

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University  
Université Badji Mokhtar – Annaba

Faculté des Sciences

Département de Chimie



جامعة باجي مختار –  
عنابة  
كلية العلوم  
قسم الكيمياء

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de doctorat

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

**Testas Roukia**

Thème :

**Elimination des polluants organiques persistants par photocatalyse hétérogène sous irradiations UV et solaire**

Devant le jury composé de :

01	<b>Cherifi Mouna</b>	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Présidente
02	<b>Benredjem Zahia</b>	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	<b>Ghorab M.Fouzi</b>	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Co-rapporteur
04	<b>Djerad Souad</b>	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
05	<b>Mehellou Ahmed</b>	Prof.	Université Hamma Lakhdar d'El oued	Examineur
06	<b>Djellabi Ridha</b>	Prof	Université Alfaisal Riyad, Arabia Saoudite	Examineur

**Année 2026**

## ***Remerciements***

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels de l'Université Badji Mokhtar- Annaba sous la direction de la professeure ***Zahia BENREDJEM***. Je tiens à la remercier sincèrement pour son encadrement rigoureux, son soutien constant et sa patience tout au long de cette thèse. Je remercie également le professeur ***Mohamed Fouzi GHORAB*** co-promoteur, pour son accompagnement scientifique précieux et ses recommandations qui ont contribué à ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame ***Mouna CHERIFI***, professeur à l'université de Badji Mokhtar- Annaba, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de soutenance.

J'adresse également mes sincères remerciements à Madame ***Souad DJERAD***, professeur à l'université de Badji Mokhtar- Annaba, à Monsieur ***Ahmed MEHELLOU*** professeur à l'université Hamma Lakhdar d'El Oued et à Monsieur ***Ridha DJELLABI*** professeur à l'université Alfaisal Riyad, Arabie Saoudite qui m'ont fait l'honneur et le privilège d'examiner cette thèse.

Ma reconnaissance respectueuse s'adresse à Monsieur ***Rachid DELIMI***, professeur à l'université Badji Mokhtar- Annaba, pour son accompagnement et son aide scientifique qui m'ont permis de progresser dans ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame ***Imene CHAABNA***, Maître de Conférences à l'université Badji Mokhtar- Annaba, pour sa contribution scientifique qu'elle a apportée à ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement toute ma famille pour son aide et son soutien constants, ainsi que toutes les personnes qui m'ont aidée au cours de cette étude.

Je remercie enfin tous les membres du laboratoire LTEVDI.

# "إزالة الملوثات العضوية الثابتة بواسطة التحفيز الضوئي غير المتجانس تحت الإشعاع فوق البنفسجي والإشعاع الشمسي"

## المخلص:

نظرًا للتحديات البيئية المرتبطة بتلوث الموارد المائية، يندرج هذا العمل ضمن تطوير تقنيات مستدامة لمعالجة المياه. يركّز هذا العمل على تقييم كتلة حيوية زراعية استُخدمت في تحضير محفّز ضوئي، بالإضافة إلى المتابعة التجريبية لنهج فعال في التحفيز الضوئي لإزالة الملوثات العضوية في الوسط المائي، وذلك من منظور بيئي واقتصادي.

تم تحضير المحفزين الضوئيين ZnO و ZnO/CA، حيث تم إعداد الفحم النشط من نوى الزيتون المحلية من المنطقة الغربية من الجزائر. وقد خضعت جميع المواد المحضّرة لعمليات توصيف باستخدام تقنيات تحليل متعددة، من بينها حيود الأشعة السينية (XRD)، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وتحليل تشتت الطاقة (EDS)، وتحليل المساحة السطحية النوعية (BET). كما دُرست عملية التحلل الضوئي لصبغة أزرق الميثيلين (BM) بواسطة التحفيز الضوئي غير المتجانس باستخدام المركب ZnO/CA في أنظمة مختلفة، مع الاعتماد على مصادر إشعاع اصطناعية وطبيعية، وتحسين العوامل التجريبية المؤثرة في كفاءة التحلل.

أظهر نظام BM/ZnO/CA الخاضع للإشعاع الشمسي أعلى نسبة إزالة بلغت 100٪ خلال 90 دقيقة، مقارنة بالأنظمة المعتمدة على الأشعة فوق البنفسجية بطول موجي 365 نانومتر، والمتمثلة في التحفيز الضوئي والتحفيز الصوتي-الضوئي، حيث بلغت نسب الإزالة 71٪ و 84٪ على التوالي.

