciné à 500°C pendant 5 h (1,5 °C/min) pour libérer les pores et donner au matériau la structure mésoporeuse.

II.1.3. Préparation de ZnO mésoporeux

L'oxyde mésoporeux ZnO est synthétisé par la méthode Hard template en utilisant la SBA-15 comme moule, selon le protocole détaillé par Yue et al. [51]: Une millimole de nitrate de Zinc hexahydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) a été ajoutée à 0,15g de SBA-15 déjà calcinée, le mélange est homogénéisé par un simple broyage, placé dans un four à moufle pour une calcination à 500 °C par un palier de 1°C/min pendant 5h. le solide obtenu est lavé par une solution de NaOH (0,9 M) à 80 °C sous agitation pendant une nuit. L'oxyde de zinc a été récupéré par filtration et lavage 3 ou 4 fois à l'eau distillée.

II.1.4. Modification de ZnO mésoporeux par le cérium

La préparation des catalyseur X%-Ce-ZnO avec (X=2, 5 et 7 ; concentrations en poids massique) a été faite par une simple imprégnation à humidité naissante. On disperse 1 g de ZnO

mésoporeux et une quantité de nitrate de cérium calculée par rapport à la teneur estimée dans 100 mL d'eau distillée. Le mélange est placé dans un évaporateur rotatif est maintenu sous agitation à 60 °C durant 1h, puis évaporé à 100 °C. Le solide obtenu est séché à 80 °C, enfin calciné à 500 °C par un palier de 1,5 °C/min pendant 5 h.

II.2. Techniques de caractérisation

Les matériaux préparés sont caractérisés par quelques techniques physicochimiques telles que ; La diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis/ RD), analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse par adsorption d'azote

II.2.1. Diffraction des rayon X (DRX)

La DRX est une technique d'analyse qui apporte des informations sur les cristaux, leurs orientations dans le plan et notamment la taille des cristallites. Elle permet également d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans les matériaux.

II.2.1.1. Principe

Les faisceaux monochromatiques des rayons X produits par un tube fixe sont projetés sur une quantité d'échantillon en poudre, déposée de façon homogène sur un porte échantillon, un phénomène de diffraction aura lieu, le faisceau incident forme avec le rayon diffracté un angle de 2θ , ce rayon est détecté par un compteur scintillation et il vérifie la loi de Bragg [52].

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

- ✓ n et l'ordre de diffraction (nombre entier), λ (nm) est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, d_{hkl} (nm) est la distance inter-réticulaire du plan (hkl), et θ (°) est l'angle de diffraction.

La cartérisation des matériaux synthétisés a été faite par un diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 ; l'enregistrement des diffractogrammes est dans un intervalle 2θ (10°-80°) avec un pas de 0.01 ° à une température ambiante et de temps d'acquisition de 2°/min.

II.2.2. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis/ RD)

II.2.2.1. Principe

La technique d'analyse de la spectrométrie d'absorption moléculaire dans la région visible (380-800 nm), et ultraviolette de (185-380 nm) environ [53], sert à acquérir des informations qualitatives sur la nature des liaisons dans l'échantillon, leur structure électronique, et aussi elle permet de déterminer quantitativement la concentration des absorbants dans sa région spectrale, La spectroscopie électronique concerne le passage des électrons de valence entre les niveaux électroniques. La concentration d'un échantillon est déterminée par une mesure de son absorbance A par le spectromètre, en utilisant la loi de Beer-Lambert

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad \text{Eq II.1}$$

Avec ε : le coefficient d'absorption molaire appelé aussi coefficient d'extinction ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), c : est la concentration ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), l : la longueur de la cuve (cm), I_0 : intensité de la lumière incidente, I : intensité de la lumière transmise

- Pour déterminer les concentrations des solutions à analyser on doit tracer une courbe d'étalonnage $A = f(c)$ pour diverses solutions étalons, on linéarise cette courbe sous forme $A = x \cdot c + y$, ensuite on déduit par une projection sur la courbe les concentrations.

II.2.2.2. Spectroscopie UV-Vis/RD

L'analyse par réflexion diffuse est utilisée lorsque l'échantillon est sous forme de pâte ou de poudre. Elle est formée de deux éléments : La réflectance spéculaire (R_s) : est une réflexion miroir de la surface de l'échantillon et la réflectance diffuse (R_d), elle se produit quand la surface réfléchit la lumière dans divers sens, ce qui donne à la surface une apparence mate.

Les analyses des différents catalyseurs par la spectroscopie UV-Vis en RD ont été réalisées sur un spectrophotomètre (SPECORD 210 Plus) au sien du laboratoire des matériaux à Oran.

II.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La technique de caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) des catalyseurs élaborés sert à déterminer les fonctions chimiques fixées sur la surface de chaque matériau, et des bandes d'absorption qui vont être générées par les fonctions des molécules. Elle permet aussi de détecter les vibrations qui caractérisent les liaisons chimiques. Cette technique s'appuie sur l'absorption d'un rayon infrarouge par l'échantillon. L'infrarouge a un domaine situé entre ($200\text{-}14000 \text{ cm}^{-1}$) correspondant au domaine des énergies vibrationnelles des molécules[53]

II.2.4. Adsorption d'azote (77 K)

L'adsorption- désorption d'azote est une technique nécessaire pour classer les matériaux selon leurs porosités. Permettant de déterminer les propriétés texturales des matériaux comme la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores...etc.

II.2.4.1. Les divers types d'isothermes d'adsorption- désorption

Selon la classification de l'IUPAC. Il existe 6 différents types d'isotherme qui sont illustrés dans la **Figure II.1**. Les équilibres d'adsorption-désorption indiquent la quantité d'azote adsorbée ou désorbée. Leur représentation se fait par des isothermes d'adsorption et désorption du volume adsorbé en fonction de la pression relative[54].

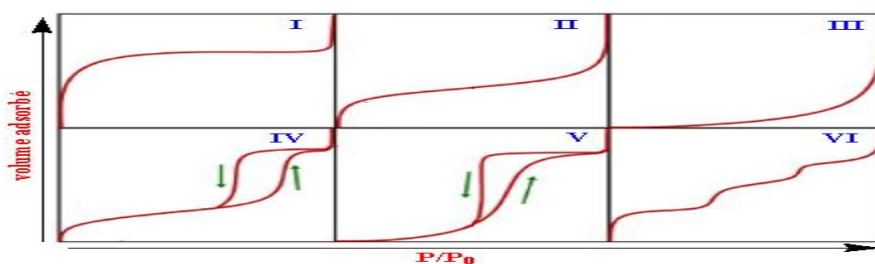


Figure II.1. Les différents types d'isothermes d'adsorption [54].

Les caractéristiques de chaque isotherme sont récapitulées dans le **Tableau II.2**

Tableau II.2. Les différents types d'isothermes et les caractéristiques des adsorbants

Type d'isotherme	Caractéristiques
I	Les pores des adsorbats sont microporeux ($d_{pore} < 2 \text{ nm}$), adsorption monomoléculaire.
II	Adsorbants non poreux ou macroporeux ($d_{pore} > 50 \text{ nm}$), adsorption multimoléculaire.
III	Adsorbants non poreux ou macroporeux. Isotherme Rarement recentrée, la chaleur d'adsorption est totalement nulle.
IV	Adsorbants mésoporeux, identique au type II aux pressions faibles, un palier de saturation au fort pression, correspondant à une condensation capillaire (remplissage de la mésoporosité), une hystérésis entre les isothermes d'adsorption et celles de désorption.
V	Adsorbants mésoporeux. Isotherme Rarement recentrée, la chaleur d'adsorption est totalement nulle
VI	Isothermes à paliers, caractéristique par l'adsorption sur une surface totalement uniforme

La **Figure II.2** montre les quatre différentes boucles d'hystérésis relatives aux diverses formes des pores (**Tableau II.3**)

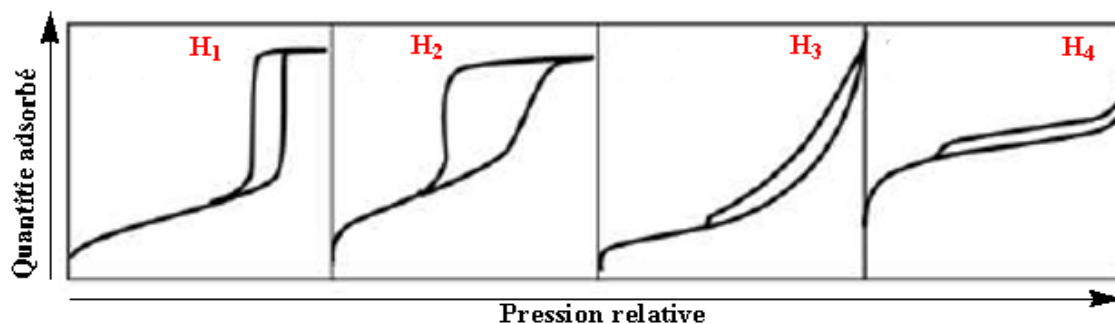


Figure II.2: Classification des quatre types d'hystérésis selon IUPAC

Le **Tableau II.3** représente les caractérisations de chaque boucle d'hystérésis selon sa forme.

