

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine : **SCIENCE DE LA MATIERE**

Filière : **CHIMIE**

Spécialité : **CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Mémoire de Master

Thème

**Photodégradation de la Rhodamine B par l'oxyde de zinc :application
de la méthodologie des plans d'expériences**

Présenté par : **GUILANE Katia**

KRIDI Jugurta

Évalué, le 20/10/2021 par le Jury composé de :

BOZETINE Hakima

SAIDI Malika

AZIRI Sabrina

MEZIANE Smail

MCA

MCB

MCB

Professeur

UMMTO

UMMTO

UMMTO

UMMTO

Présidente

Examinatrice

Promotrice

Co-promoteur

Session 2020 / 2021

Remerciements

En tout premier lieu, On remercie Dieu tout puissant, De nous avoir donné la santé, la volonté et la patience pour mener à bien ce projet de fin d'étude.

On tient à exprimer nos plus grands remerciements à notre promotrice **Mademoiselle Sabrina AZIRI**, Maître de Conférences classe B à l'Université de Tizi-Ouzou, qui nous a guidé et encadrer tout au long de notre projet, pour son soutien, sa disponibilité, son aide ainsi que tous les efforts qu'elle a consenti à faire pour nous. On la remercie également pour sa gentillesse et son humilité ; ses qualités pédagogiques et humaines sont pour nous une source d'inspiration.

Nos plus sincères remerciements à notre Co- promoteur **Mr Smail MEZIANE**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour son encadrement continu, ses orientations, ses discussions enrichissantes et pour les remarques constructives qu'il nous a fourni ainsi que ses précieux conseils durant toute la période du mémoire.

Nos profonds remerciements à **Madame Hakima BOZETINE**, Maître de conférences classe A à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'elle nous fait en présidant le jury de notre mémoire.

On remercie vivement **Madame Malika SAIDI**, Maître de conférences classe B à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant d'examiner notre travail.

Nos remerciements particuliers aux membres du laboratoire, Docteur **Nabila BERKANE** et Docteur **Djaouida ALLAM** pour leur encouragement et leur soutien.

Nous tenons à remercier l'ensemble des enseignants du département de chimie pour la formation qu'ils nous ont assuré tout le long de notre cursus universitaire.

Un grand merci à nos familles et nos amis pour leur soutien moral et leur affection.

Dédicaces

On nom de dieu le clément et le miséricordieux

Je dédie ce travail

Àu meilleur des pères

Aucun mot ne saurait exprimer mon respect, mon amour et ma considération pour toi, pour les sacrifices que tu as consentis pour mon instruction et mon bien être

À ma chère mère

Pour ta patience, ton amour, ta générosité et ton réconfort dans les moments de doutes.

Mes chers parents, Puisse dieu, le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

À la mémoire de ma grand-mère (Azizou) et de ma tante (Nana Zaina) que dieu, le tout puissant, vous ait en sa sainte miséricorde, j'aurais aimé vous avoir à mes côtés en cette occasion.

À mes frères et mes sœurs

Said, Hocine, Ali, Karim, Islama, Karima, Sonia, Hayet, Nihal

Je vous souhaite un avenir radieux plein de réussite et de bonheur; une pensée particulière à notre petit ange Alicia

À mon binôme Jugurta qui a partagé avec moi ce travail.

À mes très chère(s) ami(e)s

Particulièrement Nesrine, Nassima, Fetta, Kahina, Samia, Lania, Nedjma, Melissa, Ouerdia, Sadia, Boudjemaa, Kader (et désolé pour tous ceux que j'ai oublié de citer); merci pour tous les bons moments qu'on a passé ensemble.

Katia

Dédicaces

À mon cher père

*Celui qui s'est changé la nuit en jour pour m'assurer les
bonnes conditions*

À ma chère mère

Celle qui a veillé sur moi dans les moments sombres

*À mes frères qui ont toujours su comment me redonner le
sourire*

*À tous les rêveurs qui ont des nuits plus belles que nos
jours*

À tous mes amis

Je dédie ce modeste travail

KRIDI Jugurta

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Liste des symboles et abréviations	III
Introduction générale	1
Chapitre I : Partie bibliographique	3
I.1 La photocatalyse	3
I.1.1 Principe de la photocatalyse hétérogène	3
I.1.2 Avantages de la photocatalyse	5
I.1.3 Choix du photocatalyseur	6
I.1.4 Oxyde de zinc comme photocatalyseur	7
I.1.4.1 Propriétés du ZnO	7
I.1.4.2 Structure du ZnO	8
I.1.5 Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique	9
I.1.5.1 Masse du photocatalyseur	9
I.1.5.2 Concentration du polluant	10
I.1.5.3 Influence de la température	10
I.1.5.4 Influence du pH.....	11
I.1.5.5 Effet des accepteurs d'électrons.....	11
I.1.5.6 Flux lumineux	12
I.2 Les colorants	12
I.2.1 Généralités sur les colorants	12
I.2.2 Définition, structure des colorants	13
I.2.3 Classification des colorants.....	13
I.2.4 Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	14
I.2.5 Rhodamine B	15
I.3 Les plans d'expériences	17
I.3.1 Introduction.....	17
I.3.2 Terminologie.....	17
I.3.2.1 Facteur	17
I.3.2.2 Domaine et niveaux d'un facteur.....	18
I.3.2.3 Réponse.....	18
I.3.2.4 Espace expérimental et domaine d'étude.....	18
I.3.3 Recherche des facteurs influents (criblage par la matrice d'Hadamard)	19

I.3.4 Plans factoriels complets 2^k	20
I.3.4.1 Construction de la matrice d'expériences	21
I.3.4.2 Notion d'interaction	21
Chapitre II : Matériel et méthodes	22
II.1 Matériel utilisés	22
II.2 Produits utilisés.....	22
II.3 Synthèse de ZnO	22
II.4 Caractérisation de ZnO	23
II.4.1 Spectroscopie infrarouge	23
II.4.2 Spectroscopie UV-Visible	23
II.4.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	23
II.4.4 Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)	24
II.5 Expériences de photodégradation de Rhodamine B et analyses.....	24
II.5.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale	25
II.5.2 Courbe d'étalonnage.....	25
Chapitre III : Caractérisation de l'oxyde de zinc.....	27
III.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	27
III.2 Étude optique.....	27
III.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage	28
III.4 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET	28
Chapitre IV : Application de la méthodologie des plans d'expériences.....	30
IV.1 Détermination des facteurs influents et résultats de l'analyse statistique	30
IV.1.1 Facteurs étudiés et domaines de variation	30
IV.1.2 Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux	30
IV.1.3 Analyse statistique des résultats.....	31
IV.2 Plan factoriel 2^2	33
IV.2.1 Facteurs étudiés et domaines de variation	33
IV.2.2 Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux	33
IV.2.3 Analyse statistique des résultats.....	33
IV.3 Etude cinétique.....	36
IV.3.1 Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation	36
IV.3.2 Aspect cinétique de la photodégradation	37
1° /Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre.....	37

2°/ Modèle cinétique de pseudo-second ordre	37
Conclusion.....	40
Références bibliographiques	41

Figure I.1 : : Principe de la photocatalyse hétérogène sur une nanoparticule de ZnO	4
Figure I.2 : Énergie de bande interdite, BV et BC pour une gamme de semi-conducteurs	7
Figure I.3: Représentation des structures cristallines de ZnO	9
Figure I.4 : Classification des colorants	14
Figure I.5 : Structure moléculaire de la rhodamine B	16
Figure I. 6 : Niveaux et domaine d'un facteur	18
Figure I. 7 : domaine d'étude de 2 facteurs	19
Figure II.1 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de la Rhodamine B	25
Figure II.2 : Courbe d'étalonnage de la rhodamine B.....	26
Figure III.1 : Spectres infrarouge de la poudre de ZnO	27
Figure III.2. : Spectre d'absorption UV-visible de ZnO	28
Figure III.3 : Analyse par microscopie électronique à balayage de ZnO a deux agrandissements	28
Figure III.4 : Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ de ZnO	29
Figure IV.1: Probabilité en fonction des effets	32
Figure IV.2: : Etude graphique des effets.....	32
Figure IV.3: Etude graphique des effets des facteurs et des interactions.....	34
Figure IV.4 : Plan 2 ² - Valeurs observées en fonction des valeurs prédites.....	35
Figure IV.5 : Contour et surfaces de réponse de la photodégradation de la Rh-B par ZnO	35
Figure IV.6 : Evolution du spectre d'adsorption UV –Visible de la Rh-B en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO	36
Figure IV.7 : Dégradation de la Rh-B en fonction du temps d'irradiation en absence et en présence du ZnO.....	37
Figure IV.8 : Tracés des formes linéaires des modèles cinétiques : (a) pseudo premier ordre. (b) pseudo second ordre	38

Tableau I.1 : Caractéristiques physicochimiques de la rhodamine B.....	16
Tableau I.2 : Les premières lignes des matrices de Plackett et Burman	19
Tableau I.3 : Matrice de plackett et burman pour 03 facteurs.....	20
Tableau I.4 : Plan factoriel complet 2^3	21
Tableau III.1 : Propriétés de surface du ZnO	29
Tableau IV.1 : Facteurs étudiés et domaines de variation.....	30
Tableau IV.2 : Résultats expérimentaux de la photodégradation de la Rhodamine B par ZnO obtenus avec la matrice de plackett et burman.....	30
Tableau IV.3 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de la dégradation du Rh B par ZnO.....	31
Tableau IV.4 : Facteurs étudiés et domaines de variation.....	33
Tableau IV.5 : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux	33
Tableau IV.6 : Analyse statistique des résultats expérimentaux	34
Tableau IV.7 : Paramètres cinétiques pour la dégradation de Rh-B par ZnO.....	39

Symboles

b_i : coefficients du modèle du facteur i

C_0 : concentration initiale de la rhodamine B (mg/L)

C : concentration finale de la rhodamine B (mg/L)

C_t : concentration de la rhodamine B à l'instant t (mg /L)

E_g : énergie de gap (eV)

I : intensité du rayonnement transmit

I_0 : intensité du rayonnement incident

k : nombre de facteurs

k_1 : constante apparente de dégradation (min^{-1})

k_2 : constante apparente de dégradation ($\text{L mg}^{-1} \text{mn}^{-1}$)

R : rendement de photodégradation de la rhodamine B (%)

R_m : rendement moyen de photodégradation de la rhodamine B (%)

R^2 : coefficient de corrélation

t_c : temps de contact (min)

T : transmittance (%)

V : vitesse de dégradation catalytique ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$)

x_i : niveau du facteur attribué au facteur i

Y : la réponse mesurée

λ_{max} : longueur d'onde d'absorption maximale (nm)

Abréviations

A : Absorbance

BET : Brunauer, Emmett, Teller

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

pH : Potentiel d'hydrogène.

RB : Rhodamine B

UV- Vis : Ultraviolet- Visible.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début de la révolution industrielle, on constate une évolution constante de la composition de l'atmosphère, de l'eau et du sol. La pollution de l'air et de l'eau sont dues principalement à une grande variété de polluants organiques (pesticides, hydrocarbures aromatiques polynucléaires, détergents, colorants, produits pharmaceutiques, hydrocarbures pétroliers...). Ces polluants sont présents dans l'environnement à la suite des activités anthropiques (activités domestiques, agricoles et industrielles) et la plupart d'entre eux présentent certaines caractéristiques, à savoir la persistance, la bioaccumulation, la bioconcentration ou de longues demi-vies dans l'environnement.

Les colorants sont parmi les polluants les plus dangereux car ils menacent la qualité des eaux et l'environnement. Ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques et en particulier dans les industries de textile. Le rejet d'effluents colorés dans l'environnement est esthétiquement déplaisant. Ces effluents empêchent la pénétration de la lumière, retardent la photosynthèse, inhibent la croissance de la vie aquatique et nuisent à la qualité des cours d'eau récepteurs [Garg et al., 2004 ; Padmesh et al., 2006]. Environ 1 à 20 % de la production mondiale totale de colorants est perdue au cours du processus de teinture et est rejetée dans les effluents textiles [Akpan et Hameed, 2009].

L'exposition à un environnement contaminé par ces produits chimiques constitue une menace sérieuse et négative pour la santé de la communauté et peut provoquer de nombreuses maladies telles que des allergies, des problèmes digestifs, des cancers, de l'asthme, des maladies respiratoires et cardio-pulmonaires.

Parmi les différents colorants synthétiques, la Rhodamine B (Rh-B) se distingue. Ce colorant est connu pour sa bonne stabilité et il est largement utilisé dans l'industrie textile pour teindre la soie, la laine, le cuir et le coton. En raison de son utilisation répandue, ce colorant est constamment retrouvé dans les ressources aquatiques [Carneiro et al., 2016 ; Dhanavel et al., 2016]. Certaines études ont rapporté que ce composé organique peut avoir des effets cancérigènes et tératogènes sur les organismes vivants lorsqu'il est éliminé d'une manière incorrecte [Rangel et al., 2019].

Il existe donc un besoin urgent de technologies efficaces et respectueuses de l'environnement pour le traitement des eaux usées chargées en colorants. Plusieurs techniques telles que la floculation, l'adsorption, l'oxydation, l'électrolyse, la biodégradation, l'échange d'ions et la photocatalyse ont été utilisées pour éliminer les colorants des eaux usées [Shakoor et Nasar, 2016]. Parmi ces processus, la biodégradation a reçu la plus grande attention. Cependant, de nombreux produits chimiques organiques, en particulier ceux qui sont toxiques ou réfractaires, se sont avérés très résistants à la dégradation biologique [Khan et al., 2004 ;

Yeung et Gu, 2011]. C'est pourquoi, après la découverte de la décomposition photocatalytique de l'eau par Fujishima et Honda [Fujishima et Honda, 1972] en 1972, les chercheurs ont orienté leur point de convergence vers la photocatalyse par semi-conducteurs, qui s'est avérée très efficace pour la dégradation des polluants qui sont très difficiles à éliminer par d'autres moyens.

En comparaison avec le processus d'oxydation traditionnel, la photocatalyse a des avantages significatifs. Elle peut, par exemple, être utilisée pour dégrader et minéraliser complètement les colorants et les produits chimiques en CO_2 et H_2O . Elle est également efficace pour la dégradation de composés très stables qui ne peuvent pas être facilement dégradés par les autres processus. Notons aussi qu'elle peut fonctionner efficacement à des conditions de température et de pression ambiantes, et elle n'a pas besoin d'un apport spécial d'oxygène. L'autre avantage de la photocatalyse est qu'il s'agit d'un procédé peu coûteux par rapport aux autres procédés d'oxydation et qu'il ne pose aucun problème de traitement des déchets.

Cette technique utilise un photocatalyseur qui a le potentiel de transformer des contaminants organiques en produits finaux relativement non dangereux tels que le CO_2 et le H_2O sans générer de polluants secondaires [Maruthamani et al., 2015]. L'oxyde de zinc (ZnO) est l'un des oxydes métalliques les plus importants pour de nombreuses applications. Le ZnO est un semi-conducteur largement utilisé comme photocatalyseur en raison de son faible coût d'obtention et de ses bonnes propriétés catalytiques [Man et al., 2017].