وقد مكّن استخدام مثبطات الأنواع التفاعلية من توضيح الآليات التفاعلية المصاحبة لكل عملية. حيث تم تحديد جذور فوق الأكسيد ( $O_2^{\bullet-}$ ) كأنواع نشطة رئيسية مسؤولة عن النشاط التأكسدي للمركب ZnO/CA، في حين تُظهر عملية التحفيز الصوتي-الضوئي تأثيرًا تآزريًا ناتجًا عن التوليد الصوتي لجذور الهيدروكسيل ( $\bullet OH$ )، مما يؤدي إلى مسار تحلل أكثر كفاءة مقارنة بالعمليات المنفردة.

**كلمات مفتاحية :** التحفيز الضوئي غير المتجانس؛ التحفيز الصوتي-الضوئي؛ ملوثات عضوية؛ أكسيد الزنك؛ الفحم النشط.

## **« Elimination des polluants organiques persistants per photocatalyse hétérogène sous irradiations UV et solaire »**

### **Résumé :**

Au regard des enjeux environnementaux liés à la pollution des ressources en eau, le présent travail de thèse s'inscrit dans le développement de procédés durables de traitement des eaux. Il porte sur l'évaluation d'une biomasse agricole utilisée dans l'élaboration d'un photocatalyseur, ainsi que sur l'étude expérimentale d'une approche de photocatalyse efficace pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux dans une perspective écologique et économique.

Les photocatalyseurs ZnO et ZnO/CA ont été synthétisés, le CA a été préparé à partir de noyaux d'olive locaux provenant de la région ouest d'Algérie. L'ensemble des matériaux a été caractérisé à l'aide des différentes techniques d'analyse, telles que la diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) et l'analyse de la surface spécifique par la méthode de Brunauer–Emmett–Teller (BET). La photodégradation du bleu de méthylène (BM) par la photocatalyse hétérogène a été étudiée en utilisant le composite ZnO/CA dans différents systèmes sous irradiation artificielle et solaire, en optimisant les paramètres expérimentaux influençant le taux de dégradation. Le système BM/ZnO/CA soumis à l'irradiation solaire a permis d'atteindre le taux d'élimination le plus élevé (100%) en 90 min, comparativement aux procédés sous irradiation UV à 365 nm, à savoir la photocatalyse et sonophotocatalyse, qui ont respectivement abouti à des taux d'élimination de 71 et 84 %.

L'utilisation d'inhibiteurs des espèces réactives a permis de mettre en évidence les mécanismes réactionnels à chaque procédé. Les radicaux superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ) ont été identifiés comme les principales espèces responsables de l'activité oxydante du composite ZnO/CA, tandis que le procédé sonophotocatalyse associe de manière synergique la production sonolytique de radicaux  $\bullet OH$ , créant ainsi une voie de dégradation plus efficace que les procédés séparément.

**Mots clés :** Photocatalyse hétérogène ; Sonophotocatalyse ; polluant organique ; Oxyde de zinc ; Charbon actif.

## « Removal of persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis under UV and solar irradiation »

### **Abstract :**

Considering the environmental challenges associated with water pollution, this thesis focuses on the development of sustainable water treatment processes. It investigates the evaluation of an agricultural biomass used for the preparation of a photocatalyst, as well as the experimental study of an efficient photocatalytic strategy for the removal of organic pollutants in aqueous environments, from both ecological and economic perspectives.

ZnO and ZnO/AC photocatalysts were synthesized. The activated carbon (AC) was derived from local olive stones sourced from western Algeria. The materials were characterized using various analytical techniques, including X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis.

The heterogeneous photocatalytic degradation of methylene blue (MB) was investigated using the ZnO/AC composite under different systems, employing both artificial and solar irradiation, while optimizing the experimental parameters affecting the degradation rate. The MB/ZnO/AC system under solar irradiation achieved the highest removal efficiency (100%) within 90 minutes, compared to UV-365 nm-assisted photocatalysis and sonophotocatalysis, which resulted in removal efficiencies of 71% and 84%, respectively.