Tableau II.3. Les caractérisations des 4 différents types de boucles d'hystérésis

Type de boucle	Caractéristiques de l'adsorbant
H ₁	Le solide est formé d'agglomérats.
H ₂	Les pores sont de forme et de tailles différentes (granulaires)
H ₃	Les pores sont sous forme de feuillets de taille non-uniforme, elle est rarement rencontrée.
H ₄	Les pores sont sous forme de feuillets de taille uniforme et se gonflent au cours de l'adsorption.

II.2.4.2. La surface spécifique

L'équation de BET dans un intervalle de $0,05 < P/P_0 < 0,35$, permet de déterminer le volume adsorbé de gaz, qui couvre la totalité de la surface de l'échantillon d'une couche monomoléculaire de N₂, ce volume V_m détermine la surface spécifique de l'échantillon [55]. L'expression de l'équation linéaire est la suivante :

$$P/[V(P_0 - P)] = [1/(V_m \cdot C)] + [(C - 1)/(V_m \cdot C)] P/P_0$$

- ✓ P : la pression d'équilibre, P₀ : la pression de vapeur saturant l'adsorbé (T = 77 K)
- ✓ V : le volume de gaz adsorbé par gramme de solide, V_m : volume adsorbé de gaz essentiel pour recouvrir la totalité de la surface de l'échantillon d'une couche monomoléculaire de N₂
- ✓ C : constante qui caractérise le système du gaz par rapport aux échantillons analysés.

A partir de l'équation de BET on peut tracer la droite $P/[V(P - P_0)] = f(P/P_0)$ avec une pente égale $K = (C - 1)/(V_m \cdot C)$, avec l'ordonnée à l'origine égale $J = 1/V_m \cdot C$, à partir de K et J on peut calculer le $V_m = 1/(K + J)$, la surface spécifique est calculée suivant la relation :

$$SBET (m^2/g) = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M$$

- ✓ N : le nombre d'Avogadro, A : l'aire exercée par une molécule N₂ (16,2 Å²), m : la masse de l'échantillon, V_M : le volume molaire 22414 (cm³/mol.)

Les analyses ont été réalisées dans le laboratoire « LCSCO », par l'assistance d'un dispositif NOVA (1000 .e), l'échantillon subit un dégazage sous vide à 200 C° durant 2h.

II.3. Les plans d'expériences

II.3.1. Définition

Les plans d'expériences sont capables d'organiser des essais qui guident une recherche ou des études scientifiques et industrielles. Son objectif est de déterminer les modèles mathématiques qui mettent en relation les grandeurs d'intérêt (y) aux variables contrôlables (xi). N'importe quelle réponse expérimentale s'écrit sous le model suivant avec e est l'erreur expérimentale :

$$Y = f(X, X_1, \dots, X_i) + e$$

L'étude d'un phénomène par une méthodologie nécessite 3 étapes :

a) - **L'identification des facteurs**

b) -**La modélisation** (cette étape vient après l'identification, elle consiste à établir une équation qui permet de décrire le changement de la réponse en fonction des facteurs donnés)

c) -**L'optimisation** (cette étape est relative à la détermination des conditions expérimentales optimales pour un meilleur résultat), cette étape se fait par l'interprétation des courbes isoréponses (Les graphes de contours).

Deux catégories de variables interviennent pour n'importe quel problème d'optimisation ;

1-**Les variables opératoires (x_i)** : dites aussi les facteurs. Ils doivent être quantitatives (température, pression...) et variables (contrôlables).

2-**La réponse (y)** : appelée aussi une fonction de réponse (ex rendement d'une réaction à étudier). Elle doit être quantitative et dépend des variables opératoires. L'optimisation se fait sur la réponse. Où la surface de réponse est formée par l'ensemble des réponses.

II.3.2. Formules de codage

Généralement les facteurs sont indiqués par des unités différentes, et la comparaison de leur effet ne peut pas avoir lieu sauf s'ils sont transformés en valeurs codées, qui sont définies sous la forme suivante [56] :

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\delta X_i}$$

Avec : x_i représente les valeurs codées, X_i les valeurs naturelles, X_{i0} la valeur naturelle au centre du plan, δX_i l'intervalle de variation

II.3.3. La méthodologie des surfaces de réponse (RSM)

C'est une stratégie statistique expérimentale a pour objectif d'analyser par la méthode de la régression multiple les données résultantes à partir des expériences statistiquement élaborées et résoudre des équations multivariées en parallèle. La surface de réponse est une représentation graphique des équations, à partir de cette représentation on peut décrire les effets individuels et aussi cumulatifs des variables contrôlées sur la réponse. Elle permet aussi de déterminer les interactions communes entre les variables contrôlées et d'étudier leur effet sur la réponse [56].

II.3.4. Le plan composite centré à trois facteurs

C'est un plan qui étudie l'influence de trois facteurs (x_1, x_2, x_3) sur une réponse y , il inclut 3 types d'essais

1-**Les essais pour le plan factoriel** : 8 points situés aux sommets du cube de côté 1, ce plan sert à analyser les interactions et à déterminer le modèle que l'on veut étudier.

2-Les essais pour le plan étoiles : 6 points placés sur trois axes, chaque point par face du cube, tous ces points sont situés à une distance identique à l'origine égale à 1,682. Cette distance appelée aussi distance réduite par rapport à l'origine (supérieure à 1) et sa formule générale est de $(N_f)^{0,25}$ dans notre cas est $(8)^{0,25}=1,68$; dans le plan étoile chaque facteur a deux essais à réaliser.

3-Les essais centré (centre) : dans ce cas il va falloir faire 6 répétitions afin que la précision des estimations soit constante dans la zone expérimentale. Ces essais ont pour rôle : la vérification de la conformité du modèle du premier ordre et l'obtention d'une estimation pour l'erreur expérimentale. Donc, on a au total 20 essais à faire, L'équation du model s'écrit comme suit :

$$\hat{y} = y_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2$$

Avec y_0 est le terme constant de l'équation de régression, (a_i) les coefficients des termes linéaires, (a_{ij}) les termes d'interactions entre les deux variables, et (a_{ii}) des termes quadratiques

On signale que seules les interactions de 2^{ème} ordre sont prises en considération (on néglige l'interaction du 3^{ème} ordre). Dans ce plan on estime 10 paramètres, où la précision des estimations des coefficients calculés sera appropriée.

X_1	X_2	X_3
-1	-1	-1
1	-1	-1
-1	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1
1	-1	1
-1	1	1
1	1	1
-1.682	0	0
1.682	0	0
0	-1.682	0
0	1.682	0
0	0	-1.682
0	0	1.682
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0

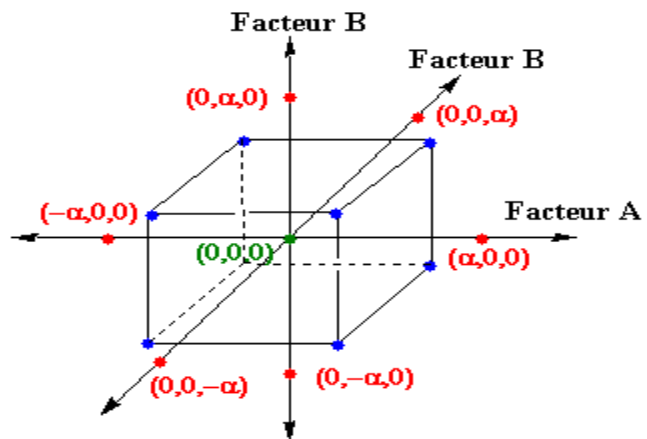


Figure.II.3. Les 20 essais du plan central composite à 3 facteurs(les 8 points bleus pour le plan factoriel , les 6 points rouges pour le plan étoile , le point vert pour le plan central [56]

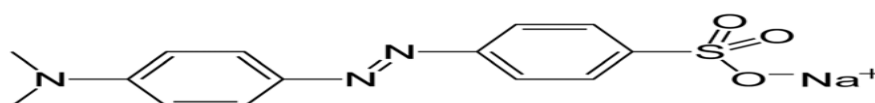
Dans l'objectif de l'optimisation d'une réaction photocatalytique, la conception (RSM) exige à étudier 5 différents niveaux $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$. La variation des facteurs se situe dans un intervalle $(-\alpha, +\alpha)$ et les facteurs varient dans un domaine (Min , Max) divisé en 5 niveaux : $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$, que l'on peut calculer selon le tableau suivant : [57]

Tableau II.4. Les 5 niveaux du plan central composite à 3 facteurs

Niveau	Valeurs réels
α	Max
1	$\frac{Max+Min}{2} + \frac{1}{\alpha} (Max - \frac{Max+Min}{2})$
0	$\frac{Max + Min}{2}$
-1	$\frac{Max+Min}{2} - \frac{1}{\alpha} (Max - \frac{Max+Min}{2})$
$-\alpha$	Min

III.4. Test photocatalytique

On teste les performances photocatalytiques des différents catalyseurs élaborés à base de ZnO mésoporeux et ZnO mésoporeux dopé au cérium par différentes teneurs, dans la photodégradation sous irradiation UVA ($\lambda=350$ nm), de méthyle orange qui est un polluant organique model, sa formule chimique est donnée dans la **Figure II.4** :

**Figure II.4.** Structure de la molécule de méthyle orange.

Les tests de dégradation photocatalytique ont été effectués dans un photoréacteur à une seule lampe. Dans notre étude une variation des paramètres réactionnels était optée pour le modèle de la modélisation décrit auparavant. Les paramètres étudiés sont : le pH du milieu réactionnel, la concentration du Méthyle orange et la masse du catalyseur. 100 ml de la solution de MO est introduit dans le réacteur avec une masse de catalyseur donnée. La solution est maintenue sous agitation pendant 30 min pour que l'équilibre adsorption/désorption soit atteint. En suite la solution est irradiée et des échantillons à des intervalles de 5 min ont été prélevés. Pour chaque prélèvement la mesure de l'absorbance a été faite à $\lambda = 463$ nm à l'aide d'un spectromètre 'SPECORD' (cette longueur d'onde convient à la longueur d'onde maximale d'absorption de la molécule du MO). Le même enchaînement était fait pour les 20 expériences, les absorbances sont projetées sur la courbe d'étalonnage ($A=0,0745 \cdot C - 0,0534$) pour déterminer les concentrations résiduelles, on utilise la loi suivante pour le calcul des conversions :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{C_0 - C_{\text{résidu}}}{C_0} \cdot 100$$

**Figure II.5.** Montage de photoréacteur monopole

III.1. Etude structurale et texturale des catalyseurs préparés

Durant cette étude, Plusieurs techniques physico-chimiques telles que ; la Diffraction des Rayons X (DRX), spectroscopie UV Visible en Réflexion Diffuse (UV-Vis/RD), spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la mesure de l'aire spécifique par la méthode BET, ont été utilisées afin d'étudier les propriétés texturales et structurales de ZnO mésoporeux et ZnO mésoporeux dopé au cérium à différentes concentrations en poids massiques (2, 5 et 7% en poids massiques).

III. 1.1. Caractérisation des catalyseurs préparés par diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'identifier les différentes phases cristallines des matériaux préparés, il est nécessaire de passer par la diffraction des rayons X. Cette technique permet notamment d'estimer la taille moyenne des cristallites à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer **équation III.1**

$$d_{cr} = \frac{0.98 \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad \text{Eq. III. 1.}$$

d_{cr} : la taille des cristallites (nm), λ : la longueur d'onde (nm), β : la largeur à mi-hauteur (rad), θ : l'angle de Bragg (°).

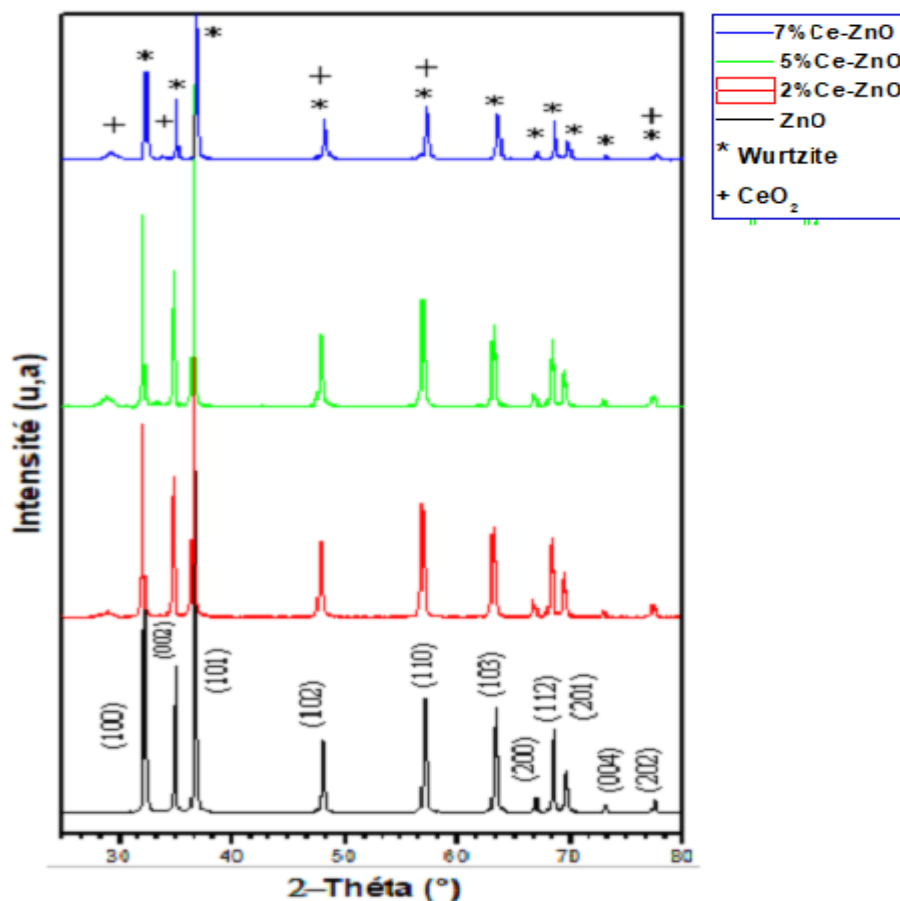


Figure III.1. Diffractogrammes des RX des différents matériaux préparés

Les diffractogrammes des rayons X pour l'ensemble des matériaux élaborés présentent des raies de diffraction bien résolues, caractéristiques de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO (JCPDS-ICDD 01-074-9941), localisées à 2θ : 32,30°, 34,94°, 36,77°, 48,04°, 57,07°, 63,32°, 66,84°, 68,40°, 69,53°, 73,01° et 77,39°. La comparaison entre les diffractogrammes montre que la structure de ZnO est maintenue après incorporation de cérium et après calcination.

Après introduction du cérium, on constate l'apparition des raies correspondantes au cérium, localisées à $2\theta = 28,89^\circ$ et $47,83^\circ$ retirées par le fichier (JCPDS-ICDD 01-089-0511). Ce dernier pic est épaulé à celui de ZnO, localisé à 48,04°. Ces raies sont attribuées sans ambiguïté au plan (111) et (220) de la structure cristalline de CeO₂.

On constate que l'intensité des raies de ZnO devient plus faible avec l'augmentation de la concentration en cérium; ce qui peut être attribué à la formation de la liaison type Ce-O-Zn à la surface des catalyseurs dopés au cérium[58].

Le tableau suivant récapitule les tailles moyennes des différentes espèces existantes dans les matériaux synthétisés, calculées par l'équation III.1.

Tableau III.1 : Tailles moyennes des particules de ZnO et de la cérine dans l'ensemble des catalyseurs préparés) (n.d c'est les raies non déterminées)

Catalyseurs	Taille de ZnO (nm)	Taille de CeO ₂
ZnO	43,8	n.d
2%Ce-ZnO	40,0	7,9
5%Ce-ZnO	41,6	11,1
7%Ce-ZnO	42,6	12,1

Les résultats du tableau montrent l'homogénéité de la taille des cristallites des catalyseurs modifiés par l'imprégnation à humidité naissante. On constate que la taille des cristallites de la cérine obtenue pour le catalyseur 2% Ce-ZnO est inférieure à celles des deux autres catalyseurs en fortes teneurs en cérium. Cela peut être expliqué par la bonne dispersion des nanoparticules de cérium due à la petite quantité incorporée.

III. 1.2. Caractérisation des catalyseurs préparés par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis/RD).

L'étude des matériaux par l'UV-Vis/RD peut nous apporter plusieurs informations complémentaires sur leurs structures, leurs propriétés optiques en calculant E_g , la quantité des espèces incorporées par l'aire des pics lors de la déconvolution des spectres, ainsi que la signature d'environnement et les valences de certains ions ou atomes qui constituent ces matériaux.

Les spectres d'absorption UV-Vis/RD et l'évolution de $(\alpha \cdot E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie, de l'ensemble des catalyseurs élaborés sont illustrés dans la **Figure III.2**.

Les spectres UV-Vis/RD présentent une forte absorption dans la zone UV du spectre attribuée aux propriétés optiques du semiconducteur ZnO [59]. Lors de l'introduction de Ce, on constate que l'intensité de l'absorption dans cette zone a changé, ce qui pourrait être expliqué par

l'interaction entre le dopant et le support [60]. Outre, un léger décalage de l'absorption vers la partie visible du spectre est observé et vérifié par les énergies de gap (Tableau III.2).

Les absorbances des catalyseurs dopés au cérium sont calculées à partir des énergies de gap, selon la relation de Planck (Equation III.2) et regroupées dans le Tableau.III.2.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. III. 2}$$

h : la constante de plank ($h=6,62 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2\text{Kg/s}$), C ; la célérité de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$) et λ : la longueur d'onde d'absorption (nm)

On constate que la valeur de l'Eg diminue avec l'augmentation de la concentration en cérium, ce qui permet aux catalyseurs d'absorber dans la partie visible du spectre.

Tableau III.2. Propriétés optiques de ZnO mésoporeux pur et ZnO dopé au cérium

Catalyseurs	Energie Gap (eV)	Absorption (nm)
ZnO	3,13	396
2%Ce-ZnO	3,06	406
5%Ce-ZnO	3,05	407
7%Ce-ZnO	3,01	412

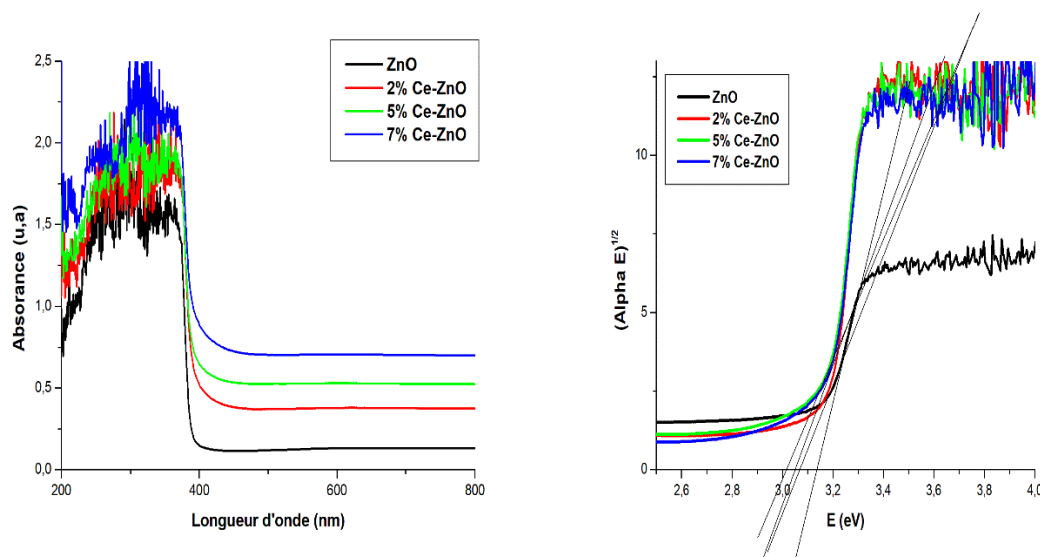


Figure III.2. Spectres UV-Vis/ RD et la détermination de l'écart de bande interdite des différents catalyseurs préparés.

III.1.3. Caractérisation des catalyseurs préparés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les spectres FTIR de ZnO mésoporeux pur et ZnO mésoporeux dopé au cérium à différentes teneurs sont regroupés dans la Figure III.3

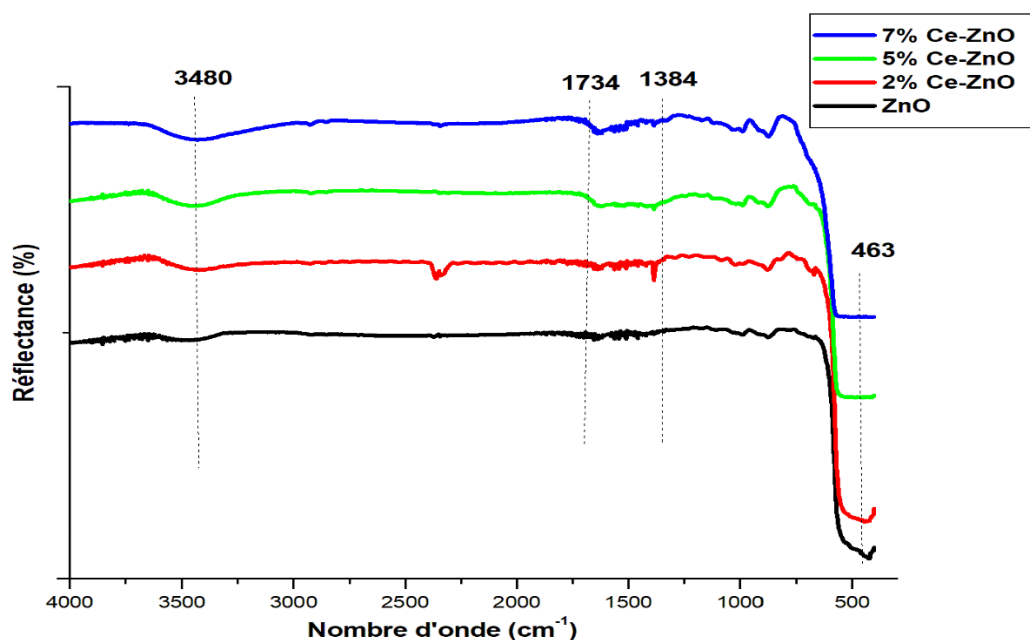


Figure III.3. Les spectres infrarouges des différents matériaux préparés.

La **Figure III.3** montre la présence d'une bande intense aux alentours de 463 cm^{-1} assignée à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO [58, 61]. Outre cette bande, la présence d'autres bandes peu intenses situées entre 1384 et 1734 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à la vibration d'élongation asymétriques et symétriques de la liaison C=O confinées dans les pores provenant des résiduels carbonés lors de la synthèse (P123) d'une part, de l'autre part on peut également liées ces bandes à la vibration d'élongation de la liaison O-H de l'eau [61]. La bande relativement large située aux environs de 3480 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation de la liaison O-H provenant de la molécule d'eau physisorbée et des groupements O-H présents à la surface des oxydes [61], [62].

Pour le catalyseur 2%Ce-ZnO, on constate l'apparition d'une nouvelle bande à 2360 cm^{-1} due à la vibration de la liaison C=O des molécules CO_2 confinées dans les pores [61].

III.1.4 Caractérisation des catalyseurs préparés par adsorption d'azote

La **Figure III.4** représente les isothermes d'adsorption et de désorption d' N_2 de l'ensemble des catalyseurs en fonction de la teneur en cérium. Le ZnO pur et le ZnO dopé au cérium sont caractérisés par des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux, selon la classification de l'IUPAC [63].

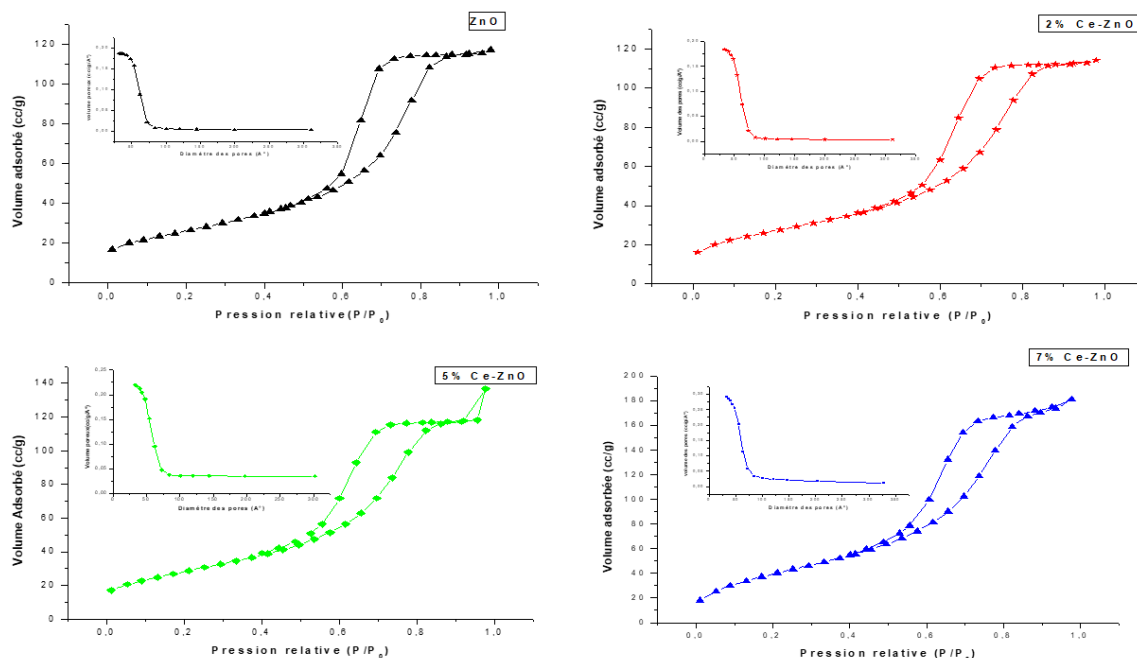


Figure III. 4. Isothermes d'adsorption-désorption d' N_2 et distribution de tailles des pores des catalyseurs préparés.

Le **Tableau III. 3** récapitule les surfaces spécifiques, les volumes et les diamètres des pores de l'ensemble des catalyseurs préparés.

Tableau III. 3. Propriétés texturales de ZnO pur et ZnO dopé au cérium.

Catalyseurs	S_{BET} (m^2/g)	Volume des pores (cc/g)	Diamètre des pores (nm)
ZnO	89	0,54	5,2
2% Ce-ZnO	102	0,23	5,2
5% Ce-ZnO	56	0,21	5,1
7% Ce-ZnO	41	0,43	5,2

Le **Tableau III. 3.** montre que l'introduction de cérium à la surface de ZnO entraîne une diminution de la surface spécifique pour les catalyseurs dopés au cérium à fortes concentrations. Les surfaces spécifiques sont moins importantes que celle de ZnO pur et 2%Ce-ZnO, cela peut être due aux différentes tailles de particules de cérium formées à la surface de l'oxyde de zinc. La formation de particules de tailles différentes sur la surface de ZnO peut élucider et expliquer cette variation des surfaces spécifiques obtenues [64].

En effet, il est bien connu qu'une bonne dispersion des nanoparticules est généralement obtenue pour les faibles teneurs en dopant, et une mauvaise dispersion accompagnée par une agglomération et une diminution importante dans la surface spécifique du catalyseur pour les fortes teneurs en dopant [64] Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par la DRX.

La DRX révèle la présence des particules de CeO_2 de tailles plus importantes dans les catalyseurs dopés à grande teneurs qu'aux celles du catalyseur 2%Ce-ZnO.

III.2. Evaluation de la photodégradation de MO molécule modèle par les différents catalyseurs préparés

Cette partie concerne la mise en œuvre des catalyseurs nanostructurés à base de ZnO mésoporeux dopé au cérium à différentes teneurs dans la photodégradation d'une molécule modèle le méthyle orange. L'activité photocatalytique de l'ensemble des catalyseurs était évaluée sous les irradiations UVA.

La **Figure III.5** montre la dégradation photocatalytique du MO en fonction du temps et de la concentration en cérium. Le temps 0 correspond au début de l'exposition aux irradiations. Notons qu'il existe une faible diminution de la concentration du MO avant irradiation et qui correspond à l'adsorption du MO sur la surface des catalyseurs.

Une cinétique de dégradation est illustrée dans la **Figure III.5.a** pour l'ensemble des catalyseurs et plus précisément pour le catalyseur le plus optimal (**Figure III.5.b**)

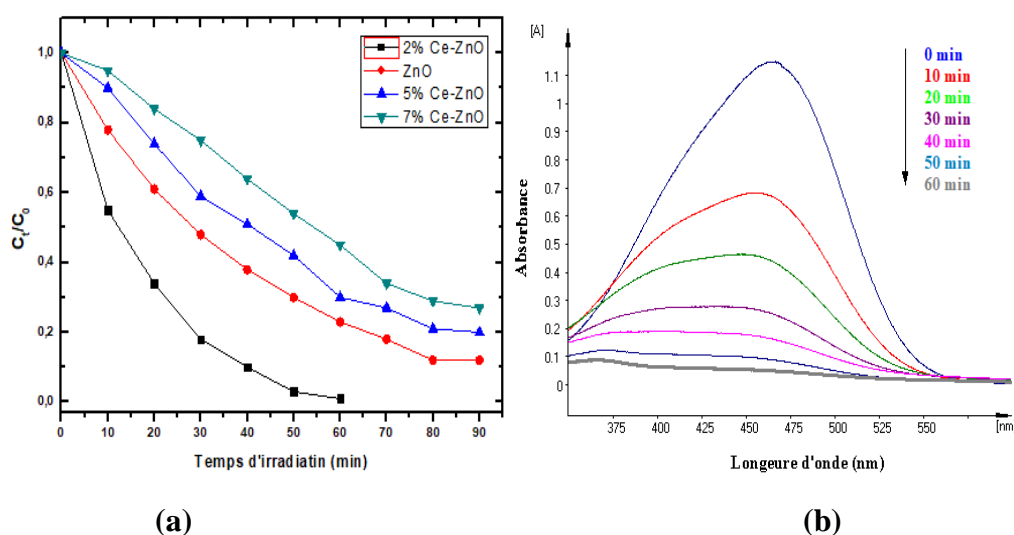


Figure III.5. (a) Photodégradation du MO par les différents catalyseurs, (b) Spectre d'absorption UV pour la Photodégradation de MO en présence de 2%Ce-ZnO.

La **Figure III.5** montre d'une part l'efficacité du procédé photocatalytique pour la dégradation de MO par l'ensemble des catalyseurs préparés et d'autre part l'exaltation de la photodégradation de MO en présence du catalyseur 2%Ce-ZnO. L'activité photocatalytique des catalyseurs sous les irradiations UVA après 60 min d'irradiation suit l'ordre décroissant suivant : **2%Ce-ZnO > ZnO > 5%Ce-ZnO > 7%Ce-ZnO**

La meilleure activité de 2%Ce-ZnO peut être liée à la grande surface spécifique, la bonne dispersion des nanoparticules de cérium et la petite taille des cristallites par rapport aux deux autres catalyseurs dopés au cérium.

III.3. Conception expérimentale et analyse statistique

L'objectif de notre étude consiste à étudier l'influence de la concentration en MO, la concentration en catalyseur le plus optimal (2%Ce-ZnO) et le pH du milieu réactionnel. Notre choix était fait sur la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) et le plan central composite (CCD) [65]. Une modélisation des effets des différents paramètres choisis sur le rendement de la photodégradation de MO sera réalisée. Cette méthodologie a été employée dans la littérature par Herrera et al. dans le procédé Fenton [66, 67] et d'autres chercheurs pour les traitements photocatalytiques des effluents industriels [68, 69].

Cette partie de notre travail pourra être résumée en trois étapes. Une première consiste à tester le nombre et les niveaux des paramètres choisis. Un modèle polynomial sera proposé par la suite et sa validité sera discutée. Une deuxième partie basée sur l'interprétation des graphes des effets des facteurs. Cette partie permet d'évaluer les effets des différents paramètres choisis sur les performances photocatalytiques. Enfin, une dernière partie relative à l'optimisation des interactions et aux interprétations des graphes de contours.

Le **Tableau III.4** regroupe les niveaux et les gammes des variables indépendantes

Tableau III. 4. Valeurs de points expérimentaux du plan composite centré

Variable	Etiquette	Niveaux codés				
		-1,682	-1	0	1	-1,682
X ₁	pH	3,64	5	7	9	10,36
X ₂	[MO] (ppm)	13,8	20	30	40	46,82
X ₃	La masse de catalyseur (mg)	16,36	30	50	70	83,64

La relation linéaire entre la variable dépendante Y (dans notre cas la conversion) et les variables exogènes dites explicatives que sont le pH (X₁), la concentration du Méthyle Orange (X₂) et la masse de catalyseur (X₃) est exprimée sous une forme d'une régression polynomiale de deuxième ordre.

Sa forme globale est :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^K \beta_i x_i + \sum_{i=1}^K \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=2}^K \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Où :

Les coefficients β_i sont des constantes inconnues et ε est un vecteur de termes d'erreurs. L'application d'une régression polynomiale se base fondamentalement sur l'introduction de l'estimateur des moindres carrés ordinaires (MCO) qui minimise la somme des carrés des résidus. Ainsi, le résultat de la régression va donner une estimation des coefficients β_i dénotés par $\hat{\beta}_i$, de même pour le vecteur de termes d'erreurs qui sera remplacé par un vecteur des résidus.

III.3.1. Résultats et discussions

III.3.1.1. Analyse de la réponse et interprétation

Le **Tableau III.5** présente la matrice expérimentale à 5 niveaux de variables (codées et réelles) avec les résultats expérimentaux du CCD. Les rendements de la photodégradation du MO. Ce rendement est compris entre 26,21% et 99,87%, ce qui confirme l'importance du choix des intervalles des paramètres. Les résultats des expériences montrent les combinaisons statistiques des variables indépendantes (x_1, x_2, x_3), avec les rendements Y (%) calculés après 40 minutes de test photocatalytique.

La réalisation d'une analyse de variance ANOVA (**Tableau.III.6 et Tableaux.III.7**) permet d'estimer les effets linéaires, les effets interactifs et les effets quadratiques des variables exogènes sur la variable endogène. En outre, l'analyse permet aussi d'évaluer la qualité du modèle de régression, notamment par le calcul du coefficient de détermination. A l'aide du logiciel XLSTAT on peut étudier et interpréter les résultats du concept expérimental pour une estimation de la réponse de la variable dépendante sur la totalité des expériences.

L'équation **III.3** est obtenue suite à la régression. Elle sera suivie par la présentation d'un tableau d'analyse de variance :

$$Y_{pre} = 52,4248 + (6,1219) X_1 - (14,0233) X_2 + (14,2813) X_3 + (3,6638) X_1^2 + (2,0428) X_2^2 + (0,0421) X_3^2 - (2,8588) X_1 X_2 - (1,5688) X_1 X_3 - (8,3113) X_2 X_3 \quad (\text{Eq. III.3})$$

Tableau III. 5. Résultats du plan central composite (CCD) du rendement de la photodégradation du Méthyle Orange.

Exps	Facteurs						Réponses	
	Variables codées			Variables normales			Conversion (%)	
	x_1	x_2	x_3	pH	[MO] (ppm)	La masse de catalyseur (mg)	Y_{Obs}	Y_{pre}
1	-1	-1	-1	5	20	30	38,15	39,23
2	1	-1	-1	9	20	30	61,98	60,32
3	-1	1	-1	5	40	30	35,12	33,52
4	1	1	-1	9	40	30	44,48	43,18
5	-1	-1	1	5	20	70	84,85	87,55
6	1	-1	1	9	20	70	99,87	102,37
7	-1	1	1	5	40	70	46,04	48,6
8	1	1	1	9	40	70	52,16	51,99
9	-1,682	0	0	3,64	30	50	54,87	52,49
10	1,682	0	0	10,36	30	50	71,98	73,08
11	0	-1,682	0	7	13,8	50	84,1	81,79
12	0	1,682	0	7	46,82	50	33,58	34,62
13	0	0	-1,682	7	30	16,36	26,21	29,01
14	0	0	1,682	7	30	83,64	81,12	77,05
15	0	0	0	7	30	50	52,59	52,42
16	0	0	0	7	30	50	52,58	52,42
17	0	0	0	7	30	50	51,46	52,42
18	0	0	0	7	30	50	52,84	52,42
19	0	0	0	7	30	50	52,63	52,42
20	0	0	0	7	30	50	52,23	52,42

Le graphe de correspondance entre les valeurs réelles et les valeurs prédites (**Figures III.6**), montre que les résultats expérimentaux ont une bonne corrélation avec le modèle polynomial du deuxième d'ordre. Ce graphe est souvent utilisé pour évaluer la qualité de la régression ainsi que pour la détection des points aberrants (outliers).

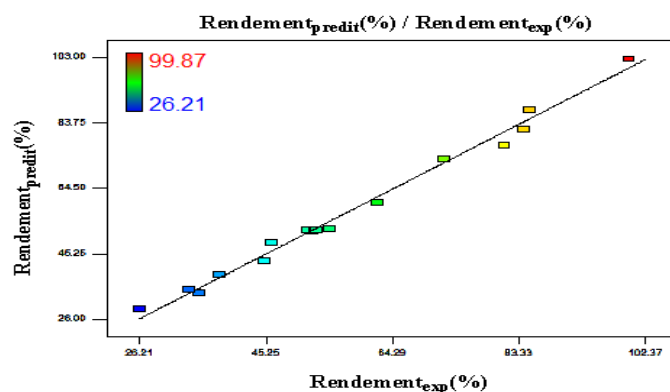


Figure III.6. Valeurs prédites Vs. valeurs observées du rendements

III.3.1.2 Validation statistique du modèle postulé

L'analyse de la variance (ANOVA) donne une F-valeur du modèle de 110,77 (Comme règle pratique, le modèle est significatif si la valeur de F-tabulé (théorique) est 4 à 5 fois plus petites que la valeur calculée). La signification du modèle est indiquée par les valeurs de la probabilité (P-valeur), en utilisant des niveaux de significativité de 5% et 1% (niveau de confiance significatif de 95% et 99 % respectivement). Un modèle est considéré comme significatif si la p-valeur (valeur de probabilité de significativité) est inférieure à 0,05 et 0,001 respectivement. D'après les valeurs présentées dans le **Tableau III. 6**, on peut conclure que La p-valeur correspondante au modèle de régression est très faible (p-valeur <0,0001), ce qui prouve la signification du modèle au seuil de 1 %.

La valeur de coefficient de détermination qui indique l'efficacité de l'ajustement total du rendement photodégradation du MO est $R^2 = 0,9901$. Cette valeur est suffisamment élevée. Elle indique que 99,01 % d'une simple variation du rendement photocatalytique est expliquée par les variables explicatives. La quantité d'information restante, (0,99 %) est perdue par des erreurs de mesure pendant la manipulation ou par d'autres aléas.

La valeur du coefficient de détermination ajustée est aussi élevée, soit $R^2_{adj} = 98,11$ %, présentée une haute signification de modèle (**Eq. III.3**) et un bon ajustement de ce dernier aux données expérimentales.

Tableau III. 6. Analyse « ANOVA » pour le rendement de la photodégradation du Méthyle Orange.

Source	Degré de liberté	F-valeur	P-valeur
Model	9	110,77	<0,0001

III.3.1.3 Graphes des effets des facteurs.

Le **Tableau III.7** présente les effets factoriels (individuels, quadratiques, interactions) du modèle.

Les p-valeur et aussi les valeurs statistiques du **t** de student. Les valeurs de t-student sont utilisées pour la détermination de la signification des coefficients pour chaque paramètre.

Un signe positif indique un effet synergique, tandis qu'un signe négatif représente un effet antagoniste du facteur sur la réponse. Comme le montre le **Tableau III.7**, les coefficients statistiquement significatifs sont :

- les termes linéaires a_1, a_2, a_3
- les termes quadratiques a_1^2, a_2^2
- les termes d'interaction a_1a_2, a_2a_3

Les p-valeur pour ces facteurs sont inférieures à 0,05

Tableau III. 7. Effets factoriels et valeurs p associées

Relation	Facteur		Effet facteur	t-student	P-valeur
	Constate	a_0	52,4248	49,015	<0,0001
Effets principaux	Linéaire	a_1	6,1219	8,6269	<0,0001
	Linéaire	a_2	-14,0233	-19,7615	<0,0001
	Linéaire	a_3	14,2813	20,1250	<0,0001
Interactions	Quadratique	a_1^2	3,2813	5,3037	0,0003
		a_2^2	2,0428	2,9571	0,0144
		a_3^2	0,0421	0,3085	0,7640
	Interaction (croisées)	a_1a_2	-2,8588	-3,0833	0,0116
		a_1a_3	-1,5688	-1,6920	0,1255
		a_2a_3	-8,3113	-8,9641	<0,0001

Le **Tableau III.7** montre qu'il y a deux interactions avec effet significatif statistiquement. Il s'agit des deux termes a_1a_2, a_2a_3 relatifs respectivement au pH avec la concentration de MO et celle de la masse du catalyseur avec la concentration de MO. Cela explique que l'effet du pH et l'effet de la masse du catalyseur n'est pas le même sur la réponse lorsqu'on change la concentration de MO.

Le modèle mathématique opté est attribué sous l'équation suivante :

$$Y_{pre} = 52,4248 + (6,1219) X_1 - (14,0233) X_2 + (14,2813) X_3 + (3,6638) X_1^2 + (2,0428) X_2^2 + (2,8588) X_1 X_2 - (8,3113) X_2 X_3$$

La **Figure III.7** représente la progression du rendement en fonction de chaque paramètre examiné, il est nettement clair que la masse de catalyseur (X_3) a un effet positif sur le rendement de la dégradation de MO. Contrairement à ce qui a été observé pour la concentration en MO (X_2), une augmentation de la concentration conduit à une diminution du rendement. En outre

un effet positif plus aux moins prononcé de pH (X_3) a été observé sur la l'évolution de la réponse,

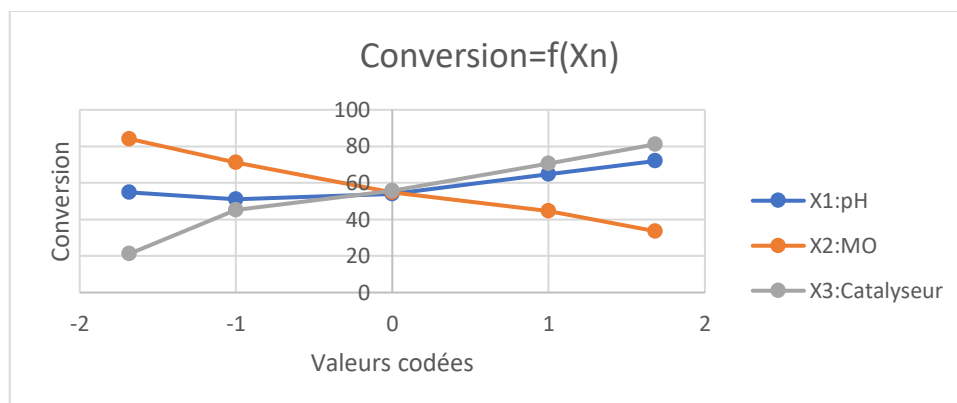


Figure III.7. Graphes des effets factoriels sur le rendement de photodégradation.

III.3.2. Optimisation des paramètres.

L'objectif de cette optimisation est de trouver l'ensemble des valeurs des facteurs conduisant à la réponse souhaitée qui est la photodégradation avec un rendement optimal. L'utilisation des graphes de contours est considérée comme une technique facile pour l'optimisation du rapport de traitement et même pour une identification entre les paramètres étudiés. Elle permet notamment de tracer et localiser visuellement la zone du champ expérimental dans laquelle la réponse est maximale, et aussi de déterminer les diverses interactions entre les facteurs conduisant à la réponse souhaitée. Dans notre cas, chaque courbe est une représentation d'une infinité des interactions entre deux paramètres, lorsque le troisième paramètre est fixé dans un niveau constant, ce niveau constant est le niveau central pour chaque paramètre.

Afin de déterminer le contrôle optimal exact, nous appliquons la fonction (Désirabilité), elle permet de donner un réglage optimal exact qui varie entre 0 et 1. D'ailleurs, l'attribution de la valeur 0 se fait lorsque les facteurs donnent une réponse non désirable (inacceptable), et la valeur de 1 dans le cas où la réponse représente un maximum de performance souhaité pour les facteurs.

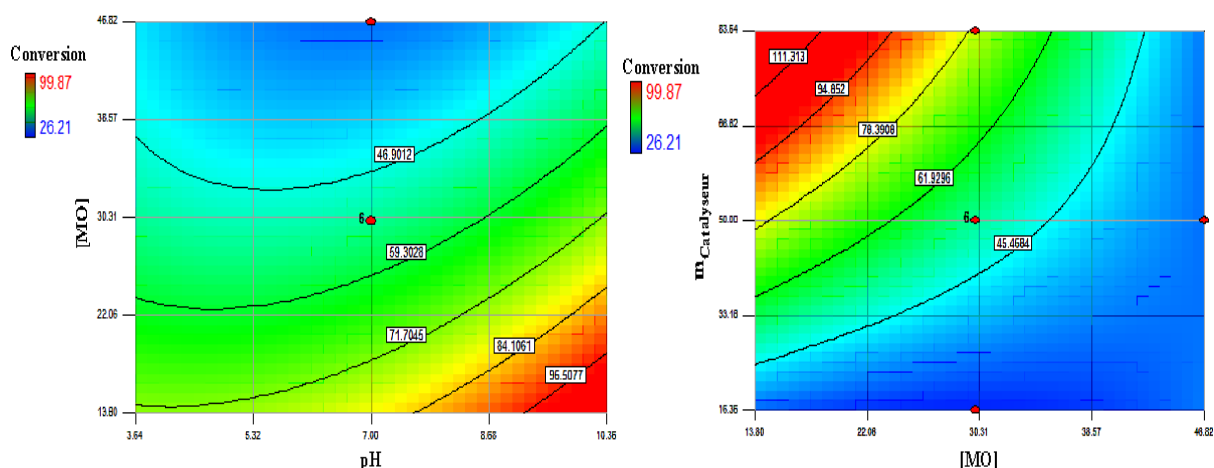


Figure III.8. Les graphes de contours pour le rendement de photodégradation de Méthyle Orange (%), une paire de variables et la troisième variable est fixée à la moyenne

Le but de notre étude est de maximiser le rendement de la photodegradation de MO, et de déterminer le pH optimal, tout en garantissant une masse de catalyseur minimale et une concentration de MO maximale.

Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de la méthodologie des surfaces de réponses (RSM) ainsi que le plan central composite (CCD) permettent de déterminer et d'optimiser d'une manière correcte et exacte l'influence des trois paramètres choisis sur l'efficacité du procédé photocatalytique. Les valeurs optimales de ces trois paramètres donnent un rendement maximal de (99,87 %). La fiabilité du modèle de second ordre basé sur la régression multiple et testé par la méthode d'analyse (ANOVA). Les résultats montrent que les modèles choisis sont hautement significatifs et adéquats avec les résultats expérimentaux. L'efficacité et la performance photocatalytique a une relation négative avec la concentration du Méthyle orange (**Figure III.7**), ce qui est en accord avec la littérature [25] Cette influence est largement étudiée en photocatalyse [70] . Il a été constaté qu'une augmentation de la concentration en polluant conduit à une saturation des sites actifs du catalyseurs et par conséquent une diminution des taux de conversions. Contrairement à la concentration en catalyseur 2%Ce-ZnO, où le rendement photocatalytique a une relation positive avec la masse du catalyseur, cela peut être expliqué par l'augmentation des sites actifs de ce dernier [26] . en fin le domaine basique de pH entre (9 et 10,36) privilège la réaction photocatalytique , cela peut être expliquer par la libération des ions hydroxydes qui sont une bonne source des radicaux hydroxyles HO• [25]

L'effet le plus important est celui de la concentration de catalyseur, suivi par la concentration en polluant et enfin par le pH.

En conclusion, les valeurs optimales qui conduisent à un rendement optimal de 100 % avec une désirabilité de l'ordre 100 % sont pH=10,34 , [MO]= 27,25 ppm, et la masse de catalyseur = 80,75 mg.

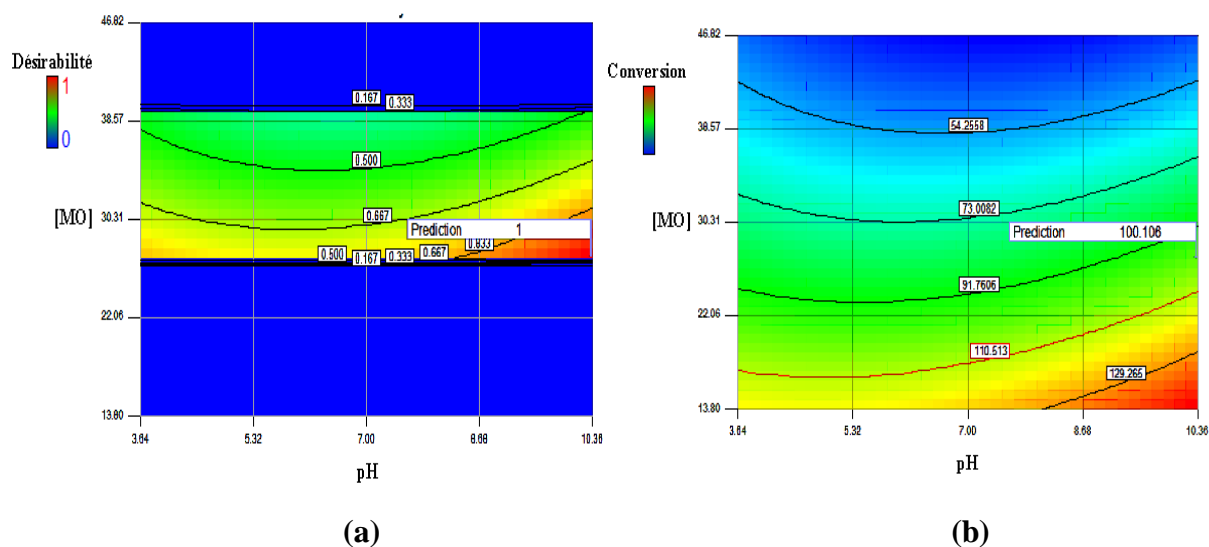


Figure III.9. (a) Graphe de la fonction (Désirabilité) ,(b) graphe de contour pour les valeurs optimales.

Conclusion générale.

Ce travail concerne d'une part la préparation et la caractérisation des catalyseurs à base de ZnO mésoporeux dopé au cérium, et d'autre part la modélisation et l'optimisation de la photodégradation du MO sous la lumière UVA, par l'étude de l'influence de pH du milieu réactionnel, de la concentration en MO, et de la concentration de catalyseur sur les performances du procédé photocatalytique.

- Le dopage de ZnO mésoporeux au cérium avec un pourcentage massique en dopant de 2% ,exalte l'activité photocatalytique de ZnO sous irradiation UVA ,
- Le catalyseur le plus actif dans l'ensemble des catalyseurs préparés pour la photodégradation du MO est celui de 2%Ce-ZnO, cette activité peut être liée à la grande surface spécifique, la bonne dispersion des nanoparticules de cérium et la petite taille des cristallites.
- Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse (DRX, UV-Vis en RD, FTIR et adsorption d'azote), et testés dans la dégradation photocatalytique du MO. Les résultats indiquent que les propriétés structurales et texturales de ZnO mésoporeux dopé dépendent de la teneur en dopant.
- L'optimisation et la modélisation de la dégradation photocatalytique du colorant azoïque MO ont été réalisées à l'aide d'un plan d'expérience et plus précisément la méthodologie de surface de réponse avec un plan central composite « CCD ».
- La fiabilité de modèle de prévision du second ordre basé sur la régression multiple a été testée par la méthode d'analyse (ANOVA). Cette analyse a montré que le modèle est hautement significatif et adéquat avec les résultats expérimentaux.
- Les résultats indiquent que tous les facteurs étudiés influencent le processus photocatalytique et le pH est le facteur le moins prononcé à l'inverse de l'effet de la concentration du catalyseur.
- Les graphes de contour indiquent que la photodégradation de MO est optimale dans un pH basique et les valeurs des paramètres optimisés dans la photodégradation sont : pH =10,34 , la concentration en MO =27,25ppm et la masse de catalyseur = 80,75 mg . Les valeurs optimales des paramètres conduisant à un rendement maximal de 100 %.

Références

- [1] D. Başı, I.H. Boyacı, *Journal of food engineering* 78 (2007) 836-845.
- [2] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140 (2001) 87-92.
- [3] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* 15 (1986) 479-491.
- [4] G.L. Baughman, E.J. Weber, *Environmental science & technology* 28 (1994) 267-276.
- [5] E.J. Weber, R.L. Adams, *Environmental science & technology* 29 (1995) 1163-1170.
- [6] A. BENAÏSSA, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, thèse de doctorat en sciences, université de Constantine, 2011.
- [7] G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H. Stensel, *Management* 7 (1991) 1-4.
- [8] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Université de Marne la Vallée, 2008.
- [9] H. Dhaouadi, Traitement des Eaux Usées Urbaines: Les procédés biologiques d'épuration, Université Virtuelle de Tunis, 2008.
- [10] A. Kesraoui-Abdessalem, Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée, Université Paris-Est; Université de Tunis El-Manar. Faculté des Sciences de ..., 2008.
- [11] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [12] J. Kochany, R.J. Maguire, *Journal of agricultural and food chemistry* 42 (1994) 406-412.
- [13] A. Atyaoui, Elaboration de TiO₂ sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- [14] A. Fujishima, K. Honda, *nature* 238 (1972) 37.
- [15] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, *Thin Solid Films* 605 (2016) 2-19.
- [16] J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461-468.
- [17] C.A. Gouvea, F. Wypych, S.G. Moraes, N. Duran, N. Nagata, P. Peralta-Zamora, *Chemosphere* 40 (2000) 433-440.
- [18] M. Samah, S. Merabet, M. Bouguerra, M. Bouhelassa, S. Ouhenia, A. Bouzaza, *Kinetics and Catalysis* 52 (2011) 34-39.
- [19] S.-M. Lam, J.-C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Desalination and Water Treatment* 41 (2012) 131-169.
- [20] W. Bahnemann, M. Muneer, M.M. Haque, *Catalysis Today* 124 (2007) 133-148.
- [21] H. Zeghioud, N. Khellaf, H. Djelal, A. Amrane, M. Bouhelassa, *Chemical Engineering Communications* 203 (2016) 1415-1431.
- [22] J.-M. Herrmann, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
- [23] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environmental science & technology* 25 (1991) 1522-1529.
- [24] M. Rezaei, A. Habibi-Yangjeh, *Applied Surface Science* 265 (2013) 591-596.
- [25] J. Kaur, S. Bansal, S. Singhal, *Physica B: Condensed Matter* 416 (2013) 33-38.
- [26] A. Balcha, O.P. Yadav, T. Dey, *Environmental Science and Pollution Research* 23 (2016) 25485-25493.
- [27] J. Miao, Z. Jia, H.-B. Lu, D. Habibi, L.-C. Zhang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 1636-1641.

- [28] Y. Chen, D. Bagnall, H.-j. Koh, K.-t. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, *Journal of applied physics* 84 (1998) 3912-3918.
- [29] C. Jagadish, S.J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*, Elsevier, 2011.
- [30] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, *Journal of applied physics* 98 (2005) 11.
- [31] S. Desgreniers, *Physical Review B* 58 (1998) 14102.
- [32] R. Kumar, G. Kumar, A. Umar, *Nanoscience and Nanotechnology Letters* 6 (2014) 631-650.
- [33] D. Chandra, S. Mridha, D. Basak, A. Bhaumik, *Chemical Communications* (2009) 2384-2386.
- [34] C. Wang, Z. Fang, F. Fan, X. Dong, Y. Peng, S. Hao, L. Long, *CrystEngComm* 15 (2013) 5792-5798.
- [35] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77 (2003) 65-82.
- [36] S.G. Kumar, L.G. Devi, *The Journal of physical chemistry A* 115 (2011) 13211-13241.
- [37] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, *Water Research* 88 (2016) 428-448.
- [38] Ş.Ş. Türkyılmaz, N. Güy, M. Özacar, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 341 (2017) 39-50.
- [39] N. Güy, M. Özacar, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 20100-20112.
- [40] O. Bechambi, S. Sayadi, W. Najjar, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 32 (2015) 201-210.
- [41] H. Sudrajat, S. Babel, *Journal of water process engineering* 16 (2017) 309-318.
- [42] L. Zhang, X. Zhu, Z. Wang, S. Yun, T. Guo, J. Zhang, T. Hu, J. Jiang, J. Chen, *RSC Advances* 9 (2019) 4422-4427.
- [43] P. Hemalatha, S. Karthick, K. Hemalatha, M. Yi, H.-J. Kim, M. Alagar, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 (2016) 2367-2378.
- [44] S. Bhatia, N. Verma, R. Bedi, *Optical Materials* 62 (2016) 392-398.
- [45] L. Wang, Z. Ji, J. Lin, P. Li, *Materials Science in Semiconductor Processing* 71 (2017) 401-408.
- [46] N. Kannadasan, N. Shanmugam, S. Cholan, K. Sathishkumar, G. Viruthagiri, R. Poonguzhali, *Materials Characterization* 97 (2014) 37-46.
- [47] M.S. Nasrollahzadeh, M. Hadavifar, S.S. Ghasemi, M.A. Chamjangali, *Applied Water Science* 8 (2018) 104.
- [48] C. Liu, J. Xu, S. Cui, H. Yu, *Materials in tehnologije* 52 (2018) 349-353.
- [49] J.P. Ai, W.X. Liao, S.S. Luo, T. Zhou, L.H. Cheng, Z.Q. Chen, Y. Chen, Y.L. Yang, W.K. Li, *Hydrothermal Method Preparation of Flower-Like Ce-Doped ZnO as an Efficient Photocatalyst*, *Solid State Phenomena*, Trans Tech Publ, 2018, pp. 872-877.
- [50] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *science* 279 (1998) 548-552.
- [51] W. Yue, W. Zhou, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 2359-2363.
- [52] F. SERNA, J. LAGNEAU, J.-M. CARPENTIER, *Chim. Nouv* (2014) 1-12.
- [53] H. CHAKER, *Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques*, 2016.
- [54] J. Iupac, *Pure Appl Chem* 31 (1972) 578.
- [55] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American chemical society* 60 (1938) 309-319.

- [56] S. Merabet, A. Bouzaza, M. Bouhelassa, D. Wolbert, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 22 (2009) 565-573.
- [57] D. Lepadatu, *Optimisation des procédés de mise en forme par approche couplée plans d'expériences, éléments finis et surface de réponse*, Université d'Angers, 2006.
- [58] O. Bechambi, L. Jlaiel, W. Najjar, S. Sayadi, *Materials Chemistry and Physics* 173 (2016) 95-105.
- [59] M. Faisal, A.A. Ismail, A.A. Ibrahim, H. Bouzid, S.A. Al-Sayari, *Chemical engineering journal* 229 (2013) 225-233.
- [60] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis* 232 (2005) 96-101.
- [61] D. Djouadi, A. Aksas, A. Chelouche, *Ann. Chim-Sci. Mat* 35 (2010) 255-260.
- [62] N. Fifere, A. Airinei, D. Timpu, A. Rotaru, L. Sacarescu, L. Ursu, *Journal of Alloys and Compounds* 757 (2018) 60-69.
- [63] D. Everett, *Pure Appl. Chem* 31 (1972) 577-638.
- [64] Z. Qu, F. Yu, X. Zhang, Y. Wang, J. Gao, *Chemical engineering journal* 229 (2013) 522-532.
- [65] D.C. Montgomery, *New York* 64 (2001) 65.
- [66] E. Oliveros, O. Legrini, M. Hohl, T. Müller, A.M. Braun, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 36 (1997) 397-405.
- [67] F. Herrera, A. Lopez, J. Kiwi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 135 (2000) 45-51.
- [68] M. Pérez, F. Torrades, J. Peral, C. Lizama, C. Bravo, S. Casas, J. Freer, H.D. Mansilla, *Applied Catalysis B: Environmental* 33 (2001) 89-96.
- [69] I.-H. Cho, K.-D. Zoh, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 533-543.
- [70] R. Kumar, G. Kumar, A. Umar, *Materials Letters* 97 (2013) 100-103.