Dans ce travail, l'oxyde de zinc synthétisé par la méthode micro-ondes a été utilisé pour la dégradation photocatalytique de la rhodamine B. La méthodologie des plans d'expériences a été appliquée pour déterminer les facteurs influents sur le processus de la photodégradation. Cette étude comporte trois parties : partie bibliographique, matériel et méthodes et résultats et discussion.

La partie bibliographique est dédiée à la photocatalyse, aux colorants et aux plans d'expériences. La deuxième partie décrit la méthode expérimentale mise en œuvre pour la synthèse de ZnO , les techniques utilisées pour la caractérisation de ZnO et les expériences de photodégradation de la rhodamine B. La troisième partie comprend les résultats de la caractérisation de ZnO , de la méthodologie des plans d'expériences et de l'étude cinétique.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 La photocatalyse

Selon la terminologie chimique conventionnelle, la photocatalyse est définie comme un phénomène naturel, à savoir thermodynamiquement favorable, dans lequel une substance, le photocatalyseur, accélère la vitesse d'une réaction photochimique, induite par l'absorption de la lumière par un catalyseur ou une molécule coexistante [Zeghioud et al., 2016]. On distingue :

- **La photocatalyse homogène UV** : C'est un processus homogène utilisant l'énergie sous forme de lumière. Les radiations ultraviolettes (UV) et d'autres sources telles que les ultrasons (sono-catalyse), l'énergie électrique et l'irradiation par micro-ondes sont généralement employées pour la dégradation des composés. Les procédés basés sur cette approche comprennent les procédés UV/H₂O₂, UV/Ozone, UV/Photolyse et Photo-Fenton [Fox et al., 1993 ; Hoffmann et al., 1995].
- **La photocatalyse hétérogène** : Le terme hétérogène fait référence à la double phase, c'est-à-dire le catalyseur en phase solide et les contaminants en phase aqueuse. Dans le procédé hétérogène, deux ou plusieurs phases sont utilisées avec une source de lumière (rayonnement UV/solaire) en présence d'un catalyseur semi-conducteur (TiO₂, ZnO, ZnS, CdS, etc.).

I.1.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

Les semi-conducteurs sont connus comme les matériaux photocatalytiques les plus importants, ils possèdent une bande de valence (BV) et une bande de conduction (BC) avec une bande interdite définie [Akerdi et al., 2019]. Dans la photocatalyse hétérogène, un matériau semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque est irradié par un rayonnement lumineux (naturel ou artificiel). Le semi-conducteur est photoexcité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique). Un électron est alors photo-libéré dans le semiconducteur et effectue une transition énergétique de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du semi-conducteur. Lors de cette transition, des lacunes électroniques, communément appelées trous noté h⁺, et une surcharge d'électron noté e⁻ sont créées dans le matériau [Mills et al., 1997.] (Eq. I.1).

La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons dépend principalement de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur.

Les trous de la bande de valence sont les agents oxydants les plus puissants (+1,0 à +3,5 volts par rapport à l'électrode d'hydrogène normale, selon le pH et le matériau) et les électrons de la bande de conduction sont les agents réducteurs les plus puissants (+0,5 à -1,5 volts par rapport à l'électrode d'hydrogène normale, selon le pH et le matériau) [Gratzel, 1989]. Ces paires

électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur, ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu. Les électrons excités peuvent réagir avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène (O_2) présent sur la surface du catalyseur ou dissous dans l'eau et le réduire pour former un anion radical superoxyde $O_2^{\cdot-}$ (Eq.I.2). En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H_2O , OH^-) (Eq.I.3 et I.4) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles $\cdot OH$. Les radicaux hydroxyle sont des agents oxydants remarquables, ayant un potentiel standard très élevé ($E^\circ(OH^\cdot/H_2O) = 2.80 \text{ V/ENH}$), qui peuvent oxyder efficacement tout polluant organique adsorbé sur la surface du catalyseur pour former de l'eau, du dioxyde de carbone et des minéraux simples [Khasawneh et Palaniandy, 2020].

Les différents transferts de charge (Sc) (Figure I.1) et les réactions à la surface du semi-conducteur provoquant la dégradation des polluants organiques peuvent être exprimées comme suit :

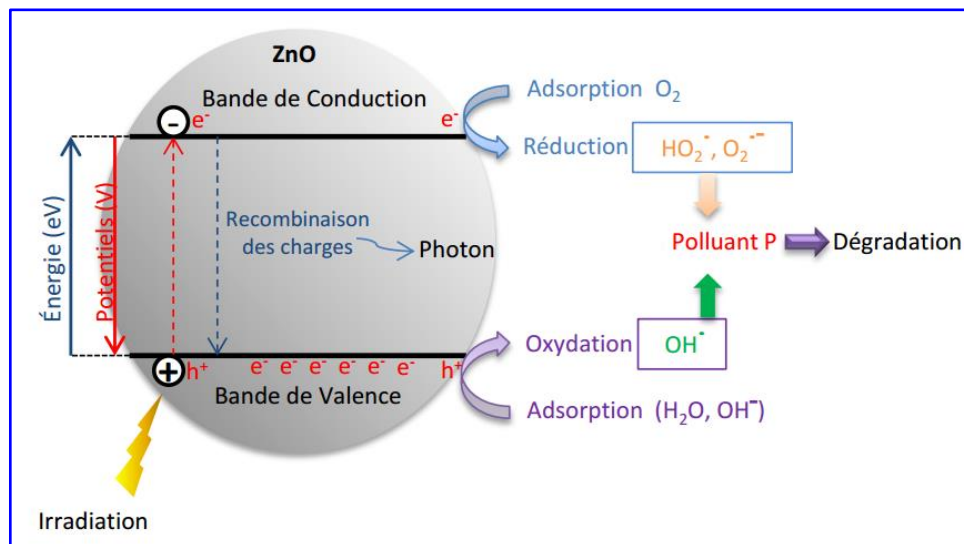
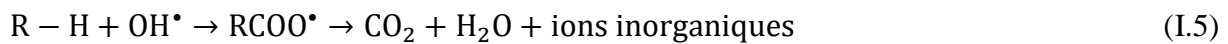
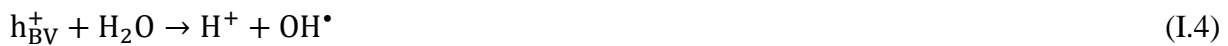


Figure I.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur une nanoparticule de ZnO

Le processus global dépend principalement de la génération de radicaux hydroxyles qui sont capables de convertir divers polluants toxiques/non biodégradables en produits finaux non toxiques tels que CO₂, H₂O et autres composés non nocifs pour l'environnement [Turchi et al., 1990].

Dans un processus photocatalytique, la régénération du radical hydroxyle est due à l'adsorption de la molécule d'eau sur la surface sous la forme de OH⁻ et à la présence de la molécule d'oxygène qui empêche la recombinaison de la paire électron-trou. Un des points les plus importants pour la photodégradation est que l'oxydation des contaminants et la réduction de l'oxygène doivent se dérouler simultanément afin d'éviter l'accumulation des électrons dans la BC, ce qui réduit la vitesse de la recombinaison électron-trou [Agustina et al., 2005 ; Baruah et al., 2010].

Dans la photocatalyse hétérogène le processus catalytique global peut être décomposé en cinq étapes indépendantes [Herrmann, 1999].

1. Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface du photocatalyseur,
2. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur,
3. Réaction photocatalytique dans la phase adsorbée,
4. Désorption du ou des produits,
5. Élimination des produits de l'interface.

I.1.2 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est une technologie très connue, utilisée pour la purification et la remédiation de l'eau et de l'air. Les avantages de la photocatalyse sont les suivants [Khan et al., 2020] :

- Presque tous les polluants organiques et inorganiques peuvent être efficacement dégradés et minéralisés par la photocatalyse.
- La photocatalyse est considérée comme une technologie verte car ses produits finaux sont des composés respectueux de l'environnement tels que le CO₂, l'eau, les sels plus simples et les minéraux.
- L'oxygène atmosphérique est utilisé comme oxydant et aucun oxydant n'est nécessaire pour le processus.
- Les photocatalyseurs sont non toxiques, économiques, très stables, chimiquement et biologiquement inertes, insolubles dans la plupart des conditions, recyclables et réutilisables.

- La lumière artificielle, ainsi que la lumière du soleil, peuvent être utilisées pour l'activation des photocatalyseurs.

La photocatalyse est également comparée à la méthode d'adsorption sur charbon actif pour les opérations à grande échelle.

I.1.3 Choix du photocatalyseur

Les oxydes et les sulfures de métaux représentent une grande classe de semi-conducteurs utilisés dans le processus photocatalytique. Un grand nombre de photocatalyseurs semi-conducteurs ont été étudiés jusqu'à présent pour la dégradation de différents polluants, tels que TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , CdSe et SrTiO_3 . En général, un photocatalyseur idéal doit avoir certaines propriétés de base, comme être actif sous les rayonnements UV, la lumière visible ou la lumière solaire, avoir la propriété d'être inerte chimiquement et biologiquement, et être stable à la photocorrosion. Il doit être non toxique, non coûteux et disponible [Bhatkhande et al., 2002]. Ce sont tous des facteurs clés pour un bon photocatalyseur.

Sur la base des exigences thermodynamiques, la BV et la BC du semi-conducteur doivent être situés de telle sorte que le potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyles ($E^0(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}) = 2,8$ V par rapport à ENH) et le potentiel de réduction des radicaux superoxydes ($E^0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}) = -0,28$ V par rapport à ENH), se trouvent à l'intérieur de la bande interdite [Wu et al., 2015]. En d'autres termes, le potentiel redox des trous de la bande de valence doit être suffisamment positif pour produire des radicaux hydroxyle. D'autre part, les électrons de la bande de conduction doivent être suffisamment négatifs pour produire des radicaux superoxyde.

La figure I.2 montre l'énergie de la bande interdite et la position des bords de bandes des oxydes semi-conducteurs et des sulfures semi-conducteurs courants, ainsi que certains potentiels redox. Cette figure montre que l'énergie de la bande interdite et les positions des bords de bandes de TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 et ZrO_2 sont relativement bonnes. Ces matériaux semi-conducteurs sont susceptibles d'être appliqués dans la photocatalyse en raison de leur bande de valence (BV) intrinsèquement remplie et de leur bande de conduction (BC) vide.

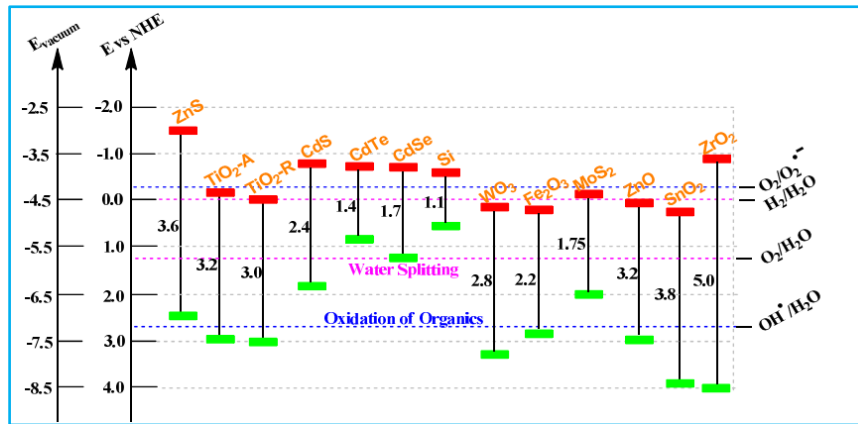


Figure I.2 : Énergie de bande interdite, BV et BC pour une gamme de semi-conducteurs sur une échelle de potentiel (V) par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) [Wu et al., 2015].

I.1.4 Oxyde de zinc comme photocatalyseur

Un nouveau domaine de recherche porte sur le développement de nanomatériaux innovants présentant une grande affinité, sélectivité et capacité pour l'élimination des contaminants toxiques. Jusqu'à présent, le photocatalyseur le plus étudié pour la dégradation d'une large gamme de colorants, de produits pharmaceutiques et de composés organiques est le TiO_2 , mais en raison de certains inconvénients, la communauté scientifique s'est orientée vers l'utilisation du ZnO comme photocatalyseur.

Comme le ZnO présente une énergie de la bande interdite presque similaire à celle du TiO_2 (3,2 eV), son efficacité photocatalytique devrait être similaire à celle du TiO_2 . Le ZnO est comparativement moins coûteux que le TiO_2 . Le ZnO est un matériau sans danger pour l'environnement en raison de sa compatibilité avec les organismes vivants, ce qui en fait de lui un candidat approprié pour une large gamme d'applications quotidiennes qui ne posent aucun risque pour la santé humaine et l'environnement.

Les propriétés catalytiques du ZnO suscitent aussi un grand intérêt depuis ces dernières années notamment dans le domaine de la dépollution de l'eau. Dès lors, le ZnO constitue l'un des matériaux fonctionnels les plus prometteurs en raison des progrès techniques réalisés en matière de synthèse, de ses propriétés intrinsèques (catalytiques, optoélectroniques et électriques) et de ses diverses morphologies.

Ainsi, le ZnO a reçu beaucoup d'attention dans la dégradation des polluants toxiques [Arshad et al., 2018 ; Lops et al., 2019 ; Varadavenkatesan et al., 2019 ; Khan et al., 2020].

I.1.4.1 Propriétés du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur (c'est-à-dire un composé d'éléments appartenant au groupe 12 (Zn, Cd et Hg) et aux chalcogènes (O, S, Se, Te...)). C'est un semi-

conducteur polyvalent qui possède une bande interdite directe (3,37 eV), une grande énergie de liaison des excitons (60 meV) à température ambiante et une mobilité électronique élevée ($\sim 115\text{-}155\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), etc. [Tripathy et al., 2016].

Parmi les nanomatériaux semi-conducteurs inorganiques, le ZnO possède de nombreuses propriétés uniques qui lui permettent d'être utilisé avec succès dans de nombreux domaines [Nandi et al., 2019]. Par exemple les diodes électroluminescentes (LED), les cellules solaires, la photocatalyse, les activités anticancéreuses et antibactériennes, les semi-conducteurs magnétiques dilués, les capteurs de gaz, les varistances, les photodétecteurs UV, les dispositifs optoélectroniques, etc.

I.1.4.2 Structure du ZnO

Dans son état naturel, c'est-à-dire dans des conditions ambiantes, ZnO cristallise selon le groupe d'espace $P6_3mc$ dans une structure hexagonale de type « wurtzite ». Dans cette structure cristalline, les atomes de zinc occupent des sites tétraédriques formés de quatre atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène sont dans une configuration tétraédrique entourés de quatre atomes de zinc comme le montre la figure I.3. Cet oxyde binaire se présente sous la forme d'une poudre blanche voir légèrement jaunâtre (couleur associée à la présence de défauts).