The use of reactive species scavengers allowed the identification of the dominant reaction mechanisms in each process. Superoxide radicals ( $O_2^{\bullet-}$ ) were identified as the primary active species responsible for the oxidative activity of the ZnO/AC composite, whereas the sonophotocatalytic process synergistically enhanced the generation of hydroxyl radicals ( $\bullet OH$ ), creating a more efficient degradation pathway than the individual processes.

**Key words:** Heterogeneous photocatalysis; Sonophotocatalysis; Organic pollutant; Zinc oxide; Activated carbon.

## Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Références bibliographiques</b> .....	5

### *Chapitre I : Procédés d'oxydation avancée*

I.1 Introduction .....	7
I.2 Espèces réactives oxydantes.....	7
I.2.1 Radicaux hydroxyle.....	8
I.2.2 Radicaux sulfate.....	9
I.2.3 Radicaux superoxyde.....	10
I.2.4 L'oxygène singulet.....	10
I.2.5 L'ozone .....	11
I.2.6 Peroxyde d'hydrogène .....	11
I.3 Classification des procédés d'oxydation avancé.....	11
I.3.1 Procédés chimiques.....	12
I.3.2 Procédés photochimiques.....	14
I.3.3 Procédés électrochimiques .....	16
I.3.4 Procédés sonochimiques .....	17
I.3.5 POA à base de persulfate.....	19
<b>Références bibliographiques</b> .....	23

### *Chapitre II : Photocatalyse hétérogène*

II.1 Introduction.....	26
II.2 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	26
II.3 Classification des photocatalyseurs.....	28
II.3.1 Les oxydes métalliques.....	28
II.3.2 Les sulfures métalliques.....	29
II.3.3 Les nitrures métalliques de transition .....	29
II.3.4 Les matériaux organométalliques.....	30
II.4 Présentation de l'oxyde de zinc.....	30

II.4.1 Propriétés du ZnO.....	31
II.4.2 Limitation du ZnO en photocatalyse.....	34
II.4.3 Méthodes d'amélioration de la performance photocatalytique du ZnO.....	35
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>42</b>

*Chapitre III: Matériels et méthodes d'analyses*

III.1 Réactifs chimiques utilisés.....	46
III.2 Le polluant étudié.....	47
III.2.1 Le bleu de méthylène.....	47
III.3 Synthèse et préparation de matériaux.....	48
III.3.1 Le photocatalyseur ZnO.....	48
III.3.2 Le charbon actif (CA).....	48
III.3.3 Le composite ZnO/CA.....	49
III.4 Dispositif et protocole expérimental.....	49
III.4.1 Le photocatalyse (UV, solaire).....	49
III.4.2 Sonophotocatalyse UV.....	51
III.4.3 Photolyse direct (UV, solaire).....	52
III.4.4 Adsorption.....	52
III.4.5 Sonolyse et sonophotolyse.....	52
III.4.6 Sonocatalyse.....	52
III.5 Méthode d'analyse.....	52
III.6 Caractérisation.....	54
III.6.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	54
III.6.2 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	55
III.6.3 Microscopie Electronique à Balayage et spectroscopie X à Dispersion d'énergie (MEB-EDS) .....	56
III.6.4 Mesure de la surface spécifique (BET-BJH).....	57
III.6.5 Point charge nulle (PCN).....	58
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>59</b>

*Chapitre IV : Caractérisation des catalyseurs synthétisés*

IV.1 Caractérisation des matériaux.....	60
IV.1.1 Diffraction des Rayons X .....	60
IV.1.2 Infrarouge à Transformée de Fourier.....	63

IV.1.3 Analyse Microscopie Electronique à Balayage .....	64
IV.1.4 Analyse Spectroscopie X à Dispersion d'Energie .....	65
IV.1.5 Mesure de la surface spécifique .....	67
IV.1.6 Point Charge Nulle .....	69
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>70</b>
 <b><i>Chapitre V : Résultats et discussion</i></b> 	
V.1 Etude d'adsorption de BM.....	72
V.1.1 Etude de l'adsorption du BM sur les différents matériaux.....	72
V.1.2 Etude de l'adsorption de BM sur le ZnO/CA en fonction du pH .....	73
V.2 Etude de photodégradation du BM.....	75
V.2.1 Photocatalyse UV pour la dégradation du BM.....	75
V.2.1.1 Effet des paramètres sur la photodégradation du BM par ZnO/CA.....	76
V.2.1.2 Espèces réactives dans la photodégradation UV.....	79
V.2.1.3 Réutilisation et stabilité du ZnO/CA en photocatalyse UV.....	80
V.2.2 Sonophotocatalyse UV pour la dégradation du BM .....	81
V.2.2.1 Effet des paramètres sur la sonophotodégradation du BM par ZnO/CA.....	83
V.2.2.2 Espèces réactives dans la sonophotodégradation UV.....	86
V.2.2.3 Réutilisation et stabilité du ZnO/CA en sonophotocatalyse UV.....	88
V.2.3 Photocatalyse solaire pour la dégradation du BM .....	88
V.2.3.1 Effet des paramètres sur la sonophotodégradation du BM par ZnO/CA/solaire...91	
V.2.3.2 Espèces réactives dans le système ZnO/CA/solaire.....	95
V.2.3.3 Réutilisation et stabilité du ZnO/CA en sonophotocatalyse solaire.....	97
V.3 Ordre cinétique de dégradation photocatalytique du BM .....	97
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>101</b>
 <b>Conclusion générale.....</b>	 <b>106</b>

## Liste des tableaux

### *Chapitre I : Procédés d'oxydation avancée*

**Tableau I.1** Potentiel redox de différence ERO.....8

**Tableau I.2** Avantages et inconvénients des différents procédés d'oxydation avancée.....20

### *Chapitre II : Photocatalyse hétérogène*

**Tableau II.1** Les paramètres physiques fondamentaux de la structure du ZnO.....31

### *Chapitre III : Matériels et méthodes d'analyses*

**Tableau III.1** Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....46

**Tableau III.2** Propriétés physico-chimiques de BM .....48

### *Chapitre IV : Caractérisation des catalyseurs synthétisés*

**Tableau IV.1** Composition élémentaire de ZnO/CA, ZnO et CA.....67

**Tableau IV.2** Propriétés structurales des échantillons ZnO, ZnO/CA et CA.....68

### *Chapitre V : Résultats et discussion*

**Tableau V.1** Les valeurs de constante apparente par les différents systèmes (20 mg.L<sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L<sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t = 90 min).....83

**Tableau V.2** Paramètres cinétiques de dégradation du BM en présence du ZnO/CA (20 mg.L<sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L<sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t = 90 min) par les différents systèmes.....98

## Liste des figures

### *Chapitre I : Procédés d'oxydation avancée*

<b>Figure I.1</b> Mécanisme photocatalytique de semiconducteur.....	15
<b>Figure I.2</b> Différentes gammes de fréquences des ondes ultrasonores.....	17
<b>Figure I.3</b> L'évolution des bulles de cavitation microscopiques.....	18

### *Chapitre II : Photocatalyse hétérogène*

<b>Figure II.1</b> Etapes de l'oxydation photocatalytique hétérogène.....	26
<b>Figure II.2</b> Mécanisme photocatalytique de semiconducteur.....	27
<b>Figure II.3</b> La structure wurtzite du ZnO.....	32
<b>Figure II.4</b> Les systèmes photocatalyseurs à hétérojonction de type II.....	37
<b>Figure II.5</b> les systèmes photocatalyseurs à hétérojonction de type Z- scheme.....	38

### *Chapitre III : Matériels et méthodes d'analyses*

<b>Figure III.1</b> Structure chimique du colorant BM .....	47
<b>Figure III.2</b> Installation de la calcination du CA sous vapeur d'eau.....	49
<b>Figure III.3</b> Schéma du dispositif expérimental de photocatalyse UV.....	50
<b>Figure III.4</b> Dispositif expérimental sous irradiation solaire.....	51
<b>Figure III.5</b> Schéma du dispositif expérimental de sonophotocatalyse UV.....	51
<b>Figure III.6</b> Balayage spectrale de BM.....	53
<b>Figure III.7</b> Courbe d'étalonnage du colorant BM.....	54
<b>Figure III.8</b> Diffractomètre à rayons X PANalytical Empyrean.....	54
<b>Figure III.9</b> Illustration géométrique de la loi de Bragg.....	55
<b>Figure III.10</b> Spectromètre IR Affinity-1S (SHIMADZU).....	56
<b>Figure III.11</b> Microscopie électronique à balayage (MEB) FEI de type QUANTA 250.....	57
<b>Figure III.12</b> Instrument Micromeritics ASAP 2420.....	57

**Chapitre IV : Caractérisation des catalyseurs synthétisés**

<b>Figure IV.1</b> Spectre de diffraction de rayon X de ZnO.....	61
<b>Figure IV.2</b> Spectre de diffraction de rayon X de CA.....	61
<b>Figure IV.3</b> Spectre de diffraction de rayon X de ZnO/CA.....	62
<b>Figure IV.4</b> Spectre infrarouge de ZnO/CA, ZnO et CA.....	63
<b>Figure IV.5</b> Images MEB de ZnO (A, B), CA (C, D) et ZnO/CA (E, F).....	64
<b>Figure IV.6</b> Spectres EDS de ZnO, CA, ZnO/CA.....	65
<b>Figure IV.7</b> Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> de ZnO, ZnO/CA et CA.....	67
<b>Figure IV.8</b> La distribution des diamètres de pores de ZnO/CA .....	68
<b>Figure IV.9</b> Détermination graphique du point charge nulle PCN de ZnO, ZnO/CA et CA.....	69

**Chapitre V : Résultats et discussion**

<b>Figure V.1</b> Disparition de BM par les matériaux ZnO/CA, ZnO et CA ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre ~7 ; t = 240 min).....	73
<b>Figure V.2</b> Etude de l'adsorption du BM sur ZnO/CA en fonction du pH ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; t = 240 min).....	74
<b>Figure V.3</b> Photodégradation UV du BM par différents systèmes ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre ~7 ; t = 240 min).....	76
<b>Figure V.4</b> Effet de concentration initial du BM (ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre ~7 ; t = 240 min).....	77
<b>Figure V.5</b> Effet du pH réactionnel ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; t = 240 min).....	78
<b>Figure V.6</b> Effet des espèces réactives piégeant sur la photodégradation du MB sous irradiation UV. ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre ~7 ; t = 240 min).....	79
<b>Figure V.7</b> Cycles de réutilisation du ZnO/CA ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t = 90 min).....	80
<b>Figure V.8</b> Sonophotodégradation UV du BM par différents systèmes ([BM] = 20 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t=180 min).....	82

<b>Figure V.9</b> Effet de la dose de ZnO/CA sur la sonophotodégradation UV de BM ([BM] = mg.L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t =120 min).....	84
<b>Figure V.10</b> Effet de concentration initial du BM (ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t =120 min).....	85
<b>Figure V.11</b> Effet du pH réactionnel ([BM] = 20 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; t =120 min).....	86
<b>Figure V.12</b> Effet des espèces réactives piégeant sur la sonophotodégradation du MB ([BM] = 20 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t = 120 min)).....	87
<b>Figure V.13</b> Cycles de réutilisation du ZnO/CA ([BM] = 20 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t = 90 min).....	88
<b>Figure V.14</b> Photodégradation solaire du BM par différents systèmes ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t =240 min).....	90
<b>Figure V. 15</b> Taux de minéralisation du BM par système ZnO/CA/solaire ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA =1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t =90 min).....	90
<b>Figure V.16</b> Effet de la dose de ZnO/CA sur la photodégradation solaire du BM ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t = 90 min).....	91
<b>Figure V.17</b> Effet de concentration initial du BM (ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t =90 min).....	92
<b>Figure V.18</b> Effet du pH réactionnel ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; t =90 min).....	93
<b>Figure V.19</b> Effet des sels sur la photodégradation solaire du BM ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t =90 min).....	94
<b>Figure V.20</b> Effet des espèces réactives piégeant sur la photodégradation du MB sous irradiation solaire ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t =90 min). .....	95
<b>Figure V.21</b> Effet des espèces réactives piégeant sur la photodégradation du MB sous irradiation solaire ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t =90 min)..... .....	96
<b>Figure V.22</b> Cycles de réutilisation du ZnO/CA ([BM] = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L <sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t =90 min).....	97
<b>Figure V.23</b> Représentation de $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$ en fonction du temps de dégradation de BM.....	100
<b>Figure V.24</b> Représentation de $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ en fonction du temps de dégradation de BM.....	100

*Liste des abréviations*

POA	Procédés d'oxydation avancée
ZnO	Oxyde de zinc
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
CdS	Sulfure de cadmium
ZnS	Sulfure de zinc
SrTiO <sub>3</sub>	Titanate de Strontium
C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Nitