



Mémoire de Master

Présenté par :

- BENIZEM Zouina
- BARA Loubna

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyses chimiques

Utilisation du procédé Fenton et de la photocatalyse
pour la dégradation de la rhodamine B

Soutenu le : 28 juin 2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Bezzi Nacer	Chimie	Président
Hamoudi Souaad	Chimie	Examinateur
Barka-Bouaifel Fatiha	Chimie	Encadreur

2015-2016

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier Mr. Nacer Bezzi d'avoir accepté d'être le président de jury ainsi que M^{elle} Souaad Hamoudi de nous avoir aidée dans la réalisation de ce travail et d'être un membre de jury.

Un grand merci à M^{me} Barka pour nous avoir accompagnées durant toute la période de la réalisation de ce travail ainsi qu'à tous ses valeureux conseils, à tous les efforts qu'elle a fait pour nous aider, à son soutien moral. Nous vous disons « merci ».

Nous remercions également l'ensemble des techniciens du laboratoire de chimie, pour leur aide et leur disponibilité et leur gentillesse.

Et sans oublier de remercier toute personne qui a contribué à la réalisation de ce mémoire en particulier Lylia et Abdelhak.

Zouina et Loubna

Dédicaces

Dieu merci pour tout le bien et les privilèges que tu m'as procurés toute ma vie qui m'ont permis d'atteindre ce savoir-faire.

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents, vous trouverez à travers ce travail, l'expression de toute mon affection, ma gratitude et ma reconnaissance. Que Le Tout Puissant vous accorde longue vie et santé.

A mes frères et sœurs (toute la famille) et à tous mes amis (es)

A khali Adel pour sa disponibilité et sa patience, qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et de mon profond respect.

A mon binôme Loubna ainsi que toute personne qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Zouina Benizem

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

A la mémoire de mon très cher père et mon très cher frère je prie Dieu de les accueillir dans son vaste paradis.

A ma très chère mère qui s'est tant sacrifiée pour les besoins de mes études.

A mon mari Halim pour son soutien moral et à toute sa famille.

A mon frère Sofiane et sa femme Chahra et ma nièce Alaa.

A ma sœur Souhila et son mari ainsi qu'à mon neveu Sami et ma nièce Soulaïf.

A ma sœur Lamia et son mari.

Pour mon grand -père et ma grand-mère et mes oncles et mes tantes.

A mon binôme Zouina et à mes amies.

BARA Loubna

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	- 1 -
PARTIE THEORIQUE.....	1
1. Généralités sur les procédés d'oxydation avancée.....	3
1.1. Définition et principe de base des POAs:	3
1.1.1. Principaux procédés d'oxydation avancée :	3
1.1.2. Réactivité des radicaux hydroxyles :	4
1.2. Procédés basés sur la photolyse :	5
1.2.1. Irradiation UV :	5
1.2.2. UV/H ₂ O ₂ :	6
1.3. Procédés basés sur l'ozonation :	6
1.4. Procédés basés sur le réactif de Fenton :	6
1.4.1. Réactif de Fenton Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ :	6
1.4.2. Influence des paramètres opératoires sur l'oxydation Fenton :	7
1.4.2.1. pH de la solution :	7
1.4.2.2. Concentration de fer :	8
1.4.2.3. Concentration d'oxydant :	8
1.4.2.4. Réaction de Fenton en présence de composés organiques :	8
1.4.3. Les avantages et les inconvénients des procédés Fenton :	10
1.5. Procédé photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) :	11
1.6. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs :	11
1.6.1. Principe et mécanisme de la photocatalyse :	12
1.6.2. Cinétique de la dégradation photocatalytique	13
1.6.3. Limites de l'activité photocatalytique de TiO ₂ et de ZnO	14
2. Méthodes d'analyse utilisées pour suivre l'évolution de la concentration du polluant en fonction du temps de réaction :	15
2.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC):	15
2.2. Spectrophotométrie UV-Visible :	15
PARTIE EXPERIMENTALE	16
1. Introduction:	16

1.1. La rhodamine B et ses propriétés :	16
2. Méthodes d'oxydation avancée	17
2.1. Procédé Fenton :	17
2.1.1. Démarche expérimentale :	18
2.1.2. Effet du pH :	18
2.1.3. Effet de la lumière :	22
2.1.4. Effet du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$:	24
2.1.5. Effet de la nature du catalyseur sur la réaction de dégradation de la rhodamine B :	27
2.2. Photocatalyse :	29
2.2.1. Activité photo-catalytiques du ZnO :	29
2.2.2. Photo-dégradation de la Rhodamine B (RhB) :	30
2.2.3. Dégradation de la Rhodamine B (RhB) sous irradiation visible :	30
2.2.4. Dégradation de la Rhodamine B (RhB) sous irradiation solaire :	35
2.3. Comparaison entre les résultats du procédé Fenton et ceux de la photocatalyse :	42
CONCLUSION GENERALE	44
BIBLIOGRAPHIE	47

Abréviation :

Symbole	signification
<i>Abs</i>	Absorbance
<i>BC</i>	Bande de conduction
<i>BV</i>	Bande de valence
<i>DO</i>	Densité optique
E_{act}	Energie d'activation
h_{BV}^+	Trous dans la bande de valence
<i>HPLC</i>	Chromatographie liquide à haute performance
<i>pH</i>	Potentiel Hydrogène
<i>POAs</i>	Procédés d'oxydation avancée
<i>RhB</i>	Rhodamine B
<i>SC</i>	Semi-conducteur
<i>UV</i>	Ultra-violet
<i>Vis</i>	Visible
λ	Longueur d'onde

Unités

cm	centimètre
g	gramme
L	litre
mL	millilitre
μ L	microlitre
min	minutes
mM	milli mole
nm	nanomètre
s	seconde
M	Molaire

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titres	Pages
Tableau 1:	Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles	4
Tableau 2:	Principales réactions se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton et mettant en jeu un substrat organique R ou RH	10
Tableau 3:	Propriétés de la rhodamine B	17
Tableau 4:	Variation de l'absorbance et du pourcentage de RhB restant en fonction du temps de réaction pour $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ et $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$ à différents pH	19
Tableau 5:	Variation de la constante de vitesse en fonction du pH ($[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ et $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$)	21
Tableau 6 :	Variation de l'absorbance et du pourcentage de RhB (exposée à la lumière) restant en fonction du temps de réaction pour $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ et $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$ à pH=3	23
Tableau 7 :	les différents rapports de concentrations utilisés	25
Tableau 8 :	Variation de l'absorbance, du pourcentage de RhB restant et de 1/A en fonction du temps de réaction pour des rapports $[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0 = 2, 5$ et 10	25
Tableau 9 :	Constantes de vitesse pour $[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0 = 2, 5$ et 10.....	27
Tableau 10 :	Variation de l'absorbance et du pourcentage de RhB restant en fonction du temps pour $[H_2O_2]_0/[M^{2+}]_0 = 2$ et $[M^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$ avec différents catalyseurs	27
Tableau 11:	les constantes de vitesse pour les différents catalyseurs.....	29
Tableau 12:	Absorbance de la RhB en absence et en présence de ZnO pour les différentes morphologies et différentes masses	32
Tableau 13:	Valeurs numériques du rapport $[A/A_0]$ pour chacune des solutions en fonction du temps d'irradiation de lumière visible.	33
Tableau 14:	Valeurs numériques des constantes cinétiques sous irradiation de la lumière visible..	35
Tableau 15:	Absorbance de la RhB en absence et en présence de ZnO avec différents morphologies et tailles et différentes masses en fonction de temps d'irradiation solaire.....	38
Tableau 16:	Les valeurs numériques du rapport $[A/A_0]$ pour chacune des solutions sous irradiation solaire.	39
Tableau 17:	Valeurs numériques des constantes cinétiques sous irradiation solaire.....	41
Tableau 18:	valeurs numériques des constantes cinétiques sous irradiation visible et solaire.....	41
Tableau 19:	Constantes de vitesse dans les meilleures conditions expérimentales pour les deux POAs étudiés.....	42

LISTE DES FIGURES

Figures	Titres	Pages
Figure 1:	caractéristique du radical hydroxyle	5
Figure 2 :	Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse	13
Figure 3 :	Structure de la rhodamine B	16
Figure 4 :	Evolution des spectres UV-vis de la solution de RhB de $C_0 = 10 - 6 M$ en fonction du temps de réaction pour $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ et $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$ à pH=3	19
Figure 5 :	Variation du pourcentage de RhB restant (A/A_0) en fonction du temps de réaction pour différentes valeurs de pH	20
Figure 6 :	Variation de $1/A$ de RhB en fonction du temps de réaction pour différentes valeurs de pH	21
Figure 7:	Evolution des spectres UV-vis de la solution de RhB de $C_0 = 10 - 6 M$ exposée à la lumière en fonction du temps de réaction pour $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ et $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$ à pH=3	22
Figure 8:	Variation de A/A_0 en fonction du temps pour RhB seul et avec le réactif Fenton en présence de lumière.....	23
Figure 9:	Variation de $\ln A_0/A$ en fonction du temps pour RhB seul et Avec le réactif Fenton en présence de lumière.....	24
Figure 10:	Variation du pourcentage de RhB restant en fonction du temps de réaction pour des rapports $[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0 = 2, 5$ et 10	26
Figure 11:	Variation de $1/A$ en fonction du temps de réaction pour $[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0 = 2, 5$ et 10	26
Figure 12:	Variation du pourcentage de RhB restant en fonction du temps de réaction pour $[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0 = 2$ avec différents catalyseurs.....	28
Figure 13:	Variation de $1/A$ de RhB en fonction du temps de réaction pour $[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0 = 2$ avec différents catalyseurs.....	28
Figure 14:	Spectre UV-visible de la solution de la RhB seule pour différents temps d'irradiation visible.	31
Figure 15:	Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 1mg de ZnO en forme de feuillets (53,46 nm) pour différents temps d'irradiation visible.	31
Figure 16:	Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 2mg de ZnO en forme de feuillets (53,46 nm) pour différents temps d'irradiation visible.	31

Figure 17 : Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 1mg de ZnO en forme de nanotubes (42,88 nm) pour différents temps d'irradiation visible.	32
Figure 18: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 2mg de ZnO en forme de nanotubes (42,88 nm) pour différents temps d'irradiation visible.	32
Figure 19: Dégradation de la RhB seule et en présence de ZnO sous irradiation de lumière visible.	34
Figure 20: Variation de $\ln[A_0/A]$ de la solution de RhB seule et en présence de ZnO en fonction du temps d'irradiation de la lumière visible.....	34
Figure 21: Spectre UV-visible de la solution de la RhB seule exposée au rayonnement solaire	36
Figure 22: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 1mg de ZnO en forme de feuillets (53,46nm) exposée au rayonnement solaire.....	36
Figure 23: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 2mg de ZnO en forme de feuillets (53,46nm) exposée au rayonnement solaire.....	37
Figure 24: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 1mg de ZnO en forme de nanotubes (42,88nm) exposée au rayonnement solaire.....	37
Figure 25: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 2 mg de ZnO en forme de nanotubes (42,88nm) exposée au rayonnement solaire.....	38
Figure 26: Dégradation de la RhB seule et en présence de ZnO sous irradiation solaire.....	40
Figure 27: Variation de $\ln [A_0/A]$ de la solution de RhB seule et en présence de ZnO en fonction du temps d'irradiation solaire.	40

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction Générale

L'eau est l'élément vital pour la survie des êtres vivants. Elle occupe une bonne partie de la surface de la terre mais l'eau propre à la consommation représente une faible fraction.

La contamination des ressources en eau et sa dégradation, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Ceci est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile représentent une bonne partie de ces contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans l'environnement polluant ainsi les eaux des rivières, des nappes phréatiques, etc.... Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé.

De nombreux procédés chimiques ou physiques sont en application. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux usées a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancée (POA) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. L'oxydant le plus utilisé est le radical hydroxyle en raison de sa haute réactivité ($E^{\circ} = 2,73 \text{ V}$).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à deux types de procédés d'oxydation avancée en phase aqueuse. Le premier procédé est basé sur les réactions de Fenton et photo-Fenton qui appartiennent au domaine de la photocatalyse en milieu homogène. Les radicaux hydroxyles sont produits par la décomposition catalytique de H_2O_2 par des sels ferreux ou ferriques. Le second procédé étudié est la photocatalyse en milieu hétérogène utilisant ZnO comme photocatalyseur. Ce POA repose sur la photoexcitation d'un semi-conducteur, suivie du transfert de charges vers les molécules adsorbées en surface. Ces deux procédés utilisent des réactifs relativement peu coûteux et non toxiques, et ont un fort potentiel d'application industrielle.

Nous avons pour objectif d'éliminer les polluants dans l'eau, la dépollution des eaux à l'aide des procédés d'oxydation avancée, dans notre cas le polluant est la rhodamine B.

Notre mémoire suit un plan qui comporte une introduction générale, une partie théorique, une partie pratique et une conclusion générale.

Dans la première partie, consacrée à l'étude bibliographique sur les POAs, nous présentons quelques travaux et un aperçu sur les connaissances acquises à ce jour sur les réactions de Fenton et photo-Fenton ainsi que sur la photocatalyse hétérogène.

Introduction Générale

Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats de l'étude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la dégradation d'un polluant organique qui est la Rhodamine B (RhB) avec le procédé Fenton et la photocatalyse hétérogène.

Enfin nous terminons par une conclusion après avoir établi une comparaison entre les résultats obtenus avec chacun des deux procédés quant à la cinétique de dégradation de la Rhodamine B.