Ce composé possède également deux autres formes allotropiques : La structure de type blende qui ne peut être stabilisée que par croissance sur des substrats cubiques, et la structure de type rocksalt (NaCl) ne peut être obtenue qu'à des pressions relativement élevées [Izyumskaya et al., 2007].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct, c'est-à-dire que dans sa structure de bande, il y a un alignement du bas de la bande de conduction avec le haut de la bande de valence.

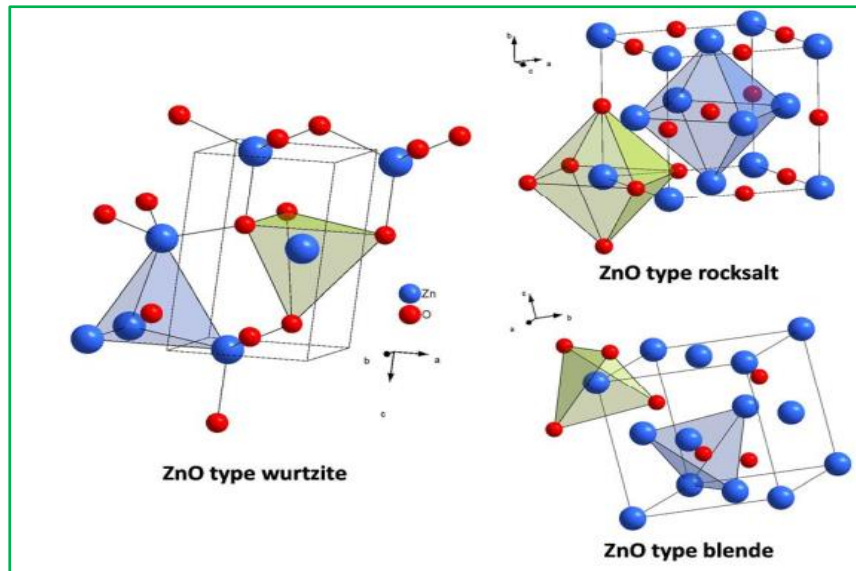


Figure I.3 : Représentation des structures cristallines de ZnO

I.1.5 Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique

L'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que la masse du photocatalyseur, l'intensité de la lumière, la concentration en O_2 dissous, la température, le pH et la concentration en polluants [Lin et al., 2009].

I.1.5.1 Masse du photocatalyseur

La quantité de photocatalyseur est un paramètre important car elle peut affecter la vitesse de dégradation des composés organiques (pesticides, colorants...). Une augmentation de la dose du photocatalyseur contribue à augmenter le nombre de sites actifs mais elle peut réduire l'efficacité de la dégradation du polluant organique en bloquant l'irradiation UV [Huang et al., 2008]. Nguyen et al. (2015) ont rapporté dans leur étude que l'augmentation de la dose de TiO_2 augmente l'efficacité de dégradation du p-chlorophénol car le TiO_2 présente une grande capacité à favoriser les interactions entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques. Cependant, lorsque la quantité du catalyseur augmente au-delà d'une valeur optimale, aucune amélioration significative de dégradation est observée. Cet effet indique que l'excès de photocatalyseur provoquerait l'agrégation du catalyseur et également une augmentation de l'opacité conduisant à une diminution de la pénétration de la lumière UV via l'effet d'écran des particules en suspension [Dixit et al., 2010 ; Esparza et al., 2010] ; la conséquence est une transmission faible de photons et une faible vitesse de dégradation [Hao et al., 2009]. Pour Hu et al. (2014), un surdosage de catalyseur dans un système en suspension pourrait poser un effet stérique ; l'interaction particule-particule bloquerait la pénétration de la lumière et diminuerait le nombre de sites actifs. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption totale des photons.

I.1.5.2 Concentration du polluant

D'un point de vue application, il est essentiel d'étudier la dépendance de l'efficacité d'élimination à la concentration initiale des composés organiques. En effet, la vitesse des réactions de dégradation est proportionnelle à la concentration initiale des polluants [Saikia et al., 2015]. En revanche, pour certaines classes de polluants, comme les colorants organiques, l'efficacité de décoloration diminue lorsque la concentration initiale de colorant augmente car la solution devient de plus en plus imperméable au rayonnement UV, ce qui entraîne une production plus lente de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). En combinaison avec cela, moins de radicaux $\cdot\text{OH}$ disponibles sont nécessaires pour oxyder plus de molécules de colorant [Tang et al., 2004]. Certains chercheurs ont proposé que la décoloration en solution se produit par transfert direct d'électrons (e^-) de la surface du catalyseur à la molécule de colorant [Tang et al., 1995], ou/et par oxydation directe par réaction avec des trous (h^+) [Houas et al., 2001]. Ainsi, avec l'augmentation de la concentration de colorant, une activation moindre du photocatalyseur entraînera moins d'électrons disponibles pour la réduction directe et moins de trous (h^+), ce qui inhibe davantage la dégradation. Baeissa, (2014) a constaté que l'augmentation de la concentration initiale du colorant bleu de méthylène (MB) augmente l'efficacité photocatalytique dans un premier temps ; mais au-delà d'une valeur optimale, une augmentation supplémentaire entraîne une augmentation du temps nécessaire pour une décoloration totale du colorant.

I.1.5.3 Influence de la température

La température est un facteur important dans la photocatalyse ; une légère variation de température n'affecte pas de manière importante la vitesse de transformation photocatalytique. Mais, pour des variations importantes, on peut observer un impact conduisant à une augmentation de l'attraction des radicaux en raison de la présence d'une variété d'ions différents, il peut en résulter une réactivité inhabituelle de $\text{HO}\cdot$ ou de $\text{SO}_4\cdot^-$ par exemple, Rasoulifard et al. (2014) et Shamsipur et al. (2015) ont constaté que l'augmentation de la température (10-80 °C) implique une augmentation de la vitesse de dégradation et de l'efficacité de la décoloration. Lorsque la température dépasse 80 °C, ce qui se rapproche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique des réactifs n'est plus favorisée et tend à devenir l'étape limitante de la réaction. La diminution de la température favorise l'adsorption (qui est un phénomène exothermique spontané), et surtout celle du produit final, qui devient l'inhibiteur de la réaction [Herrmann, 2010]. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20 °C et 80°C.

I.1.5.4 Influence du pH

En photocatalyse hétérogène, le pH est l'un des facteurs qui influent sur la vitesse du processus photocatalytique [Franco et al., 2009].

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portées par le photocatalyseur, à l'état ionique des molécules de colorants, à l'adsorption du colorant et à la concentration en radicaux hydroxyles produits. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur.

Habib et al. (2012) ont rapporté dans leur étude que la décoloration maximale s'est produite à une valeur de pH égale à celle du pH de charge nulle des semi-conducteurs. Ceci est dû au fait que la surface des photocatalyseurs est chargée positivement à des $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, ce qui conduit à la prédominance du processus d'adsorption à cause des interactions électrostatiques entre le colorant et la surface des catalyseurs.

Par conséquent, la normalisation des conditions de pH pour la dégradation des composés organiques est très difficile à opérer [Zhang et al., 2014].

Chen et al. (2013) ont rapporté une efficacité de dégradation relativement faible dans des conditions acides et neutres qui a été attribuée à la difficulté pour les molécules de colorants cationiques de s'adsorber sur la surface de semi-conducteur ; et à la production de radicaux OH^\bullet moins actifs. Inversement, un environnement alcalin favorise la formation d'espèces OH^\bullet actives, augmentant ainsi l'efficacité de l'élimination [Chen et al., 2013 ; Chen et al., 2014].

Dans le cas contraire, la diminution du pH pourrait conduire à une augmentation du pourcentage de dégradation [Feng et al., 2014 ; Karimi et al., 2014]. Li et al. (2015) ont constaté que la diminution du pH du milieu réactionnel lorsque la surface du photocatalyseur est chargée positivement implique une augmentation de l'efficacité de la dégradation car l'adsorption du polluant sur la surface du catalyseur est facilitée par l'attraction électrostatique entre la surface du photocatalyseur chargée positivement et les colorants anioniques.

I.1.5.5 Effet des accepteurs d'électrons

La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration de l'accepteur d'électrons, qui empêche la recombinaison électron-trou [Zeghioud et al., 2016]. L'existence d'accepteur d'électrons en solution semble être un moyen pour éviter ce problème. Habituellement l'oxygène moléculaire est utilisé comme accepteur d'électrons dans le processus photocatalytique, il limite la recombinaison des paires électrons/trous en formant $\text{O}_2^{\bullet-}$. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. La recombinaison électron-trou peut également être réduite par

l'ajout d'accepteurs d'électrons tels que H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$, et KBrO_3 [Saqib et al., 2002 ; Muruganandham et al., 2006]. Il a été montré que l'ajout de ces accepteurs d'électrons améliorerait le taux de dégradation des polluants organiques.

I.1.5.6 Flux lumineux

La source de radiation est un ingrédient très important dans le processus photocatalytique et le flux de photons est un facteur clé dans les réactions photochimiques [Zeghioud et al., 2016]. L'intensité de la lumière joue un rôle important dans la dégradation des polluants en raison de son rôle efficace dans la formation de grandes quantités de $\cdot\text{OH}$ [Behnajady et al., 2007]. Par conséquent, une augmentation de l'intensité de la lumière devrait conduire à une augmentation des vitesses de réaction [Guo et al., 2015]. Cependant, au fur et à mesure que l'intensité de la lumière augmente, ses effets sur la cinétique de la réaction diminuent de sorte que son impact devient négligeable à haute intensité [Faramarzpour et al., 2009].

Terzian et Serpone (1995) ont indiqué dans leurs études qu'à de faibles intensités de lumière, la vitesse de réaction augmente linéairement avec l'intensité de la lumière (premier ordre). À des intensités de lumière intermédiaires, la vitesse de réaction dépend de la racine carrée de l'intensité de la lumière (demi-ordre) et à des intensités de lumière élevées, la vitesse de réaction est indépendante de l'intensité de la lumière. Une telle observation peut être interprétée comme suit : à faible intensité de lumière, les réactions impliquant la formation électron-trou prédominent tandis que la recombinaison électron-trou est négligeable. Néanmoins, lorsque l'intensité de la lumière augmente, la séparation des paires électron-trou entre en compétition avec la recombinaison électron-trou, diminuant ainsi la vitesse de réaction [Ollis et al., 1991].

I.2 Les colorants

I.2.1 Généralités sur les colorants

Les teintures, plus précisément connues sous le nom de colorants, sont des substances très colorées et peuvent être utilisées pour importer de la couleur dans une variété infinie de matériaux décrits techniquement comme un substrat. Jusqu'à la fin du 19^{ème} siècle, toutes les matières colorantes sont obtenues à partir de sources naturelles. [Jadhav et al., 2012].

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) [Abel, 2012]. Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque entièrement remplacé les colorants naturels [Welham, 2000]. Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement des composés organiques, leur origine est beaucoup plus récente. Les couleurs synthétiques

sont utilisées dans les tissus, les peintures, les articles en plastique, les photographies, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les aliments et les céramiques, à la télévision, au cinéma et dans une large gamme d'imprimés multicolores tels que les affiches, les magazines et les journaux.

L'importance des colorants naturels au niveau économique a aujourd'hui beaucoup diminuée, on ne les utilise plus que pour des traitements spéciaux et ils sont remplacés dans ces domaines par les colorants synthétiques. Ces derniers sont donc, à partir de la révolution industrielle, utilisés en masse car ils permettent de produire de grandes quantités avec des coûts très inférieurs par rapport aux colorants naturels. De plus, ils permettent de mettre en avant de nouvelles inventions et couleurs qui sont inventées dans ce même courant de révolution industrielle.

I.2.2 Définition, structure des colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique.

Les colorants contiennent des chromophores (systèmes d'électrons délocalisés avec des doubles liaisons conjuguées) et des auxochromes (substituants donneurs ou receveurs d'électrons). Le chromophore confère la couleur à la molécule de colorant et l'auxochrome intensifie la couleur du chromophore en modifiant l'énergie globale du système électronique. Les chromophores habituels sont $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$, $N=N$, NO_2 etc. Les auxochromes sont NH_3 , $COOH$, SO_3H et OH . Un colorant peut avoir plusieurs groupes chimiques, par conséquent, un colorant appartient à plus d'une classe chimique. Les classes chimiques sont illimitées car des colorants avec de nouvelles classes chimiques sont constamment développés.

I.2.3 Classification des colorants

La classification des colorants est devenue obligatoire en raison de l'augmentation considérable du type et du nombre des colorants. Pour cette raison, les colorants sont classés en fonction de leur structure, leur source, leur couleur, leur solubilité et leurs méthodes d'application [Gürses et al., 2016].

La classification des colorants sur la base de leur utilisation ou application est la principale méthode adoptée par le Color Index (C.I.) [Pepling et al., 1997]. Selon la classification du Color Index, à chaque colorant est attribué un C.I., composé d'un nom générique et d'un numéro de

constitution chimique [Fan, 2005] Le nom générique contient le type d'application, la couleur ou la teinte et le numéro d'identification. Un numéro C.I. à cinq chiffres est attribué à un colorant lorsque sa structure chimique est divulguée par le fabricant [Gupta, 2009]

La classification des colorants suivant leur constitution chimique et leur méthode d'application est donnée par la figure I.4.

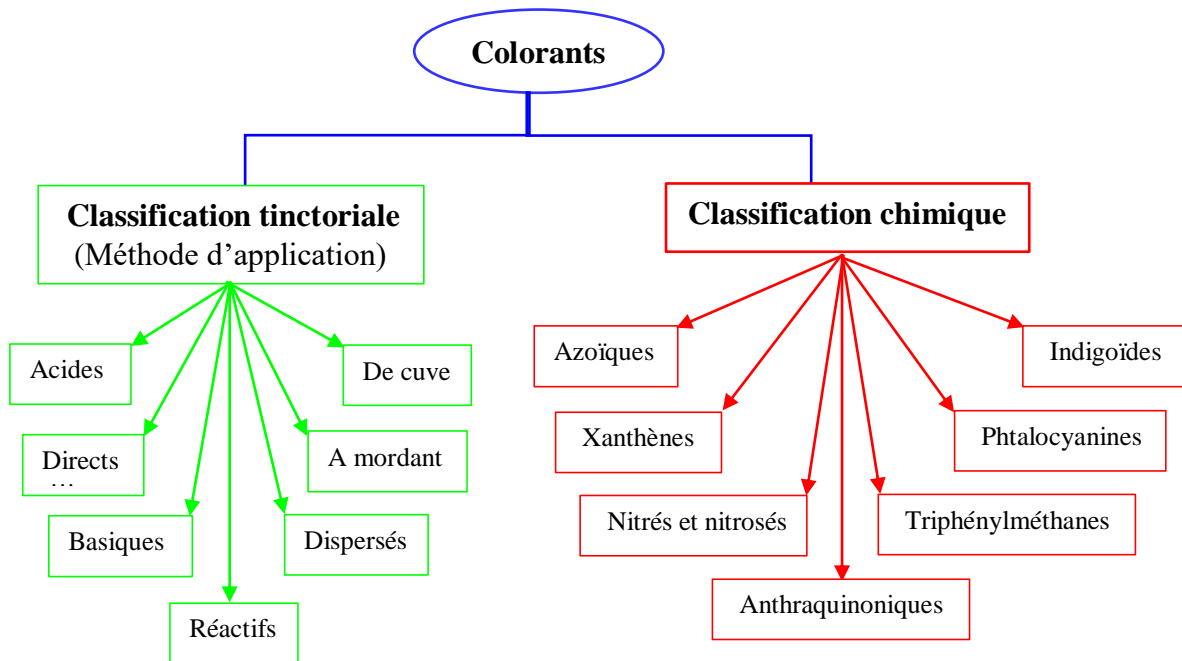


Figure I.4 : Classification des colorants

I.2.4 Impact des colorants sur l'environnement et la santé

Les colorants rejetés dans les eaux usées industrielles font souvent l'objet d'une grande attention en raison de leur couleur et de leur toxicité. Leur rejet entraîne une grave contamination dans de nombreux pays du monde. Même une petite quantité de colorants (<1 ppm pour certains colorants) est considérée comme une classe importante de contaminants dans les eaux usées, car ils peuvent être identifiés visuellement. [Shakoor et al., 2016].

Les colorants peuvent provoquer une contamination grave car plus de 10 000 colorants disponibles dans le marché sont inévitablement utilisés dans de nombreux domaines tels que les teintures, les textiles, le papier, les plastiques, le caoutchouc, les cosmétiques, les tanneries, les peintures et les cuirs [Peng et al., 2016]. Plus de 700 000 tonnes de colorants sont produites chaque année dans le monde ; environ 12% de la production mondiale totale de colorants est perdue au cours des opérations de traitement ou de fabrication, où 20% de ces colorants perdus pénètrent dans l'environnement et provoquent une contamination. [Chen et al., 2020].

Les colorants utilisés dans l'industrie textile donnent de la couleur à l'eau, par conséquent, les eaux usées textiles colorées accumulées dans les milieux aquatiques peuvent entraîner une

détérioration de l'aspect esthétique de l'eau ainsi qu'une diminution de la perméabilité de la lumière. La diminution de la perméabilité de la lumière et de la quantité d'oxygène décomposé peut entraîner l'extinction des êtres vivants et limiter la réutilisation de l'eau.

L'application de colorants synthétiques pour les aliments ou les boissons peut avoir des effets toxiques et cancérigènes.

Rien ne permet d'affirmer que la majorité des colorants actuellement utilisés dans la teinture et le finissage des textiles sont dangereux pour la santé humaine aux niveaux d'exposition auxquels les travailleurs sont généralement confrontés dans les usines. Cependant, en cas de surexposition accidentelle ou à long terme, il peut y avoir des risques potentiels pour la santé [Gürses et al., 2016] et tous les colorants et produits chimiques doivent donc être traités avec précaution. Le danger le plus courant des colorants réactifs est celui des problèmes respiratoires dus à l'inhalation de particules de colorant. Parfois, ils peuvent affecter le système immunitaire d'une personne et, dans des cas extrêmes, cela peut signifier que lorsque la personne inhale à nouveau le colorant, son corps peut réagir de façon spectaculaire. C'est ce qu'on appelle la sensibilisation respiratoire, dont les symptômes comprennent des démangeaisons, des yeux larmoyants, des éternuements et des symptômes d'asthme tels que la toux et la respiration sifflante.

I.2.5 Rhodamine B

La rhodamine B, également connue sous le nom de Rose Bengal B [Zhou et al., 2019] a été synthétisée pour la première fois par Cérésolle en 1887, puis par Homdka et Boedeker en 1888 [Bowes et al., 1991]. Ce colorant synthétique appartient à la famille des xanthènes et est couramment utilisé dans les sciences biologiques, analytiques et optiques [da Rosa et al., 2018]. Elle a une couleur rouge lorsqu'elle est dissoute dans l'eau, notant qu'elle est très soluble dans l'eau [Purnawan et al., 2021]. La rhodamine B possède un spectre UV -Vis distinct et elle est très fluorescente. Elle est connue sous le nom de traceur d'eau fluorescent car elle est utilisée comme traceur à l'intérieur de l'eau pour évaluer le débit et la direction de l'écoulement de l'eau [Bethi et al., 2018]. La structure moléculaire de la Rhodamine B est présentée sur la figure I.5. Les principales caractéristiques de la Rhodamine B sont regroupées dans le tableau I.1.

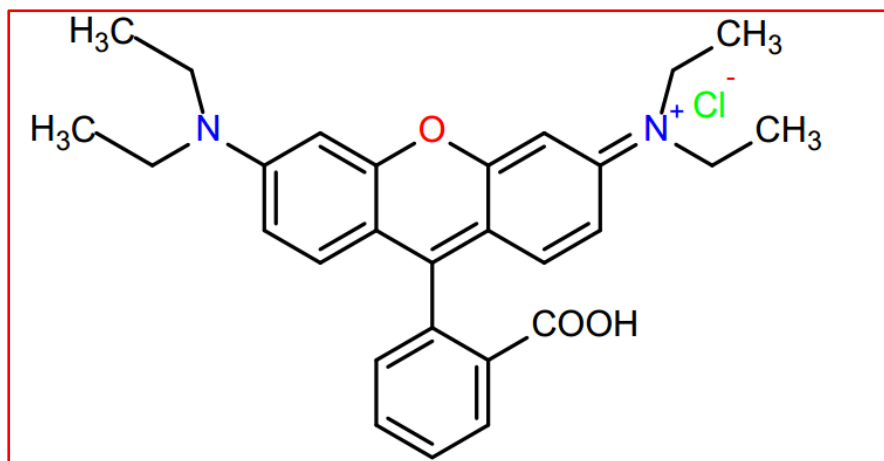


Figure I.5 : Structure moléculaire de la rhodamine B

Tableau I.1 : caractéristiques physicochimiques de la rhodamine B [Allé et al., 2020]

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Nom IUPAC	Chloride of [9-(2 carboxyphenyl)- 6 diethylamino-3 xanthenylidene]- diethylammonium
Masse moléculaire	479,02 g/mole
pKa	50 (20°C)
λ_{max} (nm)	554
Classe	Colorant cationique
Nom (IC)	Violet basique 10
Numéro d'indice de couleur (IC)	45170

La rhodamine B est généralement utilisée dans des applications industrielles comme les textiles, les peintures, le papier, les applications biotechnologiques telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie de flux, etc. [Jadhav et al., 2020]. Néanmoins, c'est un colorant hautement toxique qui présente un comportement cancérigène et mutagène pour toute espèce vivante [Lops et al., 2019]. Elle représente également un problème sévère et durable pour la vie aquatique, notamment les plantes, car elle empêche la pénétration de la lumière et, par conséquent, elle réduit la photosynthèse et interfère avec les processus d'épuration naturels.

La rhodamine B, comme les autres colorants, est stable à la lumière, à la chaleur, à l'oxydation, et n'est pas biologiquement dégradable [Tao et al., 2017]. Certaines études ont montré que le colorant RhB provoque des problèmes biologiques tels que des inflammations cutanées,

respiratoires, des hémolyses, des changements dégénératifs dans le foie et les reins, etc. [Saig, 2021].

I.3 Les plans d'expériences

I.3.1 Introduction

La méthodologie expérimentale classique consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et à mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable, ce qui implique de réaliser un nombre considérable d'essais. Par exemple avec 5 variables à 4 niveaux (c'est-à-dire en utilisant 4 valeurs différentes pour chaque variable), l'expérimentateur doit effectuer $4^5 = 625$ expérimentations. Ce nombre est très important, il dépasse les limites de faisabilité tant en temps qu'en coût. Pour remédier à ce problème, Fisher [Fisher, 1936 ; Fisher, 1992] proposa pour la première fois la méthode des plans d'expériences avec laquelle il étudiait plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais. Le principe des plans d'expériences consiste à faire varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse. La méthode des plans d'expériences cherche à déterminer une relation entre 2 types de grandeurs :

- La réponse : c'est la grandeur physique étudiée ;
- Les facteurs : ce sont des grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur et sensées avoir un impact sur les variations de la réponse.

Il existe actuellement un nombre important de plans d'expérience différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

I.3.2 Terminologie

Avant d'aborder le principe des plans d'expériences, il est important de préciser le vocabulaire utilisé.

I.3.2.1 Facteur

Un facteur est un état du système étudié dont la variation est susceptible d'en modifier le fonctionnement. La construction des plans et l'interprétation des résultats dépendent en grande

partie des types de facteurs rencontrés dans l'étude. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu (discret), contrôlable ou non contrôlable.

I.3.2.2 Domaine et niveaux d'un facteur

La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas du facteur, noté (-1) et la borne supérieure est le niveau haut du facteur, noté $(+1)$. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur (figure I.6).

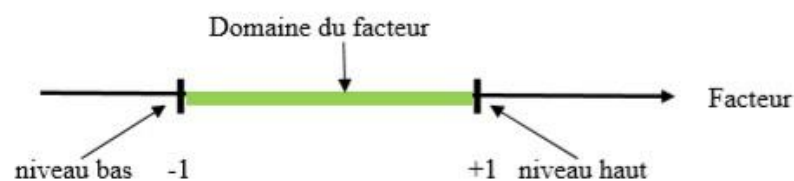


Figure I.6 : Niveaux et domaine d'un facteur

I.3.2.3 Réponse

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée, afin de connaître l'effet des facteurs étudiés sur le système (ex : rendement d'une réaction...).

I.3.2.4 Espace expérimental et domaine d'étude

Le domaine expérimental est l'espace défini par la variation des facteurs. Un domaine d'étude est défini comme l'ensemble de tous les points de la surface de réponse délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur.

Un facteur est représenté par un axe gradué et orienté. La valeur attribuée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Les niveaux de chaque facteur ne prennent que deux états distincts, notés habituellement -1 (niveau bas) et $+1$ (niveau haut). Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre (-1) et $(+1)$.

On définit de la même façon pour un second facteur son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Les axes des 2 facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental (figure I.7). Un point expérimental (ou expérience) est représenté par un point de ce système d'axe.

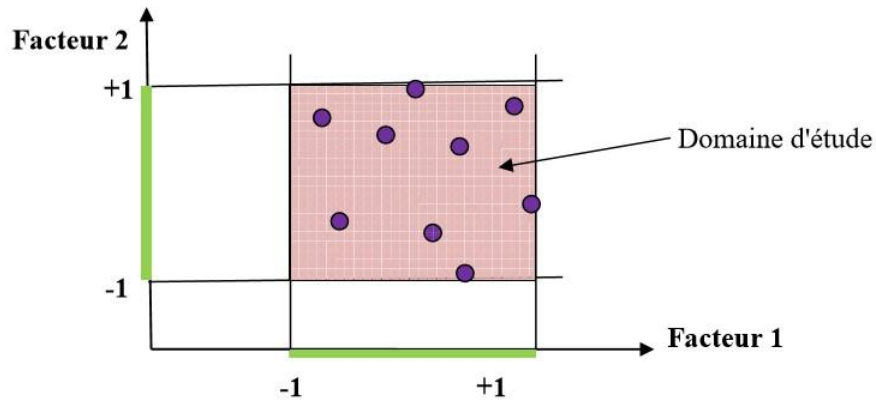


Figure I.7 : domaine d'étude de 2 facteurs

I.3.3 Recherche des facteurs influents (criblage par plackett et burman)

La technique du criblage permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. En plus des facteurs influents il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse.

Les plans de criblage sont souvent une première étape très efficace pour une étude complète d'un phénomène. plackett et burman sont les matrices les plus utilisées pour un criblage des facteurs. Dans ces matrices, les facteurs ne prennent généralement que deux niveaux distincts notés (-1) et (+1) en variables codées.

Pour k facteur a deux niveaux, le nombre d'expériences N à réaliser doit satisfaire la condition :

$$N \geq k + 1$$

N est un multiple de 4

Les premières lignes des matrices de plackett et burman sont données par le tableau I.2.

Tableau I.2 : Les premières lignes des matrices de plackett et burman

Nombre de facteurs	Nombre d'expérience	Ligne de départ
$k \leq 3$	4	++-
$4 \leq k \leq 7$	8	++++--
$8 \leq k \leq 11$	12	+++++-----
$12 \leq k \leq 15$	16	++++-+-----
$16 \leq k \leq 19$	20	++-+++++-----
$20 \leq k \leq 23$	24	+++++-----+-----

L'algorithme de construction d'une matrice de plackett et burman à k facteurs et N expériences est :

1. On écrit la première ligne,
2. Les autres lignes ou colonnes sont générées par permutation circulaire à droite ou à gauche ou vers le haut ou vers le bas,
3. On s'arrête à la (N-1) i^{ème} ligne,
4. La dernière ligne ne comporte que des -1,
5. On insère la colonne X₀.

Une matrice d'expériences est l'organisation de l'ensemble des expériences à réaliser exprimées avec les variables codées. Elle est sous forme de tableau dans lequel est représenté une succession d'essais (lignes) au sein desquels on fait varier différents facteurs (colonnes). Le tableau I.3 présente une matrice d'Hadamard à 3 facteurs. Le nombre d'expériences à réaliser est égal à 4. Les résultats expérimentaux obtenus (ou réponses) sont reportés dans la colonne placée à droite du tableau.

Le plan d'expérimentation s'obtient en remplaçant dans la matrice les valeurs -1 et +1 des variables codées par des valeurs réelles des facteurs correspondants.

Tableau I.3 : Matrice de Hadamard pour 03 facteurs

Essai	x ₁	x ₂	x ₃	Réponse (Y)
1	+	+	-	Y ₁
2	-	+	+	Y ₂
3	+	-	+	Y ₃
4	-	-	-	Y ₄

Pour déterminer les effets principaux des facteurs en considérant un modèle sans interactions, on suppose que les effets sont additifs, nous utiliserons un modèle polynomial du premier degré :

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \dots \quad \text{I.6}$$

où y est la réponse mesurée, x_i est le niveau du facteur attribué au facteur i et b_i est le coefficient du modèle du facteur i.

I.3.4 Plans factoriels complets 2^k

Initiés par Fisher et Yates dans les années 1930, les plans d'expériences factoriels se sont développés dans tous les domaines d'application. Ils permettent d'évaluer les effets des facteurs sur un critère en un nombre donné d'essais. Ces plans sont de type factoriel, ce qui signifie que deux niveaux sont choisis pour chacun des paramètres sélectionnés.

Les plans factoriels sont basés sur le principe que, dans bien des cas, on peut admettre que la réponse est linéaire quand un facteur passe d'un niveau 1 à niveau 2.

I.3.4.1 Construction de la matrice d'expériences

La construction de la matrice d'expériences se fait comme suit :

Pour k facteurs, la matrice d'expériences comporte k colonnes et 2^k lignes. On alterne les (-1) et les (+1) toutes les lignes pour la 1^{ère} colonne, toutes les deux lignes pour la 2^{ème} colonne, toutes les quatre lignes pour la 3^{ème} colonne, Généralement, toutes les colonnes commencent par (-1) et on alterne les (-1) et les (+1) toutes les $2^{(j-1)}$ lignes pour la $j^{\text{ème}}$ colonne. La matrice d'expériences factorielle pour 3 facteurs (2^3) est donnée par le tableau I.4.

Tableau I.4 : Plan factoriel complet 2^3

Essai	x_1	x_2	x_3	Réponse Y
1	-	-	-	Y_1
2	+	-	-	Y_2
3	-	+	-	Y_3
4	+	+	-	Y_4
5	-	-	+	Y_5
6	+	-	+	Y_6
7	-	+	+	Y_7
8	+	+	+	Y_8

I.3.4.2 Notion d'interaction

On dit qu'il y a interaction entre 2 facteurs si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau bas ou au niveau haut de l'autre. L'interaction entre 2 facteurs x_1 et x_2 par exemple, sera considérée comme un nouveau facteur que l'on notera x_1x_2 et sera qualifié d'interaction d'ordre 2. Dans la matrice d'expériences, on ajoute alors une colonne que l'on baptise x_1x_2 et que l'on obtient en faisant le produit ligne à ligne des colonnes des variables x_1 et x_2 .

Par exemple un plan complet 2^3 , comprendra 3 facteurs, 3 interactions d'ordre 2 (x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3), 1 interaction d'ordre 3 ($x_1x_2x_3$).

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1 Matériel utilisés

Le matériel utilisé dans cette étude est le suivant :

- Fioles jaugées de différent volume
- Eprouvettes
- Pipettes jaugées de volume différent
- Tubes à essai
- Entonnoir
- Barreaux aimantés
- Verre de montre
- Cristallisoirs
- Béchers
- Pissette
- Centrifugeuse
- Agitateur magnétique
- Balance de précision
- Etuve
- Micropipette
- Lampe UV

II.2 Produits utilisés

Les produits utilisés sont :

- Acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Acide chlorhydrique (HCl)
- Rhodamine B

II.3 Synthèse de ZnO

Les nanoparticules de ZnO ont été préparées par une méthode micro-ondes [Chauhan et al., 2018]. On dissout 2.195 g de l'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 100 mL d'eau distillée et on agite jusqu'à dissolution totale. On ajoute NaOH (1 M) goutte à goutte sous agitation constante jusqu'à avoir un pH égal à 8, on laisse ensuite sous agitation pendant 5 minutes pour obtenir une solution blanche laiteuse. L'échantillon ainsi obtenu est irradié à l'aide d'un micro-ondes domestique de marque Whirlpool à 680 watt pendant 6 minutes. Le précipité blanc résultant est refroidi à température ambiante. Il est ensuite filtré et lavé avec de l'eau distillée et

de l'éthanol plusieurs fois, puis séché dans une étuve à 60 °C pendant 24 h. Enfin, la poudre de ZnO obtenue est calcinée à 500 °C pendant 2 h en utilisant un pas de 10 °C/min.

II.4 Techniques de Caractérisation de ZnO

II.4.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse qui permet d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface de la poudre du photocatalyseur. La technique est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge qui s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} .

La spectrophotométrie infrarouge utilisé est de type SHIMADZU IRAffinity-1S CE (Japon).

II.4.2 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'analyse quantitative, elle fournit généralement peu de renseignements sur la structure chimique d'un matériau, mais elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon comme la transmission et l'absorption de la lumière ainsi que l'estimation du gap optique.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction lumière-matière dans le domaine de longueur d'onde compris entre 180 et 800 nm.

Elle s'intéresse aux transitions électroniques de l'état fondamental vers un état excité provoquées par l'absorption de la lumière. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayonnement incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde, lorsque celui-ci traverse un milieu homogène. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de type SHIMADZU UV-1601PC (Japon).

L'intensité du rayonnement transmit I est donnée par la loi de Beer-Lambert selon l'équation :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (\text{II. 1})$$

où I_0 est l'intensité incidente, I est l'intensité transmise et T est la transmittance (%).

II.4.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse non destructive, qualitative et semi quantitative (EDX). Elle est parmi les différentes techniques la plus performante pour l'observation de la texture et de l'étude de la qualité optique de la surface des nanoparticules. Cette technique est non-destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage est la diversité des informations fournies.

Le principe de la microscopie électronique à balayage s'appuie sur les interactions électron - matière. Le faisceau d'électrons émis par le canon du microscope, provoque lors de son impact un ensemble d'événements dans l'échantillon, tels que l'émission des électrons secondaires (rétrodiffusés et Auger), l'émission des rayons X, etc.

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour déterminer la morphologie des particules ainsi que leurs tailles. Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de ce travail est de marque PHILIPS ESEM XL 30 (Allemagne).

II.4.4 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller) :

Brunauer, Emmet et Teller ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité du gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même.

La mesure est réalisée avec un appareil de marque Quantachrome Nova 2000e (Allemagne) par construction de l'isotherme. Avant chaque essai, les poudres subissent un dégazage à la température de 250°C pendant une durée de 4 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide (-196°C).

II.5 Expériences de photodégradation de Rhodamine B et analyses

Les expériences de photodégradation sont effectuées dans un réacteur cylindrique de 400 ml. L'agitation du mélange photocatalyseur-colorant est assurée par une agitation magnétique. Avant l'irradiation, la suspension a été agitée à l'obscurité pendant 30 minutes pour établir l'équilibre adsorption-désorption. L'irradiation est réalisée en utilisant une lampe UV de 125 Watt.

Pour chaque expérience, une quantité donnée de ZnO est mise en contact avec 50 ml d'une solution de rhodamine B de concentration initiale et de pH connus. Le pH initial désiré de la solution est ajusté par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1M) ou de soude NaOH (0.1M). La vitesse d'agitation est maintenue constante durant le processus de photodégradation. Après un temps de contact bien déterminé, le mélange est centrifugé. Le surnageant est ensuite analysé par spectroscopie UV-Visible pour déterminer la concentration résiduelle en RhB. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de type SHIMADZU UV-1601PC (Japon). Le compartiment échantillon est doté de cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur.

Le pourcentage de dégradation photocatalytique de la rhodamine B a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Photodégradation du RhB (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \quad (\text{II. 3})$$

où C_0 et C représentent, respectivement, la concentration initiale et finale du colorant (mg/L).

II.5.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) a été déterminée en mesurant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible pour une solution de concentration 4.0 mg/L. Les résultats sont donnés par la figure II.1 et montre que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$.

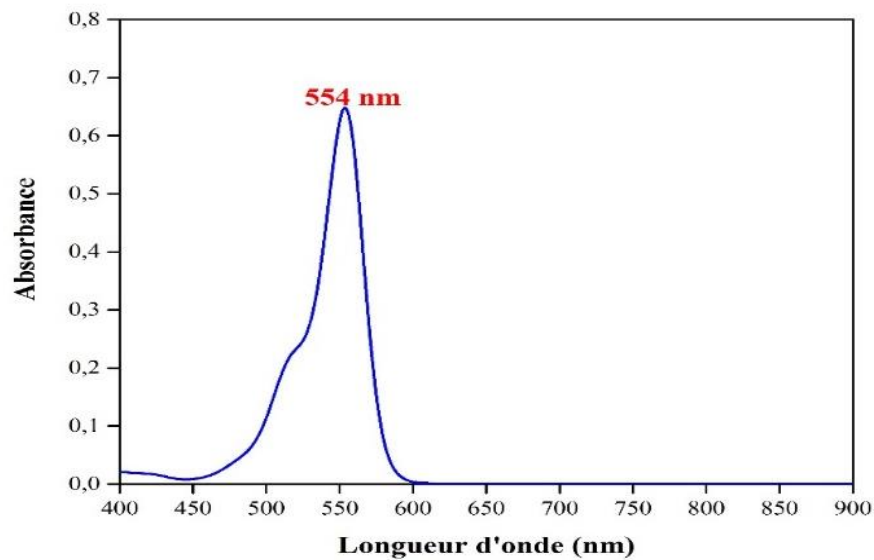


Figure II.1 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de la rhodamine B.

II.5.2 Courbe d'étalonnage

Une solution mère du colorant rhodamine B de concentration 1g/L a été préparée. Les autres solutions sont obtenues par dilution de la solution mère. La courbe d'étalonnage (figure II.2) est obtenue en faisant varier la concentration du colorant RhB de 0 à 5 mg/L. Les mesures d'absorbance des solutions colorées par spectrophotométrie sont effectuées à λ_{max} (554 nm).

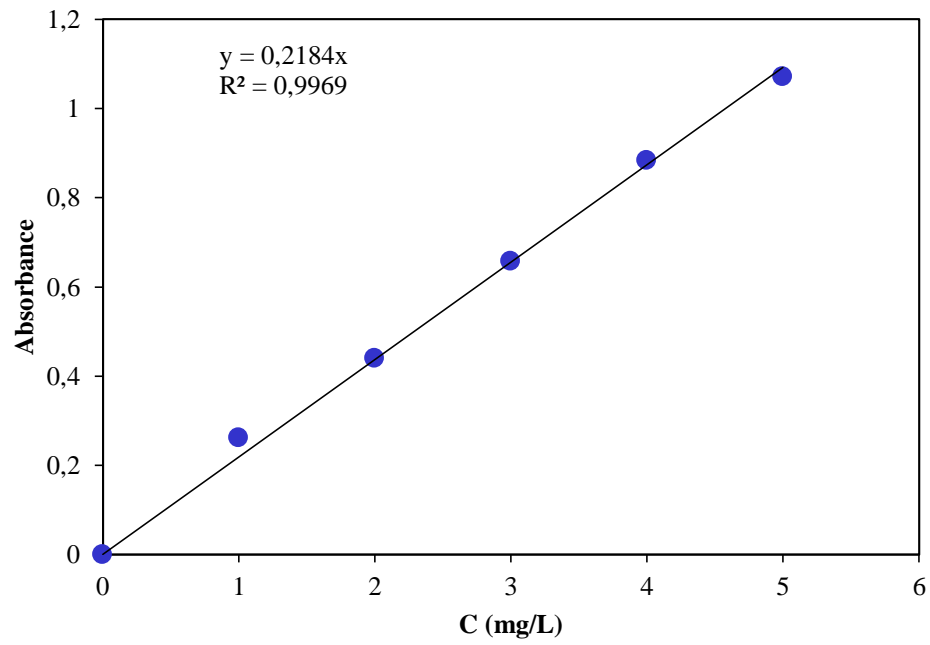


Figure II.2 : Courbe d'étalonnage de la rhodamine B

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la poudre de ZnO est présenté sur la figure III.1. Il présente une large bande à 3480 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation du groupement (-OH) des molécules d'eau adsorbées [Chauhan et al., 2018]. Les pics à 1651 et 1512 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation des groupes -COO^- des acétates. La bande d'absorption à 478 cm^{-1} est caractéristique de la liaison Zn-O.

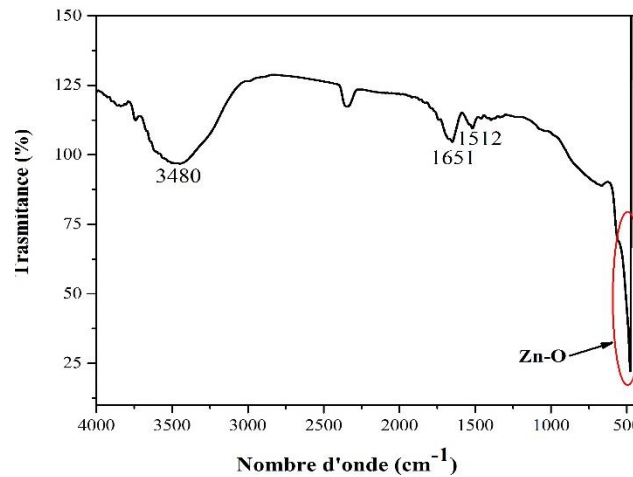


Figure III.1 : Spectre infrarouge de la poudre de ZnO

III.2 Étude optique

Le spectre d'absorption UV-Visible a été réalisé pour étudier les propriétés optiques de ZnO. Le spectre de la poudre de ZnO a été enregistrée entre 300 et 800 nm. La figure III.2 montre que ZnO donne un pic d'absorption dans la région UV à 373 nm.

L'énergie de gap (E_g) peut être déterminée à partir de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) [Kadam et al., 2017 ; Kwon et al., 2020] en utilisant l'équation suivante :

$$E_g = h \frac{c}{\lambda_{\max}} = \frac{1240}{\lambda_{\max}} \quad \text{III. 1}$$

où λ_{\max} est égale à 373 nm.

h est la constante du Planck

Le pic observé à 373 nm correspond à une énergie de gap de 3.32 eV. À l'exception du pic d'absorption défini, aucun autre pic n'a été observé, cela confirme que le produit synthétisé est constitué uniquement du ZnO [Tripathy et al., 2016].

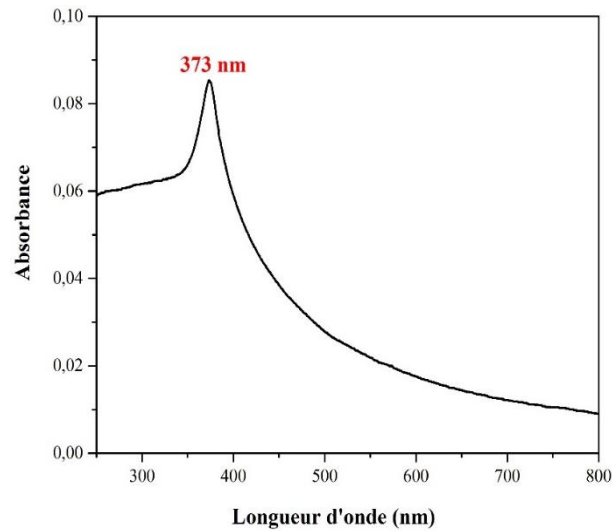


Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-visible de ZnO

III.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La morphologie du matériau synthétisé, observée par microscopie électronique à balayage (MEB), est représentée par la figure III.3. La figure montre que la poudre de ZnO a une structure hexagonale, cela est en accord avec les résultats de l'analyse par UV-Visible.

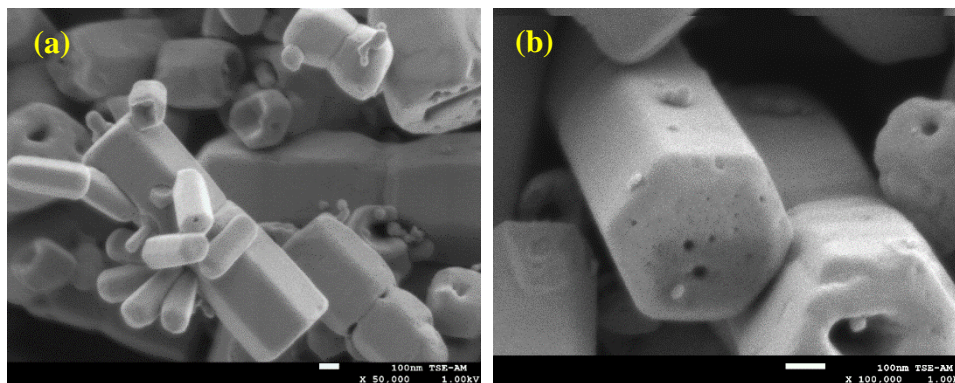


Figure III.3 : Analyse par microscopie électronique à balayage de ZnO à deux agrandissements : a) 50x ; b) 100x

III.4 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote a été réalisée pour caractériser la surface spécifique (S_{BET}) et la structure des pores de la poudre de ZnO. Selon l'isotherme présenté par la figure III.4, l'isotherme peut être identifié comme étant de type IV (classification IUPAC), caractéristique des matériaux mésoporeux. La surface spécifique, le volume total des pores et le diamètre des pores de ZnO sont donnés par le tableau III.1.

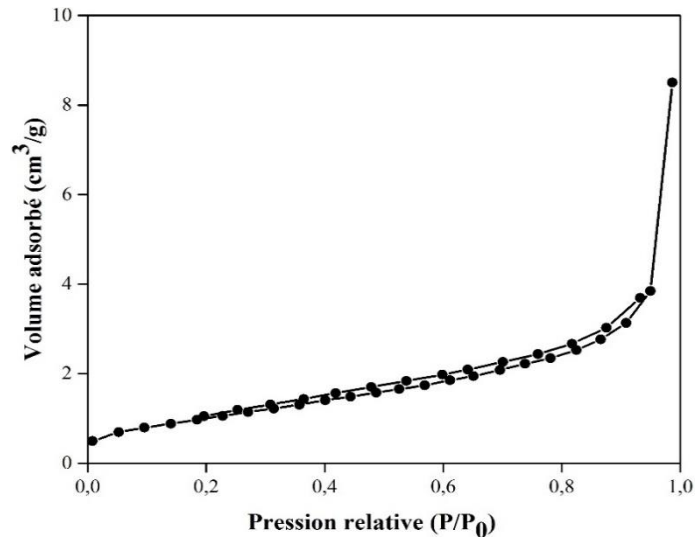


Figure III.4 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ de ZnO

Tableau III.1 : Propriétés de surface du ZnO

Propriétés	Valeurs
Surface spécifique (S_{BET}) (m^2/g)	1.936
Volume total des pores (cm^3/g)	0.012
Diamètre de pores (Å)	20.710

IV.1 Détermination des facteurs influents et résultats de l'analyse statistique

IV.1.1 Facteurs étudiés et domaines de variation

Les plans de Plackett et Burman permettent de sélectionner les facteurs influents sur une réponse donnée. Les différents facteurs étudiés accompagnés de leur domaine de variation sont reportés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Facteurs étudiés et domaines de variation

Facteurs	Symboles	Niveaux	
		-1	+1
pH du milieu	$X_1 = \text{pH}$	2	6
Masse de catalyseur (g)	$X_2 = m$	0.05	0.1
Concentration initiale en colorant (mg/L)	$X_3 = C_0$	5	20
Temps de contact (min)	$X_4 = t_c$	10	50
Hauteur de la lampe (cm)	$X_5 = h$	15	25

IV.1.2 Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

La réponse étudiée est le rendement de la photodégradation de la rhodamine B par ZnO. Les résultats expérimentaux obtenus sont reportés dans le tableau IV.2. Dans le domaine expérimental étudié, le rendement varie de 13.55 à 93.15 %. Ces grandes variations indiquent qu'un facteur au moins a une influence sur le rendement de la photodégradation de la rhodamine B par ZnO.

Tableau IV.2 : Résultats expérimentaux de la photodégradation de la Rhodamine B par ZnO obtenus avec le plan de Plackett et Burman

Essai	pH	m	C ₀	t _c	h	R _{exp} (%)	R _{cal} (%)
1	6	0.1	20	10	25	13.55	15.018
2	2	0.1	20	50	15	75.06	69.028
3	2	0.05	20	50	25	47.31	53.342
4	6	0.05	5	50	25	89.53	83.498
5	2	0.1	5	10	25	44.63	43.162
6	6	0.05	20	10	15	17.64	16.172
7	6	0.1	5	50	15	93.15	99.184
8	2	0.05	5	10	15	42.85	44.316
9	4	0.075	12.5	30	20	49.75	52.96
10	4	0.075	12.5	30	20	52.08	52.96
11	4	0.075	12.5	30	20	51.41	52.96

IV.1.3 Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique des résultats expérimentaux de la photodégradation de la rhodamine B par ZnO est donnée par le tableau IV.3. Elle comprend les coefficients du modèle, l'erreur standard et la valeur de la probabilité pour chaque facteur. Les coefficients du pH, la masse et le temps de contact sont positifs. Leur influence est donc positive sur la dégradation de la rhodamine B. Les coefficients de la concentration, de la hauteur sont négatifs. Par conséquent, ces paramètres influent négativement sur le processus de la photodégradation.

Tableau IV.3 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de la dégradation du Rh B

Facteurs	Coefficients	Erreur standard	Probabilité
Constante	52.7649	1.76198	7.79E-07
pH	0.5036	2.06611	0.8171
m	3.6315	2.06611	0.1391
C	-14.5749	2.0661	0.00088
tc	23.2986	2.0661	9.58E-05
h	-4.2098	2.0661	0.09717

Pour un risque de 5%, le temps de contact et la concentration initiale en colorant sont les facteurs qui influencent la photodégradation de la rhodamine B par ZnO. Le temps de contact avec une probabilité de $9.58 \cdot 10^{-5}$ est le facteur le plus influent.

En choisissant un risque de 10%, la hauteur de la lampe influent négativement sur le processus de la photodégradation.

La figure IV.1 donne la probabilité en fonction des effets. Elle montre clairement que la hauteur de la lampe, le pH du milieu et la masse du catalyseur n'ont pas d'effet sur le rendement de la photodégradation du colorant.

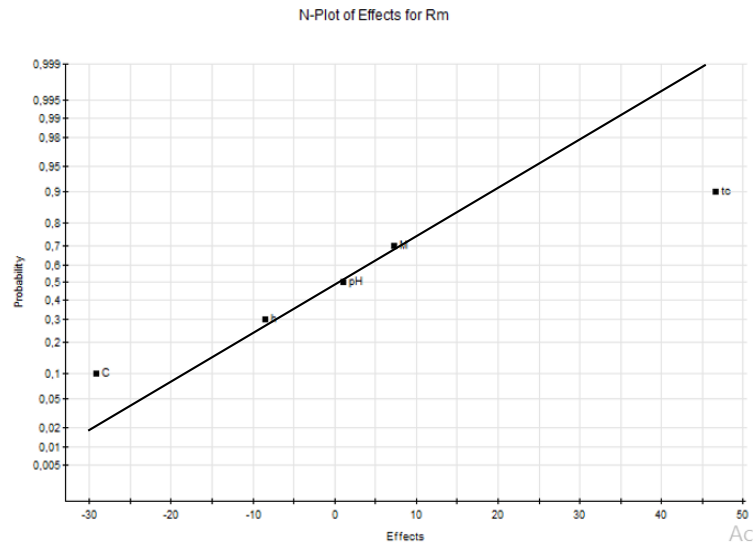


Figure IV.1 : Probabilité en fonction des effets

La représentation graphique des effets des facteurs et interactions est donnée par la figure IV.2. Cette figure montre que l'effet du temps de contact sur le rendement de la photogradation (23.2986) est le plus élevé. Il est suivi des effets de la concentration initiale en colorant (-14.5749), de la hauteur de la lampe (-4.2098), de la masse de ZnO (3.6315) et du pH (-0.5036).

Le modèle mathématique en fonction de tous les facteurs en variables codées s'écrit :

$$R = 52,7649 + 0,5036X_1 + 3,6315X_2 - 14,5749X_3 + 23,2986X_4 - 4,20981X_5 \quad \text{IV.1}$$

avec un coefficient de détermination relativement élevé, égal à 0.974.

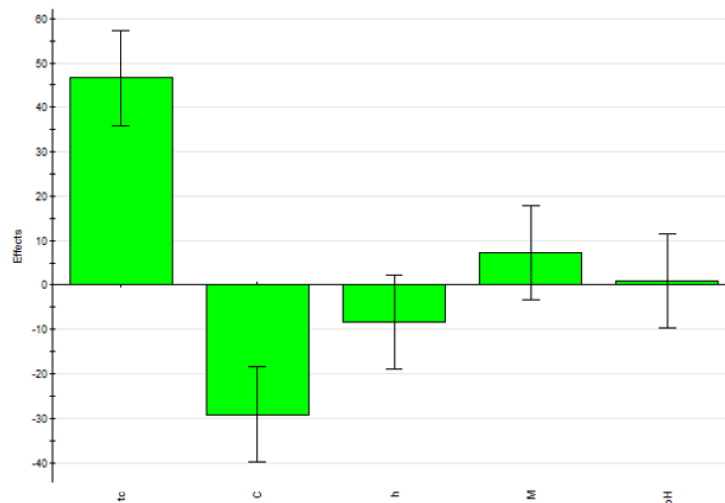


Figure IV.2 : Etude graphique des effets

IV.2 Plan factoriel 2²

IV.2.1 Facteurs étudiés et domaines de variation

L'étude précédente a montré que les facteurs influençant le processus de photodégradation du rhodamine B par ZnO sont : la concentration initiale en colorant et le temps de contact. Un plan factoriel complet 2² a été appliqué. Les facteurs étudiés accompagnés de leurs domaines de variation sont reportés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Facteurs étudiés et domaines de variation

Facteurs	Symboles	Niveaux	
		-1	+1
Concentration initiale en colorant (mg/L)	$X_1 = C_0$	5	20
Temps de contact (min)	$X_2 = t_c$	10	50

IV.2.2 Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

Le plan d'expérience et les résultats expérimentaux obtenus sont donnés dans le tableau IV.5. Le rendement varie entre 16.66 à 89.57%, ce qui indique qu'au moins un facteur influe sur la photodégradation de rhodamine B par ZnO.

Tableau IV.5 : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

Essais	valeurs codées		valeurs réelles		R_{exp} (%)	R_{cal} (%)
	C	tc	C	tc		
1	-1	-1	5	10	46.49	46.38
2	1	-1	20	10	16.66	16.57
3	-1	1	5	50	89.57	89.47
4	1	1	20	50	52.50	52.41
5	0	0	12.5	30	49.75	51.21
6	0	0	12.5	30	52.09	51.21
7	0	0	12.5	30	51.41	51.21

IV.2.3 Analyse statistique des résultats

Les résultats de l'analyse statistique regroupés dans le tableau IV.6 montrent que le coefficient du temps de contact est positif, son influence est donc positive sur la dégradation de la rhodamine B. Par contre les coefficients de la concentration initiale et de l'interaction $C_0 \times t_c$ sont négatifs. Ces paramètres influent négativement sur le processus de dégradation. On

constate aussi que l'effet de l'interaction $C_0 \times t_c$ est faible par rapport aux effets du temps de contact et de la concentration.

Le modèle mathématique en fonction de tous les facteurs en variables codées s'écrit :

$$R = 51.2096 - 16.7831x_1 + 19.7315 x_2 - 1.81285 x_1x_2 \quad \text{IV.2}$$

Tableau IV.6 : Analyse statistique des résultats expérimentaux

Facteurs	Coefficients	Erreur standard	Probabilité
Constant	51.2096	0.376882	8.79E-07
C₀	-16.7231	0.498568	5.83E-05
t_c	19.7315	0.498567	3.55E-05
C₀*t_c	-1.81285	0.498568	0.0358391

La représentation graphique des effets des facteurs et des interactions est donnée par la figure IV.3, cette figure montre clairement que l'effet du temps de contact (19.7315) sur le rendement de photodégradation est le plus élevé. Il est suivi des effets de la concentration initiale en rhodamine B (-16.7231) et de l'interaction $C_0 \times t_c$ (-1.81285).

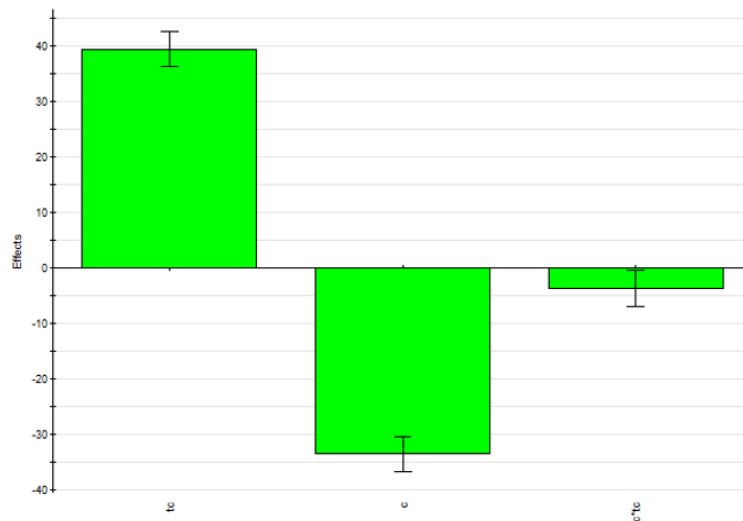


Figure IV.3 : Etude graphique des effets des facteurs et des interactions

Le coefficient de détermination est estimé à 0.999. La représentation graphique des rendements expérimentaux en fonction des rendements calculés, donnée par la figure IV.4, montre que l'ajustement est très satisfaisant.

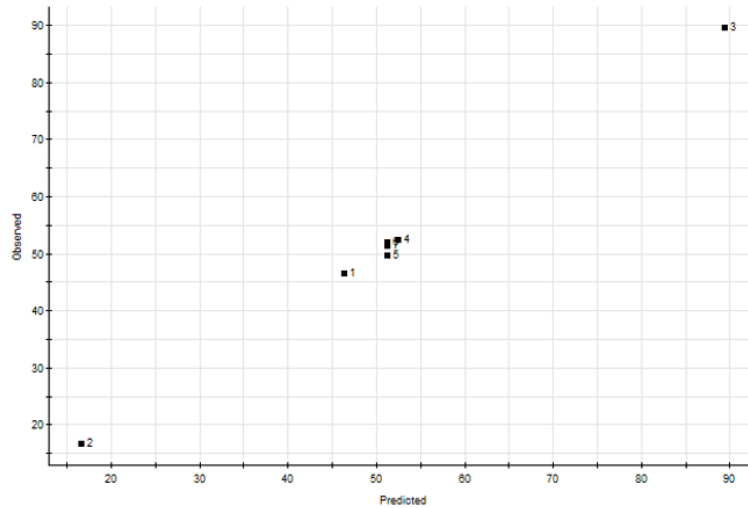


Figure IV.4 : Plan 2^2 - Valeurs observées en fonction des valeurs prédites

Les résultats du plan expérimental étudié pour la dégradation du rhodamine B par ZnO ont permis d'obtenir les surfaces de réponse et les contours illustrés par la figure IV.5. L'exploitation des graphes permet de visualiser et de déterminer les conditions optimales de la dégradation dans le domaine d'étude défini. En fixant le niveau d'une variable indépendante au centre du domaine expérimental, il est possible de suivre l'évolution des deux autres variables et leur influence sur le rendement de dégradation. Cette figure illustre l'effet de la concentration initiale du colorant rhodamine B et le temps de contact sur le rendement de photodégradation. La figure montre clairement que les meilleurs rendements sont obtenus pour des valeurs élevées du temps de contact et de faibles valeurs de concentration. On constate que plus le temps de contact est élevé, meilleur est le rendement de photodégradation obtenu. A l'inverse du temps de contact, plus la concentration initiale en colorant est grande moins le rendement est important.

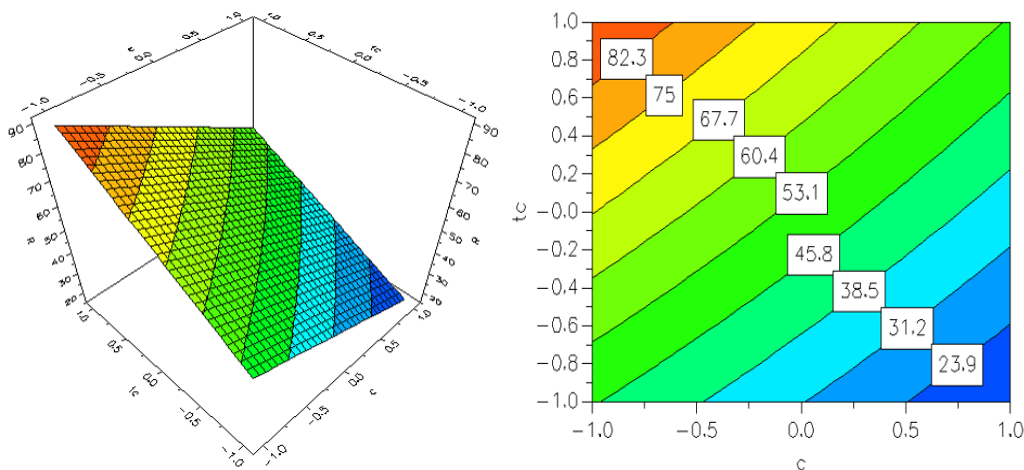


Figure IV.5 : Contour et surfaces de réponse de la photodégradation du Rh-B par ZnO

IV.3 Etude cinétique

IV.3.1 Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation

L'évolution du spectre d'absorption UV-Visible de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence du catalyseur ZnO est représentée sur la figure IV.6. On remarque que l'intensité du pic à 554 nm caractérisant le colorant rhodamine B diminue avec le temps d'irradiation.

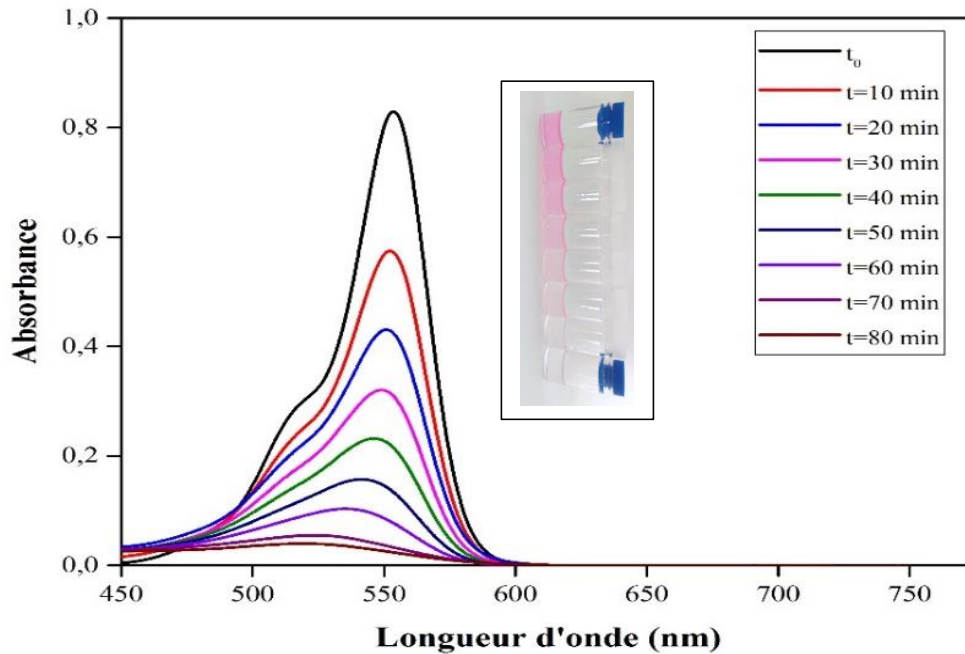


Figure IV.6 : Evolution du spectre d'absorption U.V –Visible du Rh-B en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO (pH = 4, m = 0.075g, C₀ = 5 mg/L, h = 20 cm)

La figure IV.7 montre les résultats de la photolyse et de la photocatalyse. Elle montre que la décoloration par photolyse sous rayonnement UV est faible, avec seulement 21% d'élimination après 80 min. Cependant, dans la réaction photocatalytique, la rhodamine B a été presque entièrement éliminée, la décoloration est d'environ de 96 %.

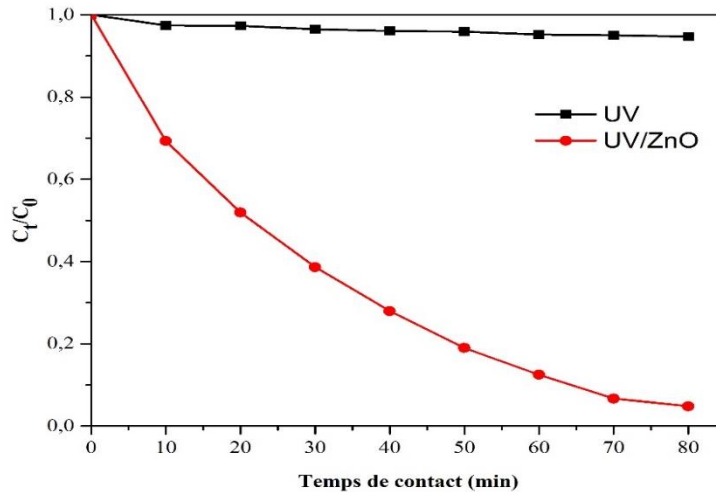


Figure IV.7 : Dégradation de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation en absence et en présence du ZnO (pH = 4, m = 0.075g, C₀ = 5 mg/L, h = 20 cm)

IV.3.2 Aspect cinétique de la photodégradation

La cinétique de dégradation du colorant rhodamine B en présence de ZnO a été analysée en utilisant les lois cinétiques du premier et du second ordre. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se traduit par la valeur du coefficient de détermination R². La valeur de R² la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique de photodégradation de la rhodamine B.

1°/ Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Ce modèle assume que la vitesse est proportionnelle à la concentration résiduelle du polluant dans la solution. Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$V = -\frac{d[c]}{[dt]} = k_1 \times [c]^1 \quad \text{IV. 3}$$

où V est la vitesse de dégradation catalytique (mg L⁻¹min⁻¹), k₁ est la constante apparente de dégradation (min⁻¹), [c] est la concentration de la rhodamine B (mg L⁻¹) et t est le temps de réaction (min).

Après intégration de l'équation (IV.3) et application des conditions aux limites, on obtient la forme linéaire suivante :

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1 \times t \quad \text{IV. 4}$$

2°/ Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second-ordre suppose que la vitesse de disparition d'un soluté présent dans une phase liquide est proportionnelle au carré de sa concentration dans cette même phase. La vitesse de la réaction est représentée par l'équation suivante :

$$V = \frac{d[c]}{[dt]} = k_2 \times [c]^2 \quad \text{IV.5}$$

où V est la vitesse de dégradation catalytique ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$), k_2 est la constante apparente de dégradation ($\text{L mg}^{-1}\text{mn}^{-1}$), [c] est la concentration du rhodamine B (mg L^{-1}) et t est le temps de réaction (min).

La forme linéaire de l'équation IV.4 est donnée par :

$$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + k_2 \times t \quad \text{IV.6}$$

La représentation graphique des formes linéaires des modèles cinétiques du premier et du second ordre est donnée respectivement par les figures IV.8 (a) et IV.8 (b).

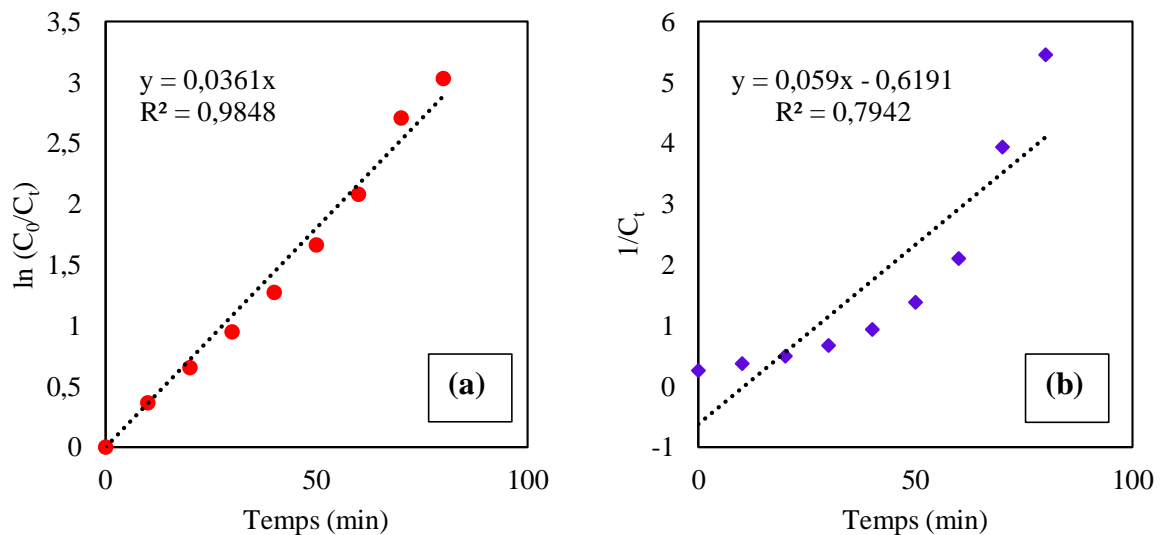


Figure IV.8 : Tracés des formes linéaires des modèles cinétiques :

(a) pseudo premier ordre. (b) pseudo second ordre

Le tableau IV.7 regroupe les coefficients de détermination et les constantes cinétiques de photodégradation de la rhodamine B par ZnO. D'après ce tableau, on remarque que le coefficient de détermination R^2 donné par le modèle du premier ordre (0.9848) est plus élevé que celui du second ordre (0.7942). On peut déduire que la cinétique de photodégradation de rhodamine B peut être exprimée par la loi cinétique du premier ordre. Ce résultat est en accord avec des travaux effectués sur la photodégradation du rhodamine B par différents catalyseurs [Naciri et al., 2018 ; Adegoke et al., 2019 ; Nandi et al., 2019].

Tableau IV.7 : Paramètres cinétiques pour la dégradation de Rh-B par ZnO

<i>Cinétique du</i>			
<i>pseudo premier ordre</i>		<i>pseudo second ordre</i>	
k_1 (mn ⁻¹)	R ²	k_2 (g/mg.mn)	R ²
0.0361	0.9848	0.059	0.7942

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photocatalytique de la rhodamine B, colorant textile, en utilisant comme semi-conducteur l'oxyde de zinc synthétisé par la méthode micro-ondes

Au cours de cette étude, plusieurs résultats intéressants ont pu être mis en évidence :

- La poudre obtenue a été caractérisée par différentes techniques telles que l'IR, l'UV-Visible, le MEB et la BET.
- Le criblage des 5 facteurs utilisés par les plans de Plackett et Burman a montré que la concentration initiale en colorant et le temps de contact sont les facteurs qui présentent une influence significative sur le processus de photodégradation.
- La hauteur de la lampe, le pH du milieu et la masse du catalyseur n'ont pas d'effet sur le rendement de la photodégradation du colorant.
- L'application d'un plan factoriel complet 2^2 a montré que l'interaction $C_0 \times t_c$ a un effet faible par rapport aux effets du temps de contact et de la concentration initiale.
- Le rendement de la dégradation, basé sur les variables codées des facteurs (x_1 pour la concentration initiale en colorant et x_2 pour le temps de contact), est exprimé par l'équation suivante :
$$R = 51.2096 - 16.7831x_1 + 19.7315 x_2 - 1.81285 x_1x_2$$
- La photolyse directe du polluant s'est révélée faible. L'association du ZnO au rayonnement UV a donné une dégradation plus importante.
- La cinétique de photodégradation de la rhodamine B par ZnO est bien décrite par le modèle du pseudo-premier ordre.

L'ensemble de ces résultats a montré que la photocatalyse hétérogène est une technique efficace et intéressante pour la dégradation de la rhodamine B.

- Abel, A. (2012). The history of dyes and pigments: From natural dyes to high performance pigments. In *Colour design* (pp. 557-587). Woodhead Publishing.
- Adegoke, K. A., Iqbal, M., Louis, H., & Bello, O. S. (2019). Synthesis, characterization and application of CdS/ZnO nanorod heterostructure for the photodegradation of Rhodamine B dye. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(2), 329-336.
- Agustina, T. E., Ang, H. M., & Vareek, V. K. (2005). A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6(4), 264-273.
- Akerdi, A. G., & Bahrami, S. H. (2019). Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103283.
- Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 520-529.
- Allé, P. H., Fanou, G. D., Robert, D., Adouby, K., & Drogui, P. (2020). Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye with TiO₂ immobilized on SiC foam using full factorial design. *Applied Water Science*, 10(9), 1-9.
- Arshad, M., Qayyum, A., Abbas, G., Haider, R., Iqbal, M., & Nazir, A. (2018). Influence of different solvents on portrayal and photocatalytic activity of tin-doped zinc oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 272-278.
- Baeissa, E. S. (2014). Novel Pd/CaSn (OH)₆ nanocomposite prepared by modified sonochemical method for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of alloys and compounds*, 590, 303-308.
- Baruah, S., Mahmood, M. A., Myint, M. T. Z., Bora, T., & Dutta, J. (2010). Enhanced visible light photocatalysis through fast crystallization of zinc oxide nanorods. *Beilstein journal of nanotechnology*, 1(1), 14-20.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Daneshvar, N., & Rabbani, M. (2007). Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates. *Chemical Engineering Journal*, 127(1-3), 167-176.
- Bethi, B., Manasa, V., Srinija, K., & Sonawane, S. H. (2018). Intensification of Rhodamine-B dye removal using hydrodynamic cavitation coupled with hydrogel adsorption. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 134, 51-57.
- Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. C. M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 77(1), 102-116.
- Bowes, A., Collins, S., Elliott, S., Harris, L. T., Hazlett, L., Methe, E., Razak, M. & Subagiyo, P. Y. (1991). Important early synthetic dyes: chemistry, constitution, date, properties.
- Carneiro, J. O., Samantilleke, A. P., Parpot, P., Fernandes, F., Pastor, M., Correia, A., ... & Teixeira, V. (2016). Visible light induced enhanced photocatalytic degradation of industrial effluents (Rhodamine B) in aqueous media using TiO₂ nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2016.

- Chauhan, D. S., Gopal, C. S. A., Kumar, D., Mahato, N., Quraishi, M. A., & Cho, M. H. (2018). Microwave induced facile synthesis and characterization of ZnO nanoparticles as efficient antibacterial agents. *Materials Discovery*, 11, 19-25.
- Chen, C. Y., Kuo, J. T., Yang, H. A., & Chung, Y. C. (2013). A coupled biological and photocatalysis pretreatment system for the removal of crystal violet from wastewater. *Chemosphere*, 92(6), 695-701.
- Chen, C. Y., Yen, S. H., & Chung, Y. C. (2014). Combination of photoreactor and packed bed bioreactor for the removal of ethyl violet from wastewater. *Chemosphere*, 117, 494-501.
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., ... & Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725.
- Da Rosa, A. L. D., Carissimi, E., Dotto, G. L., Sander, H., & Feris, L. A. (2018). Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1302-1310.
- Dhanavel, S., Nivethaa, E. A. K., Dhanapal, K., Gupta, V. K., Narayanan, V., & Stephen, A. (2016). α -MoO₃/polyaniline composite for effective scavenging of Rhodamine B, Congo red and textile dye effluent. *RSC advances*, 6(34), 28871-28886.
- Dixit, A., Mungray, A. K., & Chakraborty, M. (2010, November). Photochemical oxidation of phenol and chlorophenol by UV/H₂O₂/TiO₂ process: a kinetic study. In 2010 2nd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering (pp. 153-157). IEEE.
- Esparza, P., Borges, M. E., Díaz, L., Alvarez-Galván, M. C., & Fierro, J. L. G. (2010). Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titania supported on volcanic ashes. *Applied Catalysis A: General*, 388(1-2), 7-14.
- Fan, Q. (Ed.). (2005). *Chemical testing of textiles*. Elsevier.
- Faramarzpour, M., Vossoughi, M., & Borghei, M. (2009). Photocatalytic degradation of furfural by titania nanoparticles in a floating-bed photoreactor. *Chemical Engineering Journal*, 146(1), 79-85.
- Feng, X., Chen, Y., Fang, Y., Wang, X., Wang, Z., Tao, T., & Zuo, Y. (2014). Photodegradation of parabens by Fe (III)-citrate complexes at circumneutral pH: matrix effect and reaction mechanism. *Science of the total environment*, 472, 130-136.
- Fisher, R. A. (1936). Design of experiments. *Br Med J*, 1(3923), 554-554.
- Fisher, R. A. (1992). Statistical methods for research workers. In *Breakthroughs in statistics* (pp. 66-70). Springer, New York, NY.
- Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*, 93(1), 341-357.
- Franco, A., Neves, M. C., Carrott, M. R., Mendonça, M. H., Pereira, M. I., & Monteiro, O. C. (2009). Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO₂/ZnS nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 545-550.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38

- Garg, V. K., Kumar, R., & Gupta, R. (2004). Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. *Dyes and Pigments*, 62(1), 1-10.
- Gratzel, M. (1989). *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer* CRC. Boca Raton.
- Guo, J., Dong, C., Zhang, J., & Lan, Y. (2015). Biogenic synthetic schwertmannite photocatalytic degradation of acid orange 7 (AO7) assisted by citric acid. *Separation and Purification Technology*, 143, 27-31.
- Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016). Dyes and pigments: their structure and properties. In *Dyes and Pigments* (pp. 13-29). Springer, Cham.
- Habib, M. A., Ismail, I. M. I., Mahmood, A. J., & Ullah, M. R. (2012). Photocatalytic decolorization of brilliant golden yellow in TiO₂ and ZnO suspensions. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(4), 423-429.
- Hao, X. G., Li, H. H., Zhang, Z. L., Fan, C. M., Liu, S. B., & Sun, Y. P. (2009). Modeling and experimentation of a novel labyrinth bubble photoreactor for degradation of organic pollutant. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(12), 1604-1611.
- Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- Herrmann, J. M. (2010). Environmental photocatalysis: perspectives for China. *Science China Chemistry*, 53(9), 1831-1843.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), 145-157.
- Hu, L., Dong, S., Li, Y., Pi, Y., Wang, J., Wang, Y., & Sun, J. (2014). Controlled fabrication of monoclinic BiVO₄ rod-like structures for natural-sunlight-driven photocatalytic dye degradation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2462-2468.
- Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J., & Wu, J. (2008). Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. *Dyes and pigments*, 77(2), 327-334.
- Hupka, J., Zaleska, A., Janczarek, M., Kowalska, E., Górska, P., & Aranowski, R. (2006). UV/VIS light-enhanced photocatalysis for water treatment and protection. In *Soil and water pollution monitoring, protection and remediation* (pp. 351-367). Springer, Dordrecht.
- Izyumskaya, N., Avrutin, V., Özgür, Ü., Alivov, Y. I., & Morkoc, H. (2007). Preparation and properties of ZnO and devices. *physica status solidi (b)*, 244(5), 1439-1450.
- Jadhav, J. P., & Phugare, S. S. (2012). Textile dyes: general information and environmental aspects. *Non-conventional textile wastewater treatment*. Nova Science, New York, 1-345.
- Jadhav, S. A., Somvanshi, S. B., Khedkar, M. V., Patade, S. R., & Jadhav, K. M. (2020). Magneto-structural and photocatalytic behavior of mixed Ni–Zn nano-spinel ferrites: visible light-enabled active photodegradation of rhodamine B. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 11352-11365.

- Kadam, A. N., Kim, T. G., Shin, D. S., Garadkar, K. M., & Park, J. (2017). Morphological evolution of Cu doped ZnO for enhancement of photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 710, 102-113.
- Karimi, L., Zohoori, S., & Yazdanshenas, M. E. (2014). Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 581-588.
- Khan, F. I., Husain, T., & Hejazi, R. (2004). An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of environmental management*, 71(2), 95-122.
- Khan, S. H., & Pathak, B. (2020). Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13, 100290.
- Khasawneh, O. F. S., & Palaniandy, P. (2020). Removal of organic pollutants from water by Fe₂O₃/TiO₂ based photocatalytic degradation: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 101230.
- Kwon, D., & Kim, J. (2020). Silver-doped ZnO for photocatalytic degradation of methylene blue. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37(7), 1226-1232.
- Li, D., Zhu, Q., Han, C., Yang, Y., Jiang, W., & Zhang, Z. (2015). Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO₂-coated silica gel beads. *Journal of hazardous materials*, 285, 398-408.
- Lin, Y., Ferronato, C., Deng, N., Wu, F., & Chovelon, J. M. (2009). Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO₂: multivariable experimental design and mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(1-2), 32-41.
- Lops, C., Ancona, A., Di Cesare, K., Dumontel, B., Garino, N., Canavese, G., ... & Cauda, V. (2019). Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro-and nano-particles of ZnO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 629-640.
- Man, M. T., Kim, J. H., Jeong, M. S., Do, A. T. T., & Lee, H. S. (2017). Oriented ZnO nanostructures and their application in photocatalysis. *Journal of luminescence*, 185, 17-22.
- Maruthamani, D., Divakar, D., & Kumaravel, M. (2015). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by reduced graphene oxide in mineralization of Rhodamine B dye. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 33-43.
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.
- Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and pigments*, 68(2-3), 133-142.
- Naciri, Y., Ahsaine, H. A., Chennah, A., Amedlous, A., Taoufyq, A., Bakiz, B., ... & Benlhachemi, A. (2018). Facile synthesis, characterization and photocatalytic performance of Zn₃(PO₄)₂ platelets toward photodegradation of Rhodamine B dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1840-1847.
- Nandi, P., & Das, D. (2019). Photocatalytic degradation of Rhodamine-B dye by stable ZnO nanostructures with different calcination temperature induced defects. *Applied Surface Science*, 465, 546-556.

- Nguyen, A. T., & Juang, R. S. (2015). Photocatalytic degradation of p-chlorophenol by hybrid H₂O₂ and TiO₂ in aqueous suspensions under UV irradiation. *Journal of environmental management*, 147, 271-277.
- Ollis, D. F., Pelizzetti, E., & Serpone, N. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental science & technology*, 25(9), 1522-1529.
- Padmesh T.V.N., Vijayaraghavan K., Sekaran G., Velan M., 2006. Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macroalga *Azolla filiculoides*: Batch and column studies. *Dyes Pigments*, 71, 77-82.
- Peng, N., Hu, D., Zeng, J., Li, Y., Liang, L., & Chang, C. (2016). Superabsorbent cellulose–clay nanocomposite hydrogels for highly efficient removal of dye in water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(12), 7217-7224.
- Pepling M, Howard PH, Durkin PR (1997) use and assessment of marker dyes used with herbicides, Animal and Plant Health Inspection Service (APHIS).
- Purnawan, C., & Rachmawati, C. (2021, May). Photodegradation of Rhodamine B using Composite AndisoI/TiO₂. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1912, No. 1, p. 012039). IOP Publishing.
- Rangel, E. M., de Melo, C. C. N., & Machado, F. M. (2019). Ceramic foam decorated with ZnO for photodegradation of Rhodamine B dye. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 58(3), 134-140.
- Rasoulifard, M., Fazli, M., & Eskandarian, M. (2014). Kinetic study for photocatalytic degradation of Direct Red 23 in UV–LED/nano-TiO₂/S₂O₈²⁻ process: dependence of degradation kinetic on operational parameters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3695-3702.
- Saigl, Z. M. (2021). Various Adsorbents for Removal of Rhodamine B Dye: A Review. *Indonesian Journal of Chemistry*, 21(4), 1039-1056.
- Saikia, L., Bhuyan, D., Saikia, M., Malakar, B., Dutta, D. K., & Sengupta, P. (2015). Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of malachite green dye under solar light. *Applied Catalysis A: General*, 490, 42-49.
- Saquist, M., & Muneer, M. (2002). Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*, 53(3), 237-249.
- Shakoor, S., & Nasar, A. (2016). Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 154-163.
- Shamsipur, M., Hemmateenejad, B., Jahani, N. J., & Majd, K. M. (2015). Liquid chromatographic–mass spectrometric monitoring of photodegradation of diphenylamine using experimental design methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 299, 210-217.
- Tang, C., & Chen, V. (2004). The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Water Research*, 38(11), 2775-2781.
- Tang, W. Z., & An, H. (1995). UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere*, 31(9), 4157-4170.
- Tao, P., Xu, Y., Song, C., Yin, Y., Yang, Z., Wen, S., ... & Shao, M. (2017). A novel strategy for the removal of rhodamine B (RhB) dye from wastewater by coal-based carbon

- membranes coupled with the electric field. *Separation and Purification Technology*, 179, 175-183.
- Terzian, R., & Serpone, N. (1995). Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO₂ in oxygenated aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 89(2), 163-175.
- Tripathy, N., Ahmad, R., Kuk, H., Lee, D. H., Hahn, Y. B., & Khang, G. (2016). Rapid methyl orange degradation using porous ZnO spheres photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 161, 312-317.
- Turchi, C. S., & Ollis, D. F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of catalysis*, 122(1), 178-192.
- Varadavenkatesan, T., Lyubchik, E., Pai, S., Pugazhendhi, A., Vinayagam, R., & Selvaraj, R. (2019). Photocatalytic degradation of Rhodamine B by zinc oxide nanoparticles synthesized using the leaf extract of *Cyanometra ramiflora*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 199, 111621.
- Wahab, R., Ansari, S. G., Kim, Y. S., Seo, H. K., Kim, G. S., Khang, G., & Shin, H. S. (2007). Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers. *Materials Research Bulletin*, 42(9), 1640-1648.
- Welham, A. (2000). *The theory of dyeing (and the secret of life)*.
- Wu, W., Jiang, C., & Roy, V. A. (2015). Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts. *Nanoscale*, 7(1), 38-58.
- Yeung, A. T., & Gu, Y. Y. (2011). A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. *Journal of hazardous materials*, 195, 11-29.
- Zeghioud, H., Khellaf, N., Djelal, H., Amrane, A., & Bouhelassa, M. (2016). Photocatalytic reactors dedicated to the degradation of hazardous organic pollutants: kinetics, mechanistic aspects, and design—a review. *Chemical Engineering Communications*, 203(11), 1415-1431.
- Zhang, X., Yao, J., Li, D., Chen, X., Wang, H., Yeo, L. Y., & Friend, J. R. (2014). Self-assembled highly crystalline TiO₂ mesostructures for sunlight-driven, pH-responsive photodegradation of dyes. *Materials Research Bulletin*, 55, 13-18.
- Zhou, J., Huang, Y., Xu, J., Chen, L., Yin, Q., Mao, Y., ... & Wang, S. (2019, July). Rhodamine B Purity Certified Reference Material. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 300, No. 2, p. 022014). IOP Publishing.

Résumé

Dans ce travail, la poudre de ZnO synthétisée par la méthode micro-ondes a été utilisée pour la photodégradation de la rhodamine B. Ce matériau a été caractérisé par différentes techniques telles que l'IR, l'UV-Visible, le MEB et la BET. Un plan d'expériences de Plackett-Burman a été utilisé pour évaluer les effets de la concentration initiale en colorant, du temps de contact, de la hauteur de la lampe, de la dose du matériau et du pH initial de la solution sur le rendement de la photodégradation. Les résultats obtenus ont montré que le temps de contact et la concentration initiale du colorant, sont les facteurs qui ont une influence sur le rendement de la photodégradation. L'application d'un plan factoriel complet a montré que l'effet du temps de contact sur le rendement de la photogradation est le plus élevé, il est suivi de l'effet de la concentration initiale en colorant. L'effet de l'interaction concentration initiale-temps de contact sur le processus n'est pas significatif. La cinétique de la photodégradation de la rhodamine B est bien décrite par le modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

Mots clés : ZnO, rhodamine B, photodégradation, Plackett et Burman, plans factoriels.

Abstract

Zinc oxide (ZnO) powder was synthesized by Microwave irradiation method. The prepared material was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, UV–Vis spectroscopy, scanning electron microscopy and BET analysis. Plackett-Burman design was used to evaluate the effects of initial dye concentration, contact time, lamp height, material dose and initial pH of the solution on the degradation efficiency. The obtained results showed that contact time and initial dye concentration are the factors that influence the photodegradation yield. The application of a full factorial design showed that the effect of contact time on photodegradation yield is the highest, it is followed by the effect of initial dye concentration. The effect of initial concentration-contact time interaction on the process is not significant. First-order kinetic model successfully fitted the experimental data.

Keywords: Zno, rhodamine B, photodegradation, Plackett and Burman, factorial design.