PARTIE THÉORIQUE

1. Généralités sur les procédés d'oxydation avancée

1.1. Définition et principe de base des POAs:

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme étant les procédés de traitement des eaux fonctionnant à température et pression ambiante, et qui impliquent la génération d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire. Ces procédés consistent à produire des radicaux libres hautement réactifs, et plus particulièrement le radical hydroxyle OH [1].

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) impliquent la formation « in situ » de radicaux hautement réactifs (radical hydroxyde OH), quantité suffisante pour assurer la purification de l'eau. L'oxydation des polluants les transforme de façon ultime en dioxyde de carbone, eau et minéraux, ou au moins conduit à des produits intermédiaires les plus souvent inoffensifs (acides carboxyliques). Ces nouvelles technologies, qui permettent potentiellement d'éliminer les composés organiques réfractaires ont été qualifiées de « traitement de 21^{ème} siècle » [2].

Le radical OH a un potentiel d'oxydation élevé (2,8V) et attaque la majorité des molécules organiques traditionnelles (exception faite de l'ion fluorure) et se caractérise par une faible sélectivité, d'où son intérêt en traitement des eaux [2].

1.1.1. Principaux procédés d'oxydation avancée :

Les POAs peuvent être subdivisés en quatre groupes, les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} ou H_2O_2/O_3), les procédés photo catalytique en phase homogène et/ou hétérogène (H_2O_2/UV ; O_3/UV et H_2O_2/O_3 et $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$; TiO_2/UV), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique et les procédés d'oxydation électrochimique [1].

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions chimique, photochimique, biologique ou électrochimique. Une classification des principaux procédés de production des radicaux est donnée sur le tableau:[3].

Partie Théorique

Tableau 1: principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [3].

H_2O_2/Fe^{2+}	Fenton
$H_2O_2/Fe^{2+} (Fe^{3+}) UV$	Photo-Fenton (photo catalyse homogène)
TiO_2/UV	Photo catalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
H_2O_2/UV	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et Sonochimie (ultrasons)

1.1.2. Réactivité des radicaux hydroxyles :

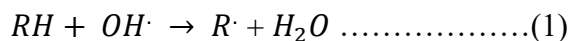
Le radical hydroxyle est une espèce très réactive, possédant un électron non apparié. Il possède un caractère électrophile. C'est un acide faible. Son pKa est égal à 11,9 dans le couple ($OH\cdot/O\cdot^-$). Il se trouve sous forme de $OH\cdot$ à pH acide et neutre. Le couple redox ($OH\cdot, H^+ / H_2O$) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de 540 L mol⁻¹ cm⁻¹ à 188 nm. Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres).

Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production. Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques.

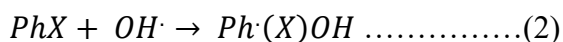
En milieu fortement alcalin (pH > 11,9), ils sont convertis en leur base conjuguée $O\cdot^-$ [4].

Les radicaux $OH\cdot$ sont des oxydants forts en solution aqueuse où ils participent à de nombreuses réactions dont trois prédominantes, à savoir : [5].

1- L'abstraction d'un atome d'hydrogène :



2- L'addition électrophile sur une liaison non saturée :



3-Transfert électronique :

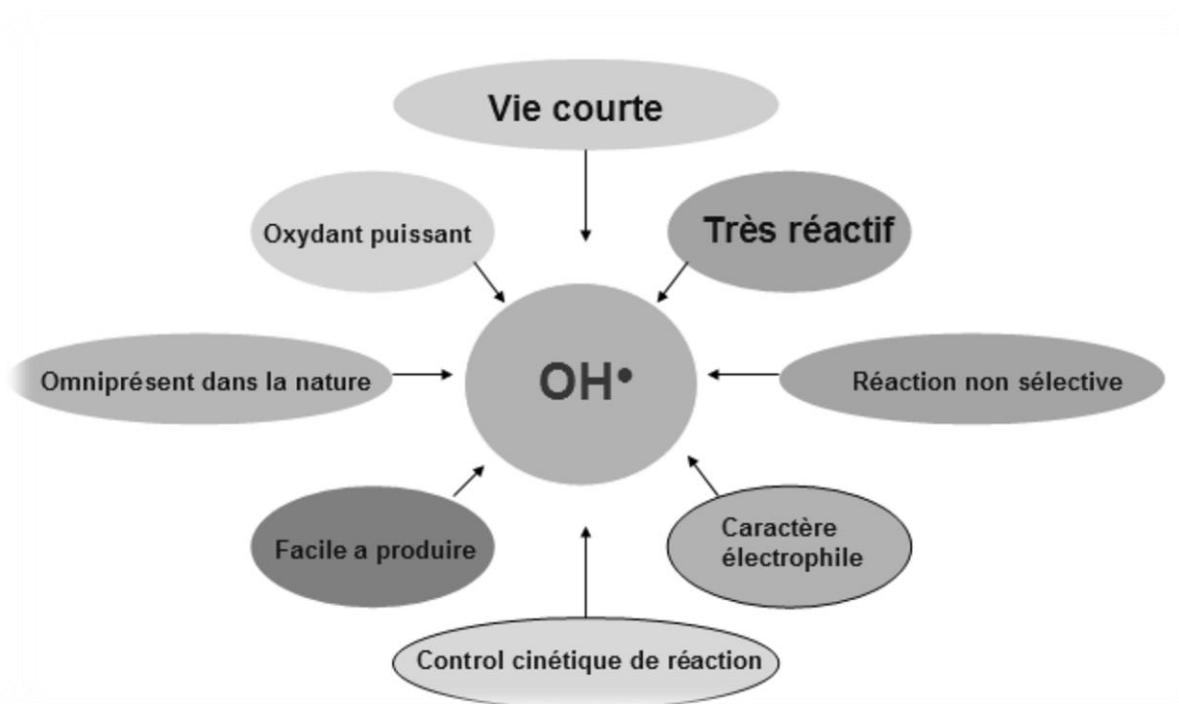
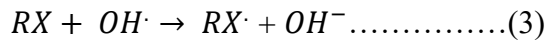


Figure 1: caractéristique du radical hydroxyle [6].

1.2. Procédés basés sur la photolyse :

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou réactif de Fenton [7].

1.2.1. Irradiation UV :

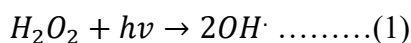
La photolyse simple ou irradiation UV consiste en irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueurs d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons [7].

1.2.2. UV/H₂O₂ :

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée).

En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène donnant à la formation de radicaux hydroxyles [7].

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O – O de la molécule de H₂O₂ et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène [1].



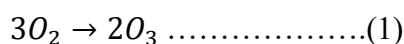
1.3. Procédés basés sur l'ozonation :

L'utilisation de l'ozone pour le traitement de l'eau potable date de 1906. Depuis, ce gaz est largement utilisé pour le traitement de l'eau potable ainsi que la détoxification des eaux usées ou encore comme traitement tertiaire de désinfection [7].

L'ozone a été découvert par C.F. Schombien c'est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire, ainsi, son temps de demi-vie dans l'air est d'environ 12h. Toutefois, sa décomposition est accélérée par l'augmentation de température ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air.

L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation.

La réaction globale de formation est la suivante : [4]



1.4. Procédés basés sur le réactif de Fenton :

1.4.1. Réactif de Fenton Fe²⁺/H₂O₂ :

La réaction de Fenton a été découverte pour la première fois par H.J.H. Fenton en 1894 quand il a remarqué qu'il est possible d'activer H₂O₂ avec un sel ferreux et d'oxyder par la suite l'acide tartrique. Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss émettent l'hypothèse que l'agent oxydant, dans la réaction de Fenton, était le radical hydroxyle (OH•)

Partie Théorique

généralisé par la décomposition catalytique de H_2O_2 en milieu acide. La réaction principale, permettant la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles et des réactions radicalaires en chaîne, est la suivante :

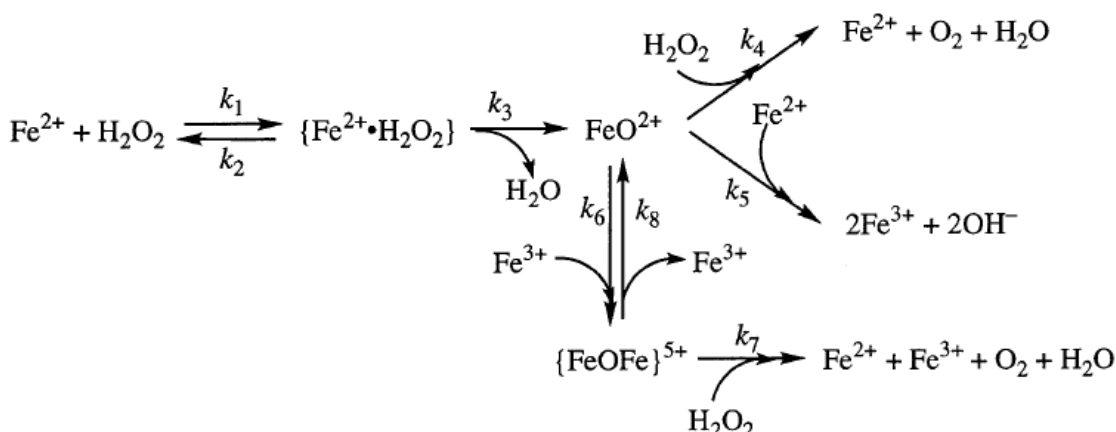
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH \cdot \dots\dots\dots(1)$$

Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux :

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 + H^+ \dots\dots\dots(2)$$

Cette seconde réaction (2) est cinétiquement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. A leur tour, les radicaux $HOO\cdot$ peuvent réagir avec Fe^{3+} pour former O_2 , et HO_2^- [8].

Les réactions qui ont lieu entre l'ion ferreux Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sont résumées sur la réaction (3) suivante [9].



1.4.2. Influence des paramètres opératoires sur l'oxydation Fenton :

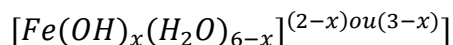
1.4.2.1. pH de la solution :

La nécessité d'acidifier le milieu est souvent mentionnée comme un des principaux inconvénients de la réaction de Fenton.

De nombreux travaux sur les procédés Fenton ont montré que le pH doit être compris entre 2 et 4 pour une dégradation optimale des polluants organique. Pour comprendre ces observations, il faut examiner les diagrammes de spéciation des espèces ferreuses et ferriques.

Partie Théorique

En solution aqueuse, le fer forme des complexes aqueux de forme :



Dont la concentration relative dépend du pH. Par ailleurs, en augmentant le pH, le fer dissous a tendance à précipiter [2].

1.4.2.2. Concentration de fer :

En conditions standards, c'est-à-dire pour une valeur de pH autour de 3 et une concentration en fer dissous inférieure ou égale à 1mM, les études démontrent que l'augmentation de la concentration en fer conduit toujours à une augmentation de vitesse de réaction. Cependant, cette augmentation n'est pas toujours proportionnelle, et la vitesse finit par se stabiliser aux concentrations élevées, les réactions de Fenton homogène se produisent entre le peroxyde d'hydrogène et Fe^{2+} ou Fe^{3+} et conduisent à la production des radicaux hydroxyles hautement réactifs qui attaquent et détruisent les molécules organiques [2].

1.4.2.3. Concentration d'oxydant :

L'influence de la concentration d'oxydant sur la cinétique a été étudiée par plusieurs auteurs et leurs conclusions peuvent se résumer par le fait qu'il existe une plage de concentration optimales pour le peroxyde d'hydrogène, une concentration trop faible conduit à la réduction de vitesse réaction, une concentration trop élevée conduit les radicaux hydroxyles à réagir préférentiellement avec H_2O_2 plutôt qu'avec le polluant [2].

1.4.2.4. Réaction de Fenton en présence de composés organiques :

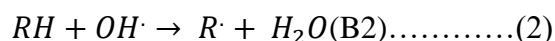
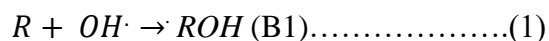
Dans les procédés Fenton, la production du radical $OH\cdot$ est l'étape la plus importante et la plus efficace pour l'oxydation de composés organiques. Néanmoins, la réactivité des ions ferreux et ferriques avec ces composés joue un rôle important. De manière générale, Fe(II) est un faible réducteur et Fe(III) un faible oxydant dans l'eau [10].

La présence d'un substrat organique (noté R ou RH si ce dernier possède un hydrogène labile) modifie les réactions prépondérantes présentées précédemment dans le système Fenton, puisque celui-ci va réagir avec les radicaux présents dans le milieu, et tout particulièrement les radicaux hydroxyles. Le **Tableau 2** résume les principales réactions mettant en jeu le substrat organique et susceptibles de se produire en solution aqueuse.

Partie Théorique

Même si le peroxyde d'hydrogène est un fort agent oxydant qui réagit rapidement avec des métaux de transition pour former un oxydant capable de dégrader des molécules organiques, sa réaction directe avec de nombreux composés organiques est très lente, c'est pourquoi elle n'apparaît pas dans le **Tableau 2**.

Les radicaux hydroxyles générés en solution par la réaction de Fenton sont extrêmement réactifs, et leur constante de vitesse de réaction avec la majorité des composés organiques est de l'ordre de $10^7 - 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Par exemple, la vitesse d'oxydation du benzène dans l'eau par $OH\cdot$ est de $4,4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Ils réagissent « non sélectivement » avec les composés organiques, soit par un mécanisme d'addition sur une double liaison carbone-carbone (réaction B1), soit par un mécanisme d'abstraction d'un atome d'hydrogène s'il y a présence d'un hydrogène labile dans le substrat initial (réaction B2), pour former respectivement les intermédiaires réactionnels radicalaires $ROH\cdot$ et $R\cdot$.



Ces réactions sont cinétiquement équivalentes. Une réaction d'addition est préférentiellement observée sur les molécules insaturées. Les radicaux organiques intermédiaires $ROH\cdot$ et $R\cdot$ peuvent ensuite être oxydés par Fe^{3+} (réactions B3 et B5), O_2 (réactions B4, B10 et B11), H_2O_2 (réaction B7), OH (Réaction B8) ou par d'autres intermédiaires [7].

Partie Théorique

Tableau 2: Principales réactions se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton et mettant en jeu un substrat organique R ou RH [7].

N°	Réactions	k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)
B1	$R + OH^{\bullet} \rightarrow \bullet ROH$	-
B2	$RH + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$	$10^7 - 10^{10}$
B3	$\bullet ROH + Fe^{3+} \rightarrow ROH + Fe^{2+}$	-
B4	$\bullet ROH + O_2 \rightarrow ROH + O_2^{\bullet -}$	-
B5	$R^{\bullet} + Fe^{3+} + OH^{-} \rightarrow Fe^{2+} + ROH$	-
B6	$R^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + RH$	-
B7	$R^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow ROH + OH^{\bullet}$	-
B8	$R^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow ROH$	-
B9	$2R^{\bullet} \rightarrow R_2$	-
B10	$\bullet R'H + O_2 \rightarrow R' + HO_2^{\bullet}$	-
B11	$\bullet R + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$	$10^8 - 10^9$
B12	$ROO^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow ROOH + Fe^{3+}$	$5 \times 10^5 - 1,1 \times 10^6$
B13	$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow RO^{\bullet} + Fe^{3+} + OH^{-}$	-
B14	$RO^{\bullet} + RH \rightarrow ROH + R^{\bullet}$	-
B15	$RO^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow ROH + Fe^{3+}$	-
B16	$ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$	-
B17	$ROO^{\bullet} + H_2O \rightarrow ROH + HO_2^{\bullet}$	-

1.4.3. Les avantages et les inconvénients des procédés Fenton :

L'utilisation de H_2O_2 et des sels de fer ont plusieurs avantages : comparé à d'autres oxydants, H_2O_2 est relativement peu coûteux et pollue pas l'environnement puisque le peroxyde d'hydrogène se décompose en eau et en oxygène. Les sels de fer ne sont également pas chers et ne constituent pas un problème pour l'environnement. Aucune toxicité n'a été observée chez l'homme et ce même à des doses élevées (5 mg/l) [11].

Néanmoins, la réaction de Fenton ne peut pas minéraliser complètement les polluants organiques.

En outre, le plus grand inconvénient de la réaction de Fenton est la production de boues du fer et des sous-produits [6].

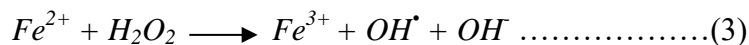
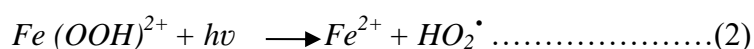
1.5. Procédé photo-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) :

Le procédé Fenton, utilise le fer comme catalyseur pour ainsi produire, par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, des radicaux hydroxyles. Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} . Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer. Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer(II).

Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



Sous l'effet des photons ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions : [7].



Parallèlement, une partie de H_2O_2 peut se photolyse pour générer également de OH^{\bullet} dans les solutions : [7].



Par rapport au réactif de Fenton, l'irradiation UV ou autre réalisée dans le procédé photo-Fenton permet d'obtenir une régénération plus rapide de Fe(II). Les ions ferreux formés par photo-réduction du Fe(III) participent ensuite à la formation de radicaux OH^{\bullet} [12].

1.6. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs :

Ce procédé est connu sous le nom de photocatalyse hétérogène et repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de

conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence.

Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite ou *gap*, bien souvent des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZrO_2 , SnO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CdS , ZnS , etc...). De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photo-générées dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O_2 , H_2O , OH^\cdot et composés organiques).

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photo-catalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle, en raison de la faible énergie nécessaire à son activation ($E_{\text{act}} = 3,2 \text{ eV}$). Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs [4].

De plus, lorsqu'ils sont élaborés sous forme de nanostructures, ZnO et TiO_2 voient leur efficacité photocatalytique accrue du fait d'une augmentation du rapport surface/volume [13].

1.6.1. Principe et mécanisme de la photocatalyse :

Un semi-conducteur se caractérise, par rapport à un conducteur métallique, par une série de niveaux énergétiques clos, en particulier une bande interdite ou « *bande gap* ». Cette dernière est de quelques eV et sépare la bande occupée de plus haute énergie dite bande de valence (BV) de la bande de conduction (BC) vide à l'état fondamental.

Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération de photoélectrons (e^-) dans la bande de conduction et de trous (h^+) dans la bande de valence du semi-conducteur (SC) après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Les charges e^-/h^+ migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de sites redox pour la destruction de polluants adsorbés [14].

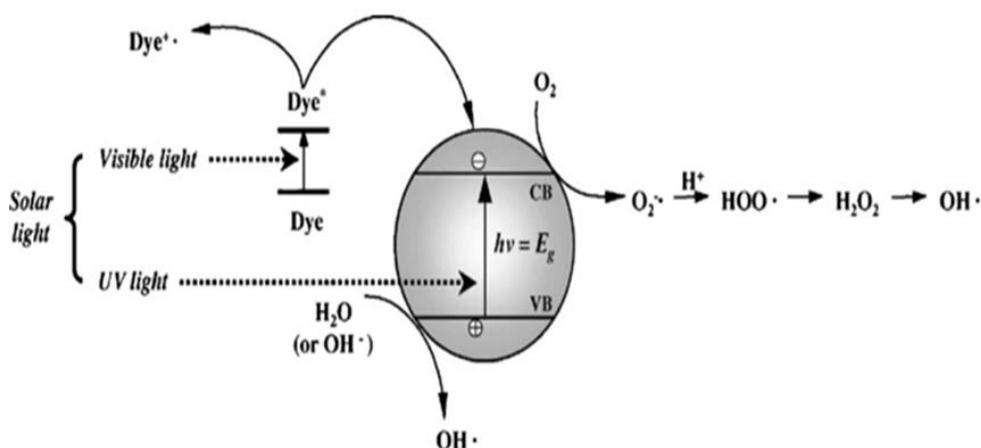
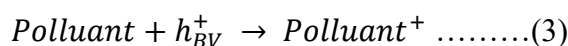
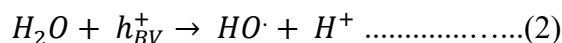


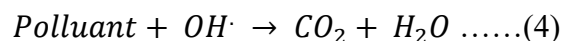
Figure 2 : Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse [15].

Les principales réactions qui ont lieu: $Semi - conducteur + hv \rightarrow h^+ + e^- \dots\dots(1)$

Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur, suivant les réactions:



Les radicaux hydroxyles formés participent également à la dégradation des polluants:



L'excitation du semi-conducteur peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation [15].

1.6.2. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est le plus souvent appliqué à la photo-catalyse hétérogène et peut être expliqué sur la base de la production d'électrons et de trous par photo-excitation de la surface du catalyseur pour former des radicaux réactifs. La constante d'adsorption et la concentration du polluant entrent en jeu [10] et [15].

Dans ce modèle, le recouvrement de la surface θ et la concentration initiale C_0 du polluant sont reliés à sa constante d'adsorption selon l'équation suivante :

$$\theta = \frac{KC_0}{1 + KC_0}$$

Partie Théorique

Dans le cas du modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'étape limitante est la réaction de dégradation du polluant sur le site actif situé à la surface du photo-catalyseur. La vitesse de cette réaction est donc donnée par l'équation suivante:

$$r = \frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{k \cdot (KC_0)}{1 + KC_0}$$

Où, k représente la constante de vitesse de la réaction sur le site actif.

Dans le cas des solutions concentrées en polluant ($C_0 > 5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$), le terme $K \cdot C_0$ est très grand devant 1, la réaction est d'ordre pseudo-zéro.

Dans le cas des solutions diluées en polluant ($C_0 < 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$), le terme $K \cdot C_0$ est négligeable devant 1. Par conséquent, la réaction est de pseudo-premier ordre.

Cette équation peut alors être simplifiée et transformée pour avoir une équation d'ordre apparent 1 :

$$C = C_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t)$$
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k(K \cdot C_0) \cdot t = k_{app} \cdot t$$

La variation de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse de premier ordre k_{app} .

Généralement, une cinétique du premier ordre est appropriée pour une gamme de concentrations qui peut aller jusqu'à quelques ppm et plusieurs études ont confirmé qu'on pouvait utiliser ce modèle cinétique [15]

1.6.3. Limites de l'activité photocatalytique de TiO_2 et de ZnO

L'activation du catalyseur n'est possible que pour des photons d'énergies supérieures au *gap* du semi-conducteur c'est-à-dire pour une longueur d'onde correspondant à l'ultra-violet pour le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc. Le photo-catalyseur ne présente donc pas une grande activité sous irradiation solaire. En outre, la recombinaison de la paire ($e^- - h^+$) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie.

De nombreuses recherches ont été effectuées pour élargir la réponse spectrale du catalyseur qui pourrait alors devenir complètement autonome sans aucun apport d'énergie pour son fonctionnement. Les principaux efforts de recherche sont axés sur le dopage du semi-conducteur par des métaux de transition, la sensibilisation de la surface ou encore des empilements de semi-conducteurs [16].

2. Méthodes d'analyse utilisées pour suivre l'évolution de la concentration du polluant en fonction du temps de réaction :

Plusieurs méthodes d'analyse peuvent être utilisées afin de suivre la cinétique de décomposition des polluants et d'élucider les mécanismes de cette réactions. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrophotométrie de masse (CG-MS), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), la spectrophotométrie UV-visible, etc... Le choix de la méthode dépend de la structure de la molécule étudiée, des moyens disponibles et de l'objectif fixé par l'étude ou d'autres facteurs.

2.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

2.2. Spectrophotométrie UV-Visible :

Cette méthode est très utilisée dans les études cinétiques avec les procédés d'oxydation avancée vue sa simplicité et que c'est une méthode qui est disponible dans la majorité des laboratoires de chimie [10] et [16].

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde.

Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique (DO_λ) appelée également absorbance (A_λ) est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire λ et de la longueur du trajet optique [10].

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \times l \times C$$

Avec :

$\frac{I}{I_0}$: transmittance de la solution (sans unité).

A_λ : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ε_λ : coefficient d'extinction molaire (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.

PARTIE

EXPÉRIMENTALE

1. Introduction:

Ces dernières décennies, les procédés d'oxydation avancés (POAs) ont attiré une attention considérable dans le domaine de la chimie et de l'environnement.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé deux méthodes parmi les POAs afin d'étudier la réaction de dégradation de la rhodamine B, un polluant présent, particulièrement, dans les rejets de l'industrie textile.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la méthode de Fenton qui utilise comme oxydant H_2O_2 et Fe^{2+} en tant que catalyseur. Nous nous sommes intéressés à l'effet de plusieurs facteurs sur la cinétique de la réaction de dégradation de la RhB. En effet, nous avons étudié l'effet du pH du milieu réactionnel, l'effet de la quantité de catalyseur et d'oxydant et la nature de l'oxydant sur la réaction de type Fenton.

En deuxième lieu, nous avons utilisé des nanostructures de ZnO synthétisées et caractérisées par notre collègue Brai Abdelhak [17] pour étudier la cinétique de dégradation photocatalytique de la RhB sous irradiation visible et solaire.

1.1. La rhodamine B et ses propriétés :

La rhodamine B est un composé organique utilisé pour ses pouvoirs de coloration. Elle absorbe vers 554 nm.

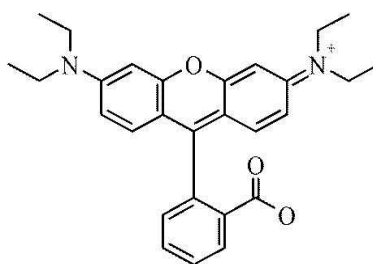


Figure 3 : Structure de la rhodamine B

La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux [18].

Partie Pratique

Elle est très utilisée dans l'industrie textile comme colorant et se retrouve dans les eaux industrielles polluant ainsi l'environnement. C'est une molécule très utilisée comme modèle dans les études de traitement des eaux en particulier avec les procédés d'oxydation avancés.

Le **Tableau 3** donne quelques propriétés physiques et chimiques de ce colorant.

Tableau 3: Propriétés de la rhodamine B [18].

Identification du produit		Propriétés physiques et chimiques
Formule chimique	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	Aspect : Solide vert
Abréviation	RhB	couleur : rouge
Autre nom (IUPAC)	N-(carboxyphenyl), 6-(diethylamino)-3-hxanthen-3-ylidyl diethylammonium chloride	odeur : inodore
Numéro CAS	81-88-9	solubilité dans l'eau : 34g /L
Masse moléculaire	479,01	solubilité dans l'éthanol : Parfaitement soluble
		Densité : 0,79 g/cm ³ à 20°C
		pKa : 3,7
		coefficient d'absorption molaire ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) : 1,15×10 ⁵ à pH 7
		λ_{max} (nm) : 551-555

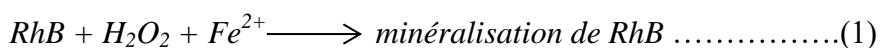
2. Méthodes d'oxydation avancée :

2.1. Procédé Fenton :

Le réactif de Fenton comporte trois composants : l'ion ferreux (Fe^{2+}) ou ferrique (Fe^{3+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou nous ajoutons le polluant organique.

Dans cette première partie, nous avons utilisé la réaction de Fenton dans le but d'étudier d'une part l'influence du pH et d'une autre part, les concentrations de peroxyde d'hydrogène et de l'ion ferreux ainsi que celle du polluant organique sur la cinétique de décomposition de la RhB.

La séquence réactionnelle est la suivante :



Partie Pratique

L'étude cinétique a été effectuée en suivant l'évolution de l'absorbance de la RhB à $\lambda_{max} = 554 \text{ nm}$ en fonction du temps de réaction.

2.1.1. Démarche expérimentale :

Une solution mère de colorant (*Rh B*) de concentration $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ est acidifiée respectivement à pH (2,5 ; 3 ; 3,5) en utilisant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 , 1M).

Une solution mère de sulfate de fer ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de concentration de 2,5g/L est préparée dans l'eau distillée à pH fixé.

De même, une solution mère de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 de concentration 5g/L est préparée à partir de H_2O_2 (30%).

2.1.2. Effet du pH :

Nous avons d'abord fixé le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 2$ et nous avons étudié l'effet du pH sur la cinétique de la réaction de décomposition de la RhB.

Pour chaque valeur de pH fixée (2,5 ; 3 ; 3,5), nous suivons la même démarche qui est la suivante :

A 25mL de solution (*RhB* 10^{-6} M , 0,479 mg/L) sont ajoutés 50 μL de solution de Fe^{2+} (2,5 g/L) et 50 μL de H_2O_2 (5g/L). Ainsi nous avons une solution Fenton composée de : *RhB* (10^{-6} M), Fe^{2+} (5 mg/L) et H_2O_2 (10 mg/L). La solution obtenue est protégée de la lumière. Après un temps de réaction de (0, 30, 60, 90 min), 2 mL de la solution sont prélevés dans une cuve en verre à laquelle on ajoute 500 μL de méthanol afin d'arrêter la réaction Fenton avant de prendre le spectre UV-visible de la RhB et mesurer son absorbance.

Nous prenons également la valeur de l'absorbance avant et après l'ajout du réactif de Fenton.

Les résultats obtenus sont résumés sur les **Figures 4** et dans le **Tableau 4** :

Partie Pratique

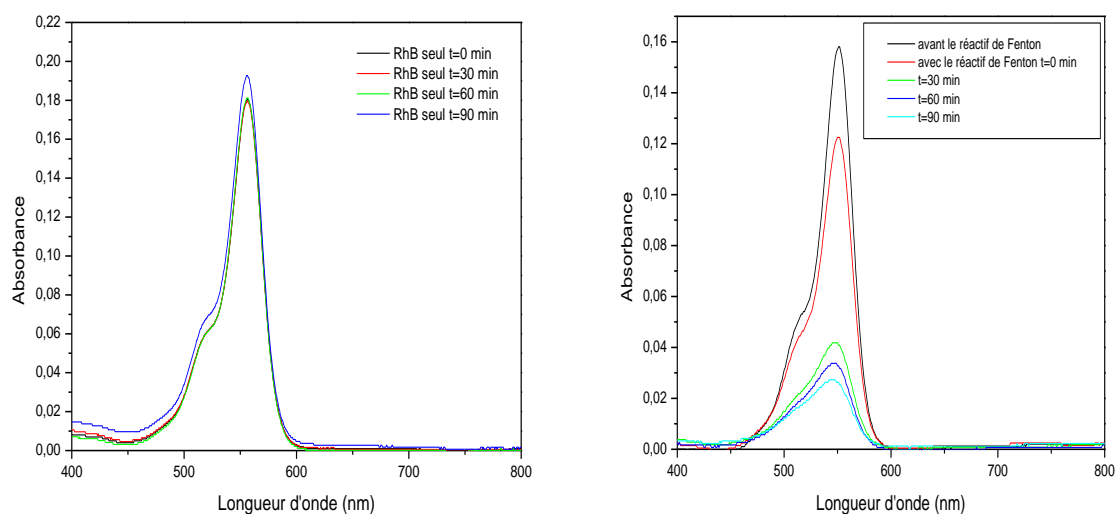


Figure 4 : Evolution des spectres UV-vis de la solution de RhB de $C_0 = 10^{-6} \text{ M}$ en fonction du temps de réaction pour $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ et $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$ à $\text{pH}=3$

Comparaison :

Comme nous pouvons constater, l'intensité de l'absorbance ($\lambda=554\text{nm}$) de la rhodamine B seul a diminué de 0,122 pour $t=0$ à 0,119 après 90 min, soit un taux de dégradation de 2,5%.

En présence du réactif de Fenton, nous enregistrons une dégradation de 24%, 72,7%, 84,9%, 89,7% respectivement au temps 0, 30, 60, 90min.

Tableau 4: Variation de l'absorbance et du pourcentage de RhB restant en fonction du temps de réaction pour $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ et $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$ à différents pH

t (min)		0 (sans Fenton)	0 (avec Fenton)	30	60	90
pH =2,5	A	0,122	0,087	0,029	0,017	0,013
	A/A ₀	1	0,713	0,237	0,139	0,106
	1/A	8,196	11,494	34,482	58,823	76,923
pH = 3	A	0,146	0,111	0,040	0,022	0,015
	A/A ₀	1	0,760	0,273	0,151	0,103
	1/A	6,849	9,009	25	45,454	66,667
pH = 3,5	A	0,126	0,075	0,031	0,022	0,020
	A/A ₀	1	0,595	0,246	0,175	0,158
	1/A	7,936	13,333	32,258	45,454	50,500

Partie Pratique

Il est généralement établi que le pH optimum de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5-3,5). Les expériences menées par beaucoup d'auteurs confirment ces prédictions théoriques. La dégradation optimale est obtenue à pH 3. A ce pH, peu d'intermédiaires sont formés et ils sont rapidement dégradés. A pH 4, les composés parents et les intermédiaires sont lentement dégradés [7]. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 4,0, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont susceptibles de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique.

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 2 : ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en $OH\cdot$. ($\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt$). L'évolution de $\frac{1}{[A]}$ en fonction du temps permet de calculer la constante de vitesse

Sur les **Figures 5** et **6**, nous avons représenté, respectivement, la variation du pourcentage de RhB ($\frac{A}{A_0}$) et $\frac{1}{A}$ en fonction du temps de réaction.

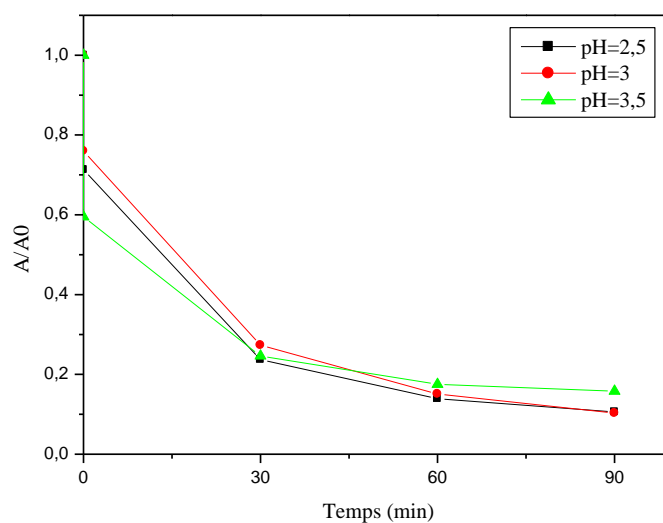


Figure 5 : Variation du pourcentage de RhB restant (A/A_0) en fonction du temps de réaction pour différentes valeurs de pH

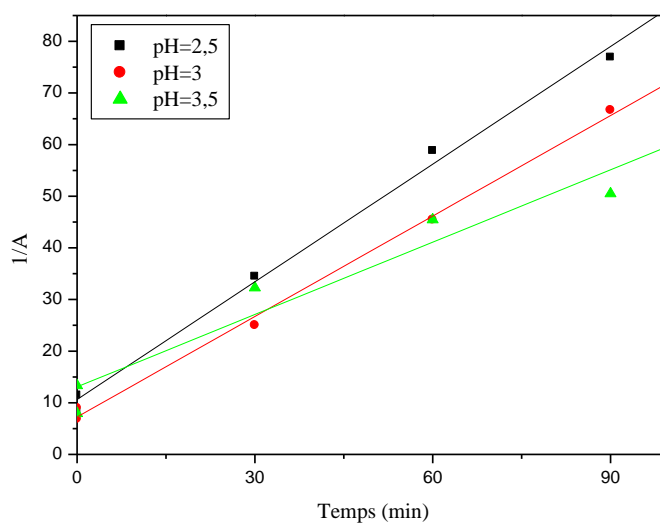


Figure 6 : Variation de $1/A$ de RhB en fonction du temps de réaction pour différentes valeurs de pH

A partir des courbes représentées dans la **Figure 6**, nous avons calculé les constantes cinétiques pour chaque valeur de pH et les valeurs obtenues sont résumées dans le **Tableau 5**.

Tableau 5: Variation de la constante de vitesse en fonction du pH ($[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ et $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$)

pH	2,5	3	3,5
Constante de vitesse k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,265 \times 10^{-2}$	$1,081 \times 10^{-2}$	$7,785 \times 10^{-3}$

Les résultats sont apportés dans le **Tableau 5** montrent qu'ils sont en accord avec ceux donnés dans la littérature. Nous obtenons le meilleur rendement pour la réaction de dégradation de la RhB et une constante de vitesse plus élevée à pH=2,5-3. Ce qui signifie que la réaction de décomposition de la RhB est plus rapide dans cette zone de pH. C'est pourquoi nous avons décidé de maintenir le pH=3 et de faire varier le rapport des concentrations de l'oxydant et du catalyseur $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ afin d'étudier l'influence de ce facteur sur la vitesse de la réaction Fenton.

Le deuxième résultat intéressant à tirer de ces expériences est le fait une proportion importante de RhB initiale est dégradée juste après l'ajout du réactif de Fenton. Ceci peut

s'expliquer par les concentrations initiales relativement élevées de H_2O_2 et de Fe^{2+} par rapport à celle de RhB .

2.1.3. Effet de la lumière :

Nous avons choisi pour étudier l'effet de la lumière sur la vitesse de la réaction de dégradation de la RhB un pH =3 et un rapport de $[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0 = 2$.

Dans cette expérience, nous avons exposé notre mélange réactionnel à la lumière du jour contrairement aux réactions faites dans le cadre du procédé Fenton où on travaille à l'abri de la lumière.

Les résultats obtenus sont consignés dans les **Figures 7, 8 et 9** et dans le **Tableau 6** suivants :

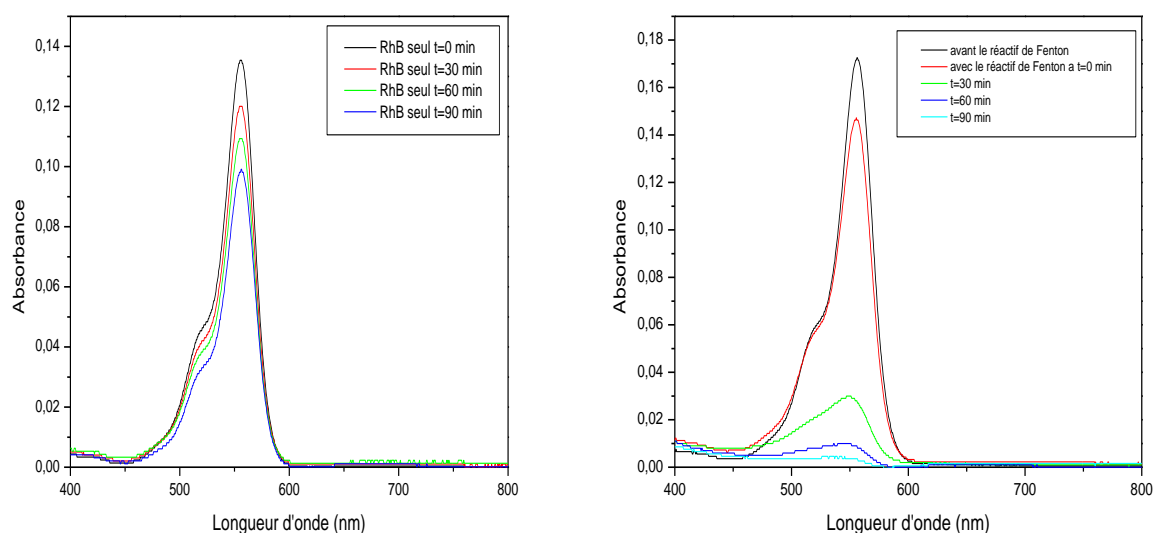


Figure 7: Evolution des spectres UV-vis de la solution de RhB de $C_0 = 10^{-6} M$ (exposée à la lumière) en fonction du temps de réaction pour $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ et $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$ à pH=3

Comparaison :

Comme nous pouvons constater, l'intensité de l'absorbance ($\lambda=554nm$) de la rhodamine B seul a diminué de 0,148 pour $t=0$ à 0,098 après 90 min, soit un taux de dégradation de 33,8%.

Sous irradiation de la lumière et en présence du réactif de Fenton, nous enregistrons une dégradation de 18,6%, %, 88,3%, 95,3% et de 98,9% respectivement au temps 0, 30, 60, 90min.

Partie Pratique

Tableau 6 : Variation de l'absorbance et du pourcentage de RhB (exposée à la lumière) restant en fonction du temps de réaction pour $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ et $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$ à pH=3

Temps (min)	0 (sans Fenton)	0 (avec Fenton)	30	60	90
A (RhB seul)	0,148	0,134	0,118	0,108	0,098
$\ln A_0/A$	0	0,099	0,227	0,315	0,412
A/A_0	1	0,905	0,797	0,730	0,662
A (RhB avec Fenton)	0,172	0,140	0,020	0,008	0,002
$\ln A_0/A$	0	0,205	2,140	3,068	4,454
A/A_0	1	0,814	0,117	0,047	0,011

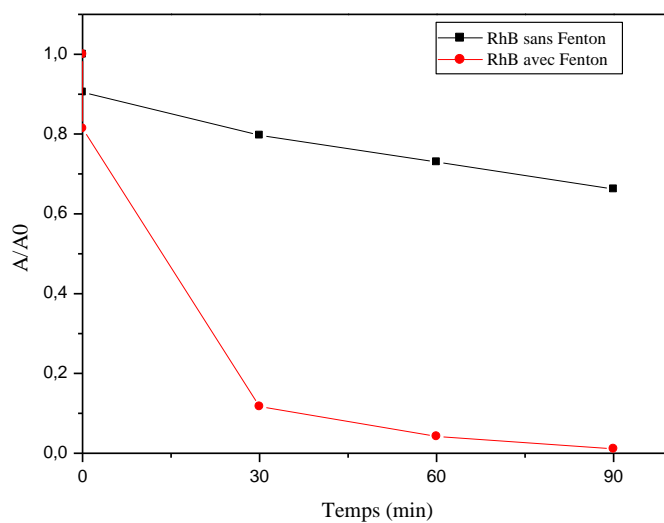


Figure 8: Variation de A/A_0 en fonction du temps pour RhB seul et avec le réactif Fenton en présence de lumière.

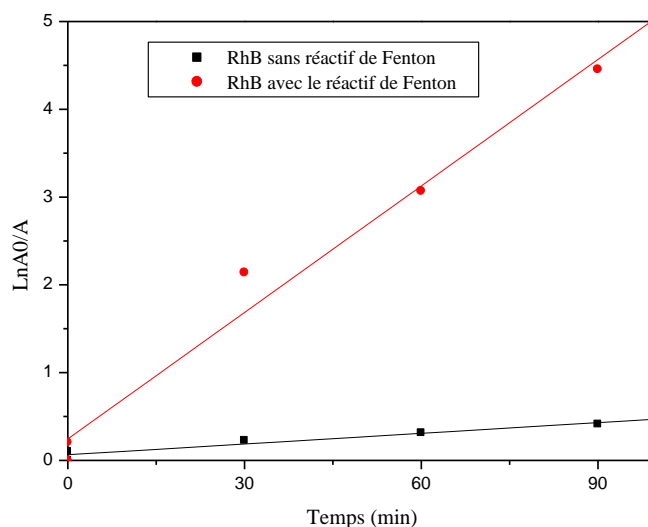


Figure 9: Variation de $\ln A_0/A$ en fonction du temps pour RhB seul et Avec le réactif Fenton en présence de lumière.

Nous constatons d'après les résultats obtenus ci-dessus que la lumière augmente la vitesse de la réaction de décomposition de la RhB. En effet, la quasi-totalité de la RhB est complètement dégradée au bout de 90 min où on obtient un pourcentage de 0,015 contre une valeur de 0,103 en absence de lumière. Ceci s'explique par le fait que la lumière ne permet pas seulement de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer par accroissement du taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .

Dans ce cas, la réaction suit une cinétique d'ordre 1. L'évolution de $\ln A_0/A$ en fonction du temps conduit au calcul de la constante de vitesse (RhB avec le réactif de Fenton) qui est estimée à $8,005 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, sans le réactif de Fenton la constante de vitesse est estimée à $6,783 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

2.1.4. Effet du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$:

Nous avons voulu déterminer les rapports $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ qui conduiraient à la meilleure vitesse de réaction Fenton effectuée à l'abri de la lumière. Pour cela, nous avons choisi trois rapports $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2, 5$ et 10 avec des concentrations d'oxydant et de catalyseur toujours supérieures à celle du polluant à dégrader. Le tableau ci-dessous résume les différents rapports utilisés

Partie Pratique

Tableau 7 : les différents rapports de concentrations utilisés :

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0$	$\frac{10}{5} = 2$	$\frac{15}{3} = 5$	$\frac{20}{2} = 10$
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{RhB}]_0$	$\frac{10}{0,479} = 20$	$\frac{15}{0,479} = 30$	$\frac{20}{0,479} = 40$
$[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{RhB}]_0$	$\frac{5}{0,479} = 10$	$\frac{3}{0,479} = 6$	$\frac{2}{0,479} = 4$

Tableau 8 : Variation de l'absorbance, du pourcentage de RhB restant et de 1/A en fonction du temps de réaction pour des rapports $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2, 5$ et 10

t (min)		0 (sans Fenton)	0 (avec Fenton)	30	60	90
2	A	0,146	0,111	0,040	0,022	0,015
	A/A ₀	1	0,760	0,274	0,151	0,103
	1/A	6,849	9,009	34,483	45,454	66,667
5	A	0,122	0,092	0,052	0,030	0,024
	A/A ₀	1	0,754	0,426	0,246	0,197
	1/A	8,197	10,869	19,150	33,333	40,25
10	A	0,125	0,100	0,068	0,058	0,046
	A/A ₀	1	0,800	0,544	0,464	0,368
	1/A	8	10	14,706	17,240	21,739

D'après les résultats consignés dans le **Tableau 8** ci-dessus, on constate que le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2$ donne un meilleur pourcentage de décomposition avec un taux de RhB restant après 90 min de réaction estimé à 10,3% contre 19,7% pour un rapport de 5 et 36,8% quand le rapport est de 10. Ces résultats sont représentés dans la **Figure 10** suivante.

Partie Pratique

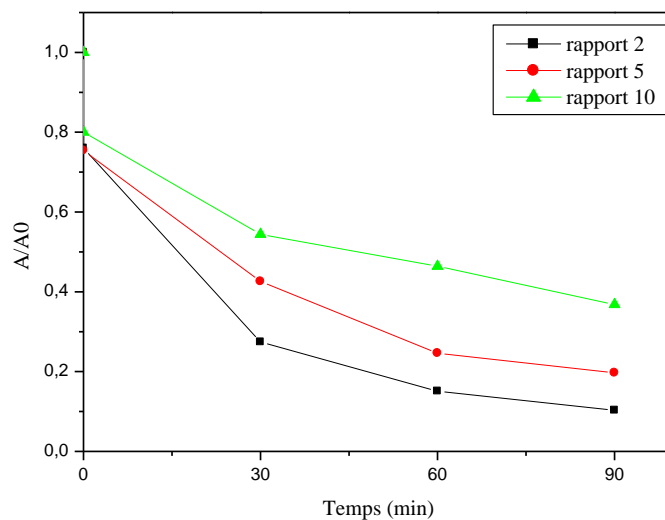


Figure 10: Variation du pourcentage de RhB restant en fonction du temps de réaction pour des rapports $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/\text{Fe}^{2+}_0 = 2, 5$ et 10

La **Figure 11** donne la variation de $1/A$ en fonction du temps de réaction. Elle permet de tirer les constantes cinétiques pour les trois rapports 2, 5 et 10 de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/\text{Fe}^{2+}_0$. Les constantes de vitesse obtenues sont résumées dans **Tableau 9**.

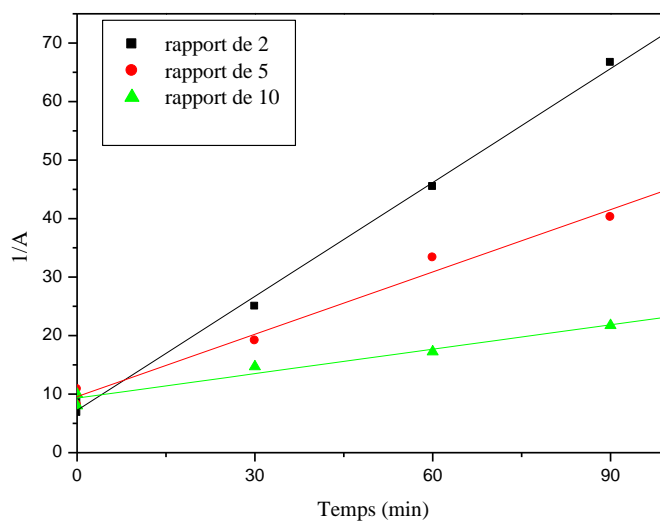


Figure 11: Variation de $1/A$ en fonction du temps de réaction pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/\text{Fe}^{2+}_0 = 2, 5$ et 10 .

Partie Pratique

Tableau 9 : Constantes de vitesse pour $[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0 = 2, 5$ et 10 .

$[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0$	2	5	10
Constantes de vitesse ($mol^{-1}.L.s^{-1}$)	$1,081 \times 10^{-2}$	$5,915 \times 10^{-3}$	$2,317 \times 10^{-3}$

Il ressort des résultats trouvés que la constante de vitesse la plus importante est obtenue avec un rapport de $[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0 = 2$ ($k = 1,081 \times 10^{-2} mol^{-1}.L.s^{-1}$). Ce qui correspond également au rapport de $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0=10$ (le plus important). Nous pensons que la vitesse de dégradation de la RhB est proportionnelle au rapport de $[Fe^{2+}]_0/[RhB]_0$. Autrement dit, c'est la quantité de catalyseur qui détermine la vitesse de la réaction.

2.1.5. Effet de la nature du catalyseur sur la réaction de dégradation de la rhodamine B :

Pour compléter cette étude, nous avons entrepris également d'étudier l'effet de la nature du catalyseur M^{2+} sur la cinétique de dégradation de RhB par le procédé Fenton. Pour cela, nous avons remplacé les ions Fe^{2+} dans le mélange réactionnel par des ions Cu^{2+} ; Co^{2+} et Ni^{2+} . Le pH de la solution est maintenu à 3 et nous avons choisi un rapport de $[H_2O_2]_0/[M^{2+}]_0= 2$. Les résultats obtenus sont donnés dans le **Tableau 10** et **Figures 12** et **13** ci-dessous :

Tableau 10 : Variation de l'absorbance et du pourcentage de RhB restant en fonction du temps pour $[H_2O_2]_0/[M^{2+}]_0= 2$ et $[M^{2+}]_0/[RhB]_0 \approx 10$; $[H_2O_2]_0/[RhB]_0 \approx 20$ avec différents catalyseurs

t (min)		0 (sans Fenton)	0 (avec Fenton)	30	60	90
Cu^{2+}	A	0,123	0,116	0,115	0,113	0,110
	A/A ₀	1	0,943	0,935	0,919	0,894
	1/A	8,130	8,621	8,695	8,850	9,010
Co^{2+}	A	0,142	0,141	0,139	0,135	0,131
	A/A ₀	1	0,993	0,979	0,951	0,923
	1/A	7,042	7,092	7,194	7,407	7,634
Ni^{2+}	A	0,149	0,147	0,145	0,143	0,140
	A/A ₀	1	0,987	0,973	0,959	0,939
	1/A	6,711	6,803	6,897	6,993	7,143

Partie Pratique

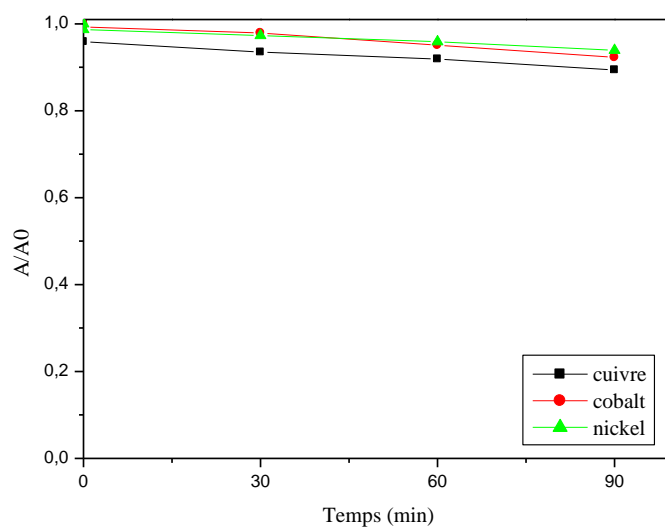


Figure 12: Variation du pourcentage de RhB restant en fonction du temps de réaction pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/\text{Fe}^{2+}_0 = 2$ avec différents catalyseurs.

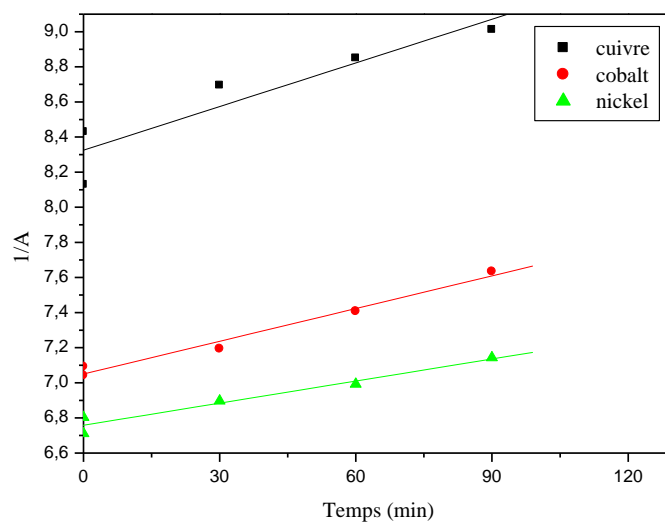


Figure 13: Variation de $1/A$ de RhB en fonction du temps de réaction pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/\text{Fe}^{2+}_0 = 2$ avec différents catalyseurs.

Partie Pratique

Les constantes vitesses de la réaction de dégradation sont consignées dans le Tableau ci-dessous :

Tableau 11: les constantes de vitesse pour les différents catalyseurs.

Catalyseurs	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
Constante de vitesse ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,382 \times 10^{-4}$	$1,035 \times 10^{-4}$	$6,983 \times 10^{-5}$

Les constantes de vitesse obtenue avec les trois ions métalliques bivalents (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) sont plus faibles que celle obtenue avec les ions Fe^{2+} ($1,081 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$). Dans les conditions choisies pour ces manipulations, ces ions ne donnent pas de bons résultats. Ceci peut être dû par exemple à la valeur du pH. Une étude plus approfondie permettrait de déterminer les meilleures conditions de pH, de température, de concentration pour avoir une meilleure activité catalytique pour ces ions.

Nous avons déterminé les conditions optimales pour réaliser la réaction de dégradation de la RhB de concentration initiale $C_0 = 10^{-6} \text{ M}$ en faisant varier le pH de la solution, le rapport de la concentration de l'oxydant sur la concentration du catalyseur et en étudiant l'influence de la présence de la lumière ainsi que la nature du catalyseur.

Les résultats obtenus montrent que le meilleur temps de réaction est obtenu avec un pH 2,5-3 et un rapport de $[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0 = 2$. La lumière améliore la vitesse de la réaction en permettant la production de radicaux hydroxyles par la décomposition de H_2O_2 et en augmentant l'activité catalytique des ions Fe^{2+} . Les ions Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} ne donnent pas de bons résultats dans les conditions de nos expériences.

2.2. Photocatalyse :

2.2.1. Activité photo-catalytiques du ZnO :

L'application des semi-conducteurs tels que ZnO en photo-catalyse hétérogène pour éliminer divers polluants dans les systèmes aqueux aussi bien que dans l'air a gagné une attention significative ces dernières décennies.

Dans ce travail, la rhodamine B (RhB) a été employée comme molécule modèle pour évaluer l'activité photo-catalytique des nanoparticules de ZnO, élaborées par la méthode hydrothermale, sous irradiation de lumière visible et du soleil.

2.2.2. Photo-dégradation de la Rhodamine B (RhB) :

Afin d'évaluer l'activité photo-catalytique des nanoparticules de ZnO, nous avons choisi des échantillons de ZnO élaborés sous forme de poudre par la méthode hydrothermale [17].

Dans cette synthèse, le nitrate de zinc tétrahydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ a été utilisé comme source de zinc tandis que NaOH a été utilisée comme minéralisateur et pour fixer le pH du mélange réactionnel.

En utilisant le nitrate de zinc tétrahydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ à pH 8, les nanostructures de ZnO obtenues sont sous-forme de feuillets et leur taille moyenne est estimée à 53,46nm. A pH=11, les nanostructures de ZnO présentent une morphologie en nanotubes dont la taille moyenne est estimée à 53,46nm.

Nous avons utilisé une solution de RhB, de concentration initiale $C_0 = 10^{-6}$ M. La réaction de dégradation photo-catalytique a été réalisée dans une cuve en verre par ajout de 1 mg ou 2 mg de ZnO dans un volume de 4 mL de rhodamine B. La solution contenant la RhB et ZnO, sous agitation et à température ambiante, a été irradiée avec une lumière visible ou solaire.

L'efficacité de la photo-dégradation peut être déterminée par la variation de l'intensité d'absorption, à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 554$ nm caractéristique de la RhB, en fonction du temps d'irradiation. Les spectres UV-visible des solutions irradiées sont enregistrés à des intervalles de temps réguliers (0, 30, 60, 90 et 120 min) à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU UV-1800.

2.2.3. Dégradation de la Rhodamine B (RhB) sous irradiation visible :

Afin d'irradier la solution de RhB avec ou sans photocatalyseur, nous avons employé une lampe de bureau de puissance de 14 Watts.

La variation de l'absorbance de la RhB à $\lambda_{max} = 554$ nm, en absence de catalyseur, en fonction du temps d'irradiation est illustrée sur la **Figure 14** alors que les **Figures 15, 16, 17 et 18** montrent la variation de l'absorbance de la solution de RhB en présence de nanostructures de ZnO de différentes tailles et morphologies et de différentes masses.

Partie Pratique

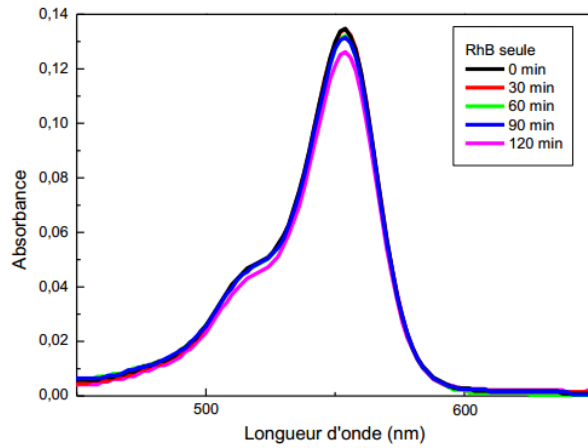


Figure 14: Spectre UV-visible de la solution de la RhB seule pour différents temps d'irradiation visible.

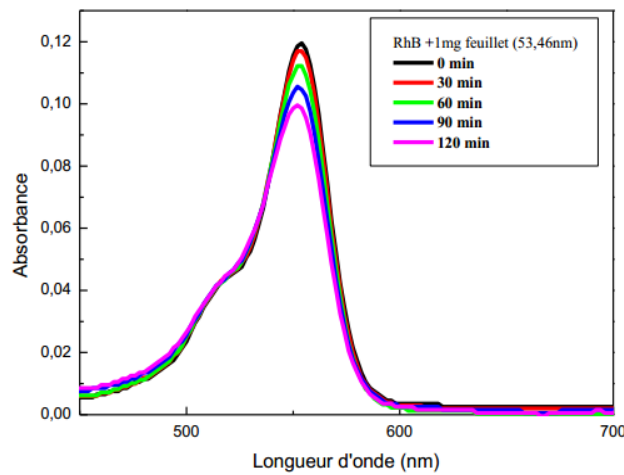


Figure 15: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 1mg de ZnO en forme de feuillets (53,46 nm) pour différents temps d'irradiation visible.

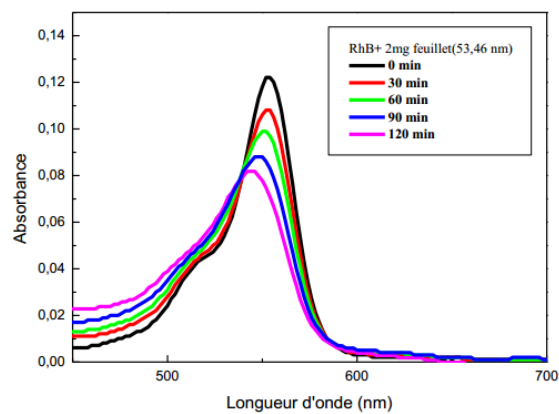


Figure 16: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 2mg de ZnO en forme de feuillets (53,46 nm) pour différents temps d'irradiation visible.

Partie Pratique

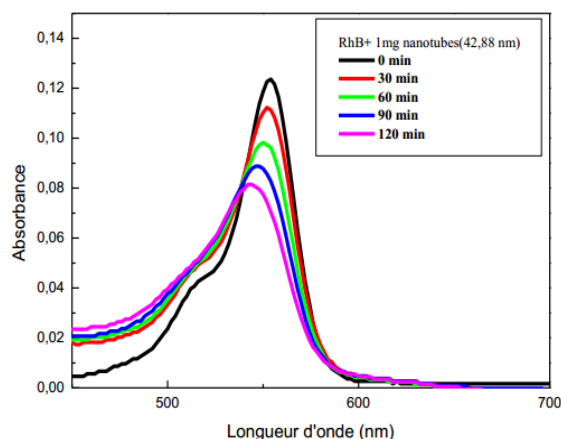


Figure 17 : Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 1mg de ZnO en forme de nanotubes (42,88 nm) pour différents temps d’irradiation visible.

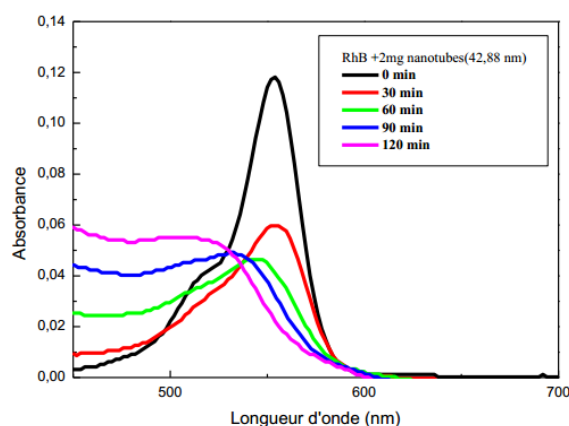


Figure 18: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 2mg de ZnO en forme de nanotubes (42,88 nm) pour différents temps d’irradiation visible.

Les absorbances en fonction du temps d’irradiation de la solution RhB seule et en présence du ZnO sont résumées dans le **Tableau 12**

Tableau 12: Absorbance de la RhB en absence et en présence de ZnO pour les différentes morphologies et différentes masses.

Temps (min)	Absorbance				
	RhB Seule	RhB+1mg feuillets (53,46 nm)	RhB+2mg feuillets (53,46 nm)	RhB+1mg nanotubes (42,88 nm)	RhB+2mg nanotubes (42,88 nm)
0	0,13481	0,119	0,122	0,123	0,118
30	0,13448	0,116	0,108	0,111	0,078
60	0,13381	0,112	0,096	0,096	0,047
90	0,13148	0,104	0,083	0,082	0,040
120	0,12615	0,098	0,07	0,07	0,023

Partie Pratique

Comme on peut le constater, l'intensité de l'absorption ($\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$) de la rhodamine B seule (RhB) a diminué de 0,13481 pour $t=0$ à 0,126 après 120 min d'irradiation soit une dégradation de 6,43%. Par contre en présence de ZnO, on enregistre une dégradation de 17,65%, 42,63%, 43,09%, 80,5% respectivement pour la solution de la rhodamine B qui contient 1mg de ZnO en forme de feuillets (53,46 nm), 2mg en forme de feuillets (53,46 nm), 1mg en forme de nanotubes (42,88nm) et 2mg en forme de nanotubes (42,88nm) au bout des mêmes temps d'irradiation.

Pour mieux visualiser la dégradation de RhB seule et en présence du ZnO nous avons tracé la variation du rapport $[A/A_0]$ en fonction du temps d'irradiation. Le **Tableau 13** résume les valeurs numériques du rapport $[A/A_0]$ pour chacune des solutions en fonction du temps d'irradiation.

Tableau 13: Valeurs numériques du rapport $[A/A_0]$ pour chacune des solutions en fonction du temps d'irradiation de lumière visible.

Temps (min)	Rapport $[A/A_0]$				
	RhB Seule	RhB+1mg feuillets (53,46 nm)	RhB+2mg feuillets (53,46 nm)	RhB+2mg nanotubes (42,88 nm)	RhB+2mg nanotubes (42,88 nm)
0	1	1	1	1	1
30	0,9975	0,9747	0,8852	0,9024	0,66
60	0,9925	0,9411	0,7868	0,7804	0,39
90	0,9752	0,8739	0,6803	0,6666	0,33
120	0,9357	0,8235	0,5777	0,5691	0,19

La **Figure 19** montre une très faible diminution du rapport $[A/A_0]$ (presque égale à 1) de la RhB seule alors qu'en présence de ZnO avec différentes morphologies et masses, une diminution importante du rapport $[A/A_0]$ est observée en fonction du temps d'irradiation par la lumière visible. Ces résultats traduisent les propriétés photo-catalytiques de ZnO dans la réaction de décomposition de la RhB dans le domaine du visible.

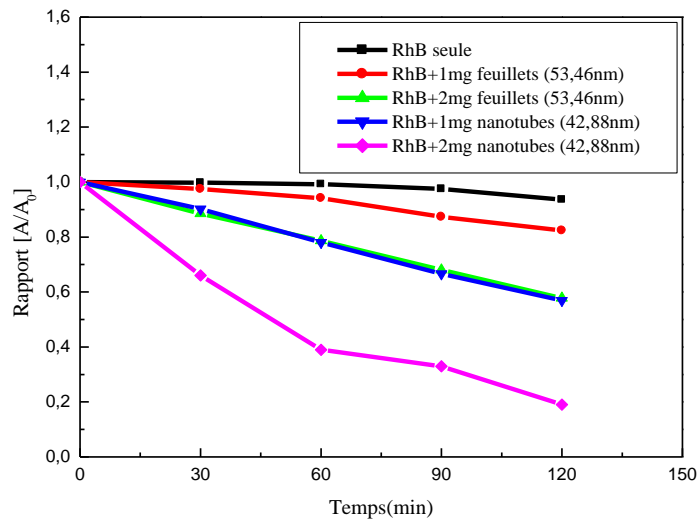


Figure 19: Dégradation de la RhB seule et en présence de ZnO sous irradiation de lumière visible.

La cinétique de la dégradation de la rhodamine B (RhB) seule et en présence de ZnO, présentée sous forme de logarithme $\ln[A_0/A]$ en fonction du temps d'irradiation de la lumière visible, est rapportée dans la **Figure 20**.

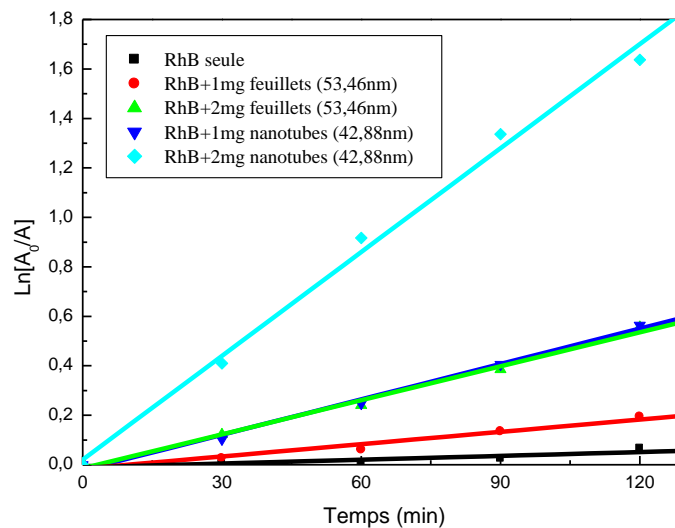


Figure 20: Variation de $\ln[A_0/A]$ de la solution de RhB seule et en présence de ZnO en fonction du temps d'irradiation de la lumière visible.

Partie Pratique

D'après la figure ci-dessus, on remarque que des courbes linéaires sont obtenues, ce qui nous mène à conclure que la réaction de décomposition suit la cinétique du 1^{er} ordre.

Les constantes cinétiques k déterminées sont rapportées dans le **Tableau 14** :

Tableau 14: Valeurs numériques des constantes cinétiques sous irradiation de la lumière visible.

	Constantes cinétiques (min^{-1})				
	RhB Seule	RhB+1mg feuilletts (53,46 nm)	RhB+2mg feuilletts (53,46 nm)	RhB+1mg nanotubes (42,88 nm)	RhB+2mg nanotubes (42,88 nm)
Sous irradiation visible	$5,17 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$4,58 \times 10^{-3}$	$4,77 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$

A partir du la **Figure 20** et des constantes cinétiques déterminées, nous pouvons conclure que les poudres de ZnO qui ont une morphologie de nanotubes sont les plus efficaces comme catalyseur pour la dégradation de la RhB sous irradiation visible et elles correspondent aux plus faibles tailles donc à une surface spécifique plus grande. Elles permettent ainsi une plus grande adsorption de la rhodamine B sur le catalyseur d'où une meilleure activité photocatalytique. La masse de nanotubes utilisée joue aussi un rôle dans la vitesse de réaction de décomposition de la RhB.

2.2.4. Dégradation de la Rhodamine B (RhB) sous irradiation solaire :

Nous avons ensuite refait exactement les mêmes expériences mais cette fois-ci au lieu d'irradier les solutions par la lumière visible nous les avons exposées au rayonnement solaire.

Les **Figures 21, 22, 23, 24** et **25** illustrent la variation de l'absorbance de la RhB en absence et en présence du catalyseur à $\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$ en fonction du temps d'irradiation.

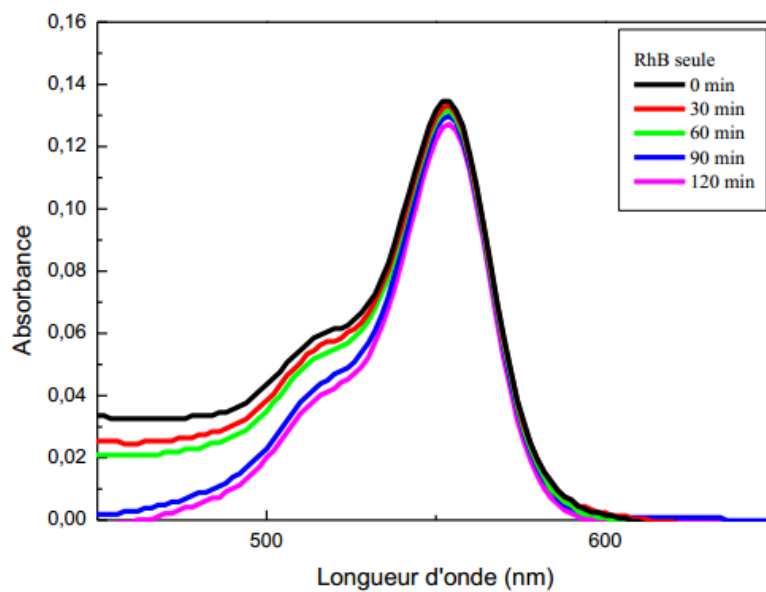


Figure 21: Spectre UV-visible de la solution de la RhB seule exposée au rayonnement solaire

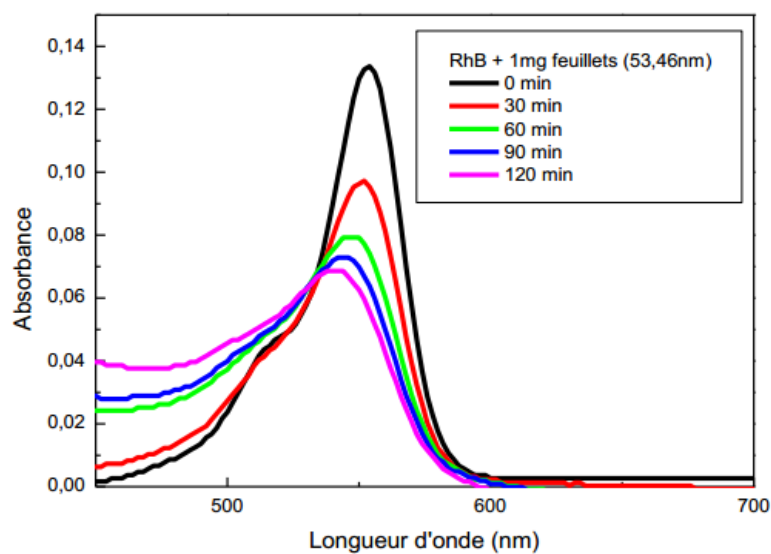


Figure 22: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 1mg de ZnO en forme de feuillets (53,46nm) exposée au rayonnement solaire

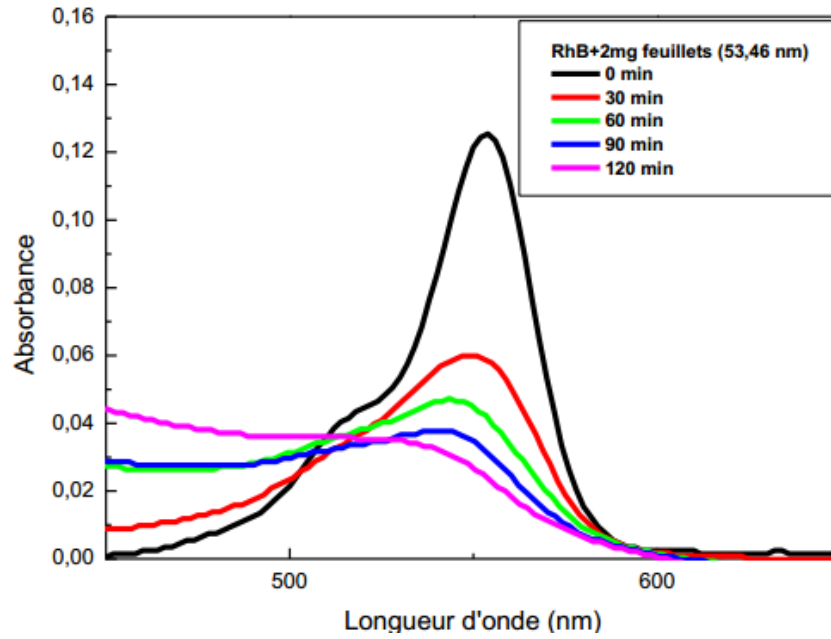


Figure 23: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 2mg de ZnO en forme de feuillets (53,46nm) exposée au rayonnement solaire

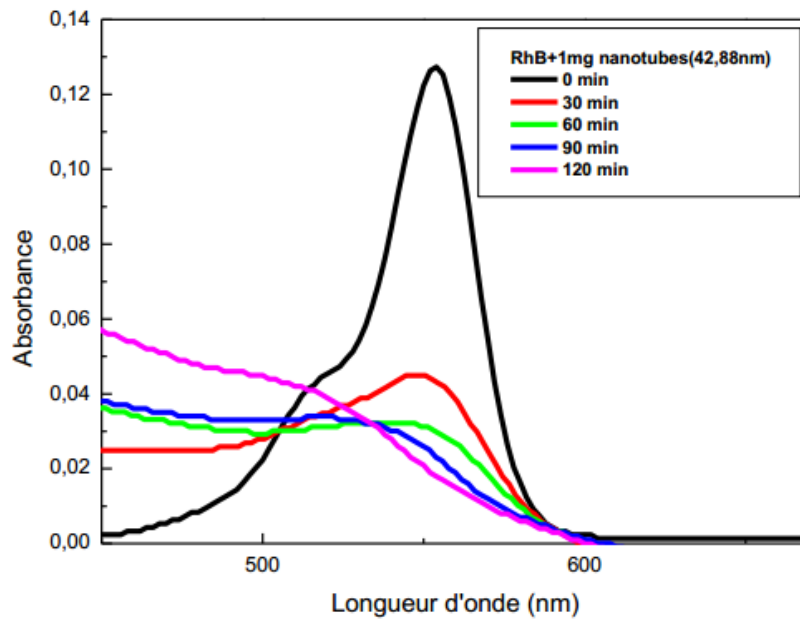


Figure 24: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 1mg de ZnO en forme de nanotubes (42,88nm) exposée au rayonnement solaire

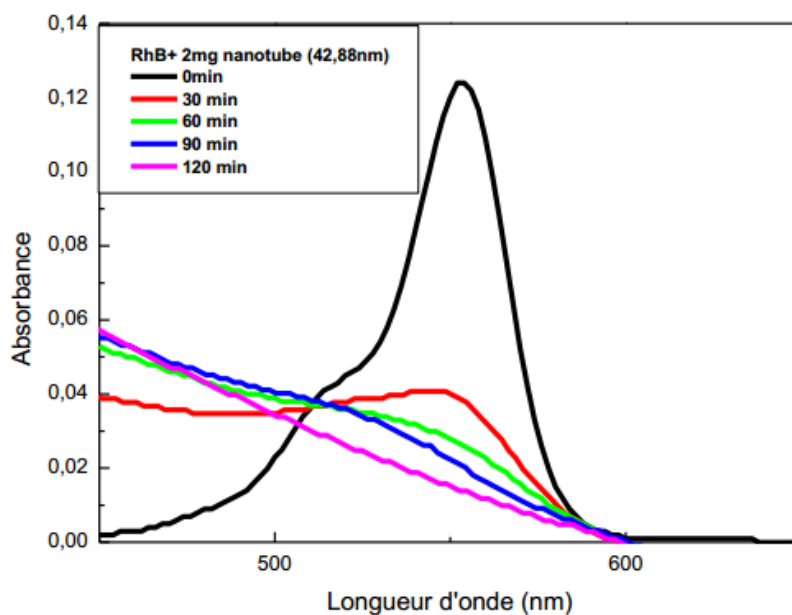


Figure 25: Spectre UV-visible de la solution de la RhB + 2 mg de ZnO en forme de nanotubes (42,88nm) exposée au rayonnement solaire

Les absorbances en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire de la solution RhB seule et en présence du ZnO sont résumées dans le **Tableau 15**

Tableau 15: Absorbance de la RhB en absence et en présence de ZnO avec différents morphologies et tailles et différentes masses en fonction de temps d'irradiation solaire.

Temps (min)	Absorbance				
	RhB Seule	RhB+1mg feuilletts (53,46 nm)	RhB+2mg feuilletts (53,46 nm)	RhB+1mg nanotubes (42,88 nm)	RhB+2mg nanotubes (42,88 nm)
0	0,134	0,133	0,125	0,127	0,123
30	0,133	0,103	0,079	0,073	0,065
60	0,131	0,089	0,052	0,049	0,043
90	0,129	0,066	0,036	0,028	0,025
120	0,127	0,057	0,025	0,019	0,011

Partie Pratique

Il ressort des résultats ci-dessus que l'intensité de l'absorption ($\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$) de la rhodamine B seule (RhB) a diminué de 0,134 pour $t=0$ à 0,127 après 120 min d'irradiation soit une dégradation de 5,23%. Par contre en présence de ZnO, on enregistre une dégradation de 57,15%, 80%, 85,03%, 91,05% respectivement pour la solution de la rhodamine B qui contient 1mg de feuillets de ZnO (53,46nm), 2mg de feuillets de ZnO (53,46nm), 1mg de nanotubes de ZnO (42,88nm) et 2mg de nanotubes de ZnO (42,88nm) au bout des mêmes temps d'irradiation.

Le **Tableau 16** résume les valeurs numériques du rapport $[A/A_0]$ pour chacune des solutions. Pour mieux visualiser la dégradation de RhB seule et en présence du ZnO, nous avons tracé la variation du rapport $[A/A_0]$ en fonction du temps d'irradiation **Figure 26**.

Tableau 16: Les valeurs numériques du rapport $[A/A_0]$ pour chacune des solutions sous irradiation solaire.

Temps (min)	Rapport $[A/A_0]$				
	RhB Seule	RhB+1mg feuillets (53,46 nm)	RhB+2mg feuillets (53,46 nm)	RhB+1mg nanotubes (42,88 nm)	RhB+2mg nanotubes (42,88 nm)
0	1	1	1	1	1
30	0,99	0,77	0,63	0,57	0,52
60	0,97	0,67	0,41	0,38	0,34
90	0,96	0,49	0,28	0,22	0,20
120	0,94	0,42	0,2	0,14	0,10

D'après la **Figure 26**, on constate une très faible diminution du rapport $[A/A_0]$ (presque égale à 1) de la RhB seule alors qu'en présence de ZnO avec différentes morphologies et tailles et différentes masses, une diminution très importante du rapport $[A/A_0]$, en fonction du temps d'irradiation solaire, est notée. Ces résultats traduisent les propriétés photo-catalytiques de ZnO dans la réaction de décomposition de la RhB suite à son exposition au rayonnement solaire.

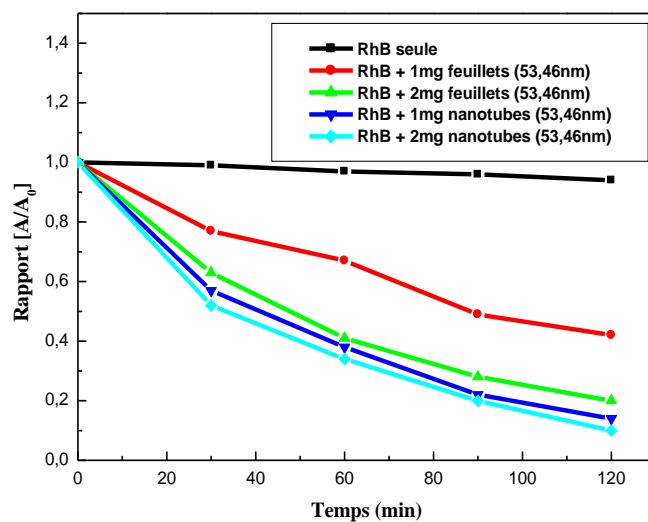


Figure 26: Dégradation de la RhB seule et en présence de ZnO sous irradiation solaire.

La **Figure 27** illustre la variation de $\ln [A_0/A]$ de la solution de rhodamine B (RhB) seule et en présence de ZnO en fonction du temps d'irradiation solaire.

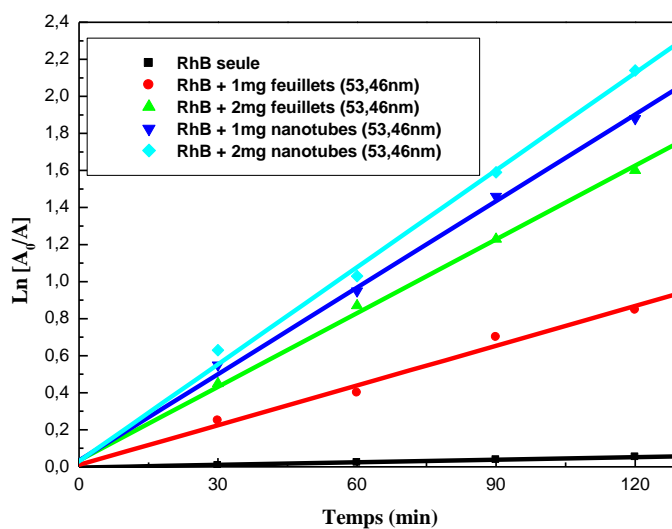


Figure 27: Variation de $\ln [A_0/A]$ de la solution de RhB seule et en présence de ZnO en fonction du temps d'irradiation solaire.

D'après la figure ci-dessus, on remarque que des courbes linéaires sont obtenues, ce qui nous mène à conclure que la réaction de décomposition suit la cinétique du 1^{er} ordre. Les valeurs des constantes cinétiques k déterminées sont résumées dans le **Tableau 17**.

Partie Pratique

Tableau 17: Valeurs numériques des constantes cinétiques sous irradiation solaire.

	Constantes cinétiques (min ⁻¹)				
	RhB Seule	RhB+1mg feuilletts (53,46 nm)	RhB+2mg feuilletts (53,46 nm)	RhB+1mg nanotubes (42,88 nm)	RhB+2mg nanotubes (42,88 nm)
Sous irradiation solaire	$4,59 \times 10^{-4}$	$7,14 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-2}$	$1,74 \times 10^{-2}$

A partir de la **Figure 27** et des constantes cinétiques déterminées, nous pouvons conclure que les poudres de ZnO dont la morphologie est sous-forme de nanotubes sont les plus efficaces comme catalyseur pour la dégradation de la RhB sous irradiation solaire. Elles correspondent aux plus faibles tailles et aux surfaces spécifiques les plus grandes. Elles permettent donc une plus grande adsorption de la rhodamine sur le catalyseur d'où une meilleure activité photocatalytique.

Le **Tableau 18** résume les valeurs numériques des constantes cinétiques et cela pour mieux visualiser la différence entre les constantes cinétiques déterminées sous irradiation visible et sous irradiation solaire.

Tableau 18: valeurs numériques des constantes cinétiques sous irradiation visible et solaire.

	Constantes cinétiques (min ⁻¹)				
	RhB Seule	RhB+1mg feuilletts (53,46 nm)	RhB+2mg feuilletts (53,46 nm)	RhB+1mg nanotubes (42,88 nm)	RhB+2mg nanotubes (42,88 nm)
Sous irradiation visible	$5,17 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$4,58 \times 10^{-3}$	$4,77 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$
Sous irradiation solaire	$4,59 \times 10^{-4}$	$7,14 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-2}$	$1,74 \times 10^{-2}$

Il ressort de ces résultats qu'en présence du catalyseur ZnO, la photo-dégradation est mieux accélérée sous irradiation solaire que sous irradiation visible. Ceci s'explique par le fait que ZnO a une énergie du gap de 3,2-3,6 eV donc il absorbe dans le domaine de l'ultra-violet

Partie Pratique

(350-380 nm). Quand on irradie avec la lumière solaire, on utilise donc environ 3-4 % de la lumière du spectre solaire se trouvant sous forme de rayonnements UV [19]. Ce qui accélère la génération de paires d'électrons-trous qui sont à l'origine de la création de radicaux $OH\cdot$ qui rentrent en jeu dans la réaction de décomposition de la rhodamine B.

Nous constatons aussi que la masse et le pH du catalyseur ont une influence remarquable dans le procédé photo catalytique. Ceci s'explique par l'effet de la taille et de la surface du catalyseur exposée aux irradiations.

2.3. Comparaison entre les résultats du procédé Fenton et ceux de la photocatalyse :

Au terme de ce travail, nous arrivons aux résultats consignés dans le **Tableau 19** suivant :

Tableau 19: Constantes de vitesse dans les meilleures conditions expérimentales pour les deux POAs étudiés.

Procédé d'oxydation avancé utilisé		$k_{(RhB\ seule)}/s^{-1}$	$k_{(RhB\ avec\ catalyseur)}/s^{-1}$
Photo-Fenton (pH=3, [H_2O_2] ₀ / Fe^{2+}] ₀ = 2, [Fe^{2+}] ₀ / [RhB] ₀ = 10		$6,783 \times 10^{-5}$	$8,005 \times 10^{-4}$
Photocatalyse : 2mg de ZnO nanotubes (42,88 nm)	irradiation visible	$8,62 \times 10^{-6}$	$2,33 \times 10^{-4}$
	irradiation solaire	$7,65 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-4}$

D'après le **Tableau 19**, nous pouvons conclure que les constantes de vitesse de la réaction de dégradation de la RhB obtenues sont comparables pour les deux procédés, dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées.

La vitesse de la réaction de décomposition de la RhB ou d'autres molécules modèles peut être améliorée en considérant d'autres paramètres comme l'utilisation d'une autre molécule génératrice de radicaux libres plus actifs que $OH\cdot$ et dont la durée de vie est plus longue comme le radical sulfate $SO_4^{\cdot-}$.

Partie Pratique

Concernant la photocatalyse, les résultats obtenus dans ce travail sont en accord avec ceux de la littérature. En effet, l'efficacité photo-catalytique de ZnO est plus importante quand il y a des rayonnements ultra-violets. Ceci est dû à l'énergie du gap de ZnO et son absorption dans l'UV.

L'activité photo-catalytique dépend également de la morphologie et de la taille des nanostructures élaborées donc des conditions expérimentales puisqu'elle est en rapport direct avec la surface du catalyseur exposée aux rayonnements lumineux. L'efficacité photo-catalytique dépend aussi des défauts qui peuvent être créés au sein des nanostructures par dopage par exemple. L'une des perspectives qui peuvent être envisagées est le dopage de ZnO afin d'augmenter son efficacité photo-catalytique en déplaçant son absorption vers des longueurs d'ondes situées dans le domaine du visible [17].

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire de Master est inscrit dans une thématique très importante qui utilise des procédés d'oxydation avancée en milieu homogène ou hétérogène en vue d'applications dans la dépollution environnementale.

En milieu homogène nous avons utilisé le procédé Fenton pour la dégradation d'un polluant organique qui est la rhodamine B (RhB). Dans le milieu hétérogène, nous avons choisi la photocatalyse avec des poudres de ZnO pour étudier la réaction de décomposition de la RhB sous irradiation de la lumière visible et du soleil.

L'étude de l'influence de certains paramètres sur le procédé Fenton nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

Nous avons déterminé les conditions optimales pour réaliser la réaction de dégradation de la RhB de concentration initiale $C_0 = 10^{-6} M$ en faisant varier le pH de la solution, le rapport de la concentration de l'oxydant sur la concentration du catalyseur et en étudiant l'influence de la présence de la lumière ainsi que la nature du catalyseur.

Les résultats obtenus montrent que le meilleur temps de réaction est obtenu avec un pH 2,5-3 et un rapport de $[H_2O_2]_0/Fe^{2+}]_0 = 2$. La lumière améliore la vitesse de la réaction en permettant la production de radicaux hydroxyles par la décomposition de H_2O_2 et en augmentant l'activité catalytique des ions Fe^{2+} . Les ions Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} ne donnent pas de bons résultats dans les conditions de nos expériences.

La vitesse de la réaction de décomposition de la RhB ou d'autres molécules modèles peut être améliorée en considérant d'autres paramètres comme l'utilisation d'une autre molécule génératrice de radicaux libres plus actifs que $OH\cdot$ et dont la durée de vie est plus longue comme le radical sulfate $SO_4^{\cdot-}$.

Concernant la photocatalyse, les résultats obtenus dans ce travail sont en accord avec ceux de la littérature. En effet, l'efficacité photo-catalytique de ZnO est plus importante quand il y a des rayonnements ultra-violets. Ceci est dû à l'énergie du gap de ZnO et son absorption dans l'UV.

L'activité photo-catalytique dépend également de la morphologie et de la taille des nanostructures élaborées donc des conditions expérimentales puisqu'elle est en rapport direct avec la surface du catalyseur exposée aux rayonnements lumineux. En effet, les poudres de ZnO dont la morphologie est sous-forme de nanotubes sont les plus efficaces comme catalyseur pour la dégradation de la RhB sous irradiation solaire. Elles correspondent aux plus

Conclusion Générale

faibles tailles et aux surfaces spécifiques les plus grandes. Elles permettent donc une plus grande adsorption de la rhodamine sur le catalyseur d'où une meilleure activité photo-catalytique.

L'efficacité photo-catalytique dépend aussi des défauts qui peuvent être créés au sein des nanostructures par dopage par exemple. L'une des perspectives qui peuvent être envisagées est le dopage de ZnO afin d'augmenter son efficacité photo-catalytique en déplaçant son absorption vers des longueurs d'ondes situées dans le domaine du visible.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie :

- [1] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier et J.F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau*, 2009, 22, 535-564.
- [2] F. Aleksandrova Velickova, Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2014.
- [3] S. Chergui-Bouafia et R. Alloune, Procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications, *Revue des «énergies renouvelables »*, 2007, 07, 163-170.
- [4] S. Hammami, Thèse de doctorat, Université Paris-est Institut Francilien des sciences appliquées et Université de Tunis, Tunisie et France, 2008.
- [5] F. Fodil, J.J. Aaron, N. Oturan, A. Dégradation photochimique d'herbicides chlorophenoxyalcanoïques en milieu aqueux, *Revue des sciences d'eaux de l'eau*, Chaouch et M.A. Oturan, *Revue des sciences d'eaux de l'eau*, 2003, 16, 123-142.
- [6] D. Chebli, Thèse de doctorat, traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des polluants ozoïque par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Université, Université de Sétif (Farhat Abas), Algérie 2012.
- [7] V. Flotron, La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires, Thèse de doctorat, Paris-Grignon, France, 2004.
- [8] S. Helali, Application de la photo catalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2012.
- [9] X. Xiaofei, thesis of doctorate, Fenton-like oxidation of organic pollutants in the presence of iron (II, III) oxides, Wuhan University and University Henri Poincare, Chine et France, 2009.

- [10] H. Haddou, dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photo-catalyse Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2010.
- [11] T. Ganz, Hpcidin, A key regulator of iron metabolism and mediator of anemia of inflammation, *Blood*, 2003, 102, 783-788.
- [12] S. Guettari et K.Benkhatou, Elimination d'un mélange de colorants par les procédés d'oxydation avancée, Mémoire de Master, Université d'Oran, Algérie, 2014.
- [13] Y.Wang,X.Li,N.Wang,X.Quan et Y.Chen, controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities, *Technol*,2008,62,727.
- [14] M.R.Hoffmann, S.T.Martin, W.Y.Choi et D.W.Bahnmann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical revue*, 1995, 95, 69.
- [15] M.A. Rauf et S.S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chem Eng J*, 2009, 151, 10.
- [16] F.Barka-Bouaifel, Thèse de doctorat, détection d'interaction moléculaires par LSPR et l'utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques sous irradiation visible, Université de Lille et Université de Bejaia, Algérie, 2012.
- [17] A. Brai, mémoire de Master, Synthèse de ZnO par voie hydrothermale – Caractérisation, Université de Bejaia, Algérie, 2016.
- [18] S. Merouani, Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solution aqueuse : Effets des ions hydrogènocarbonates et carbonates et des matrices complexes, Thèse de doctorat, Université de Annaba, Algérie, 2010.
- [19] S.C. Liao, H.F. Lin, S.W. Hung et C.T. Hu, DC thermal plasma synthesis and properties of zinc oxide nanorods, *Vac.Scie, Technol*, 2006, 24, 1322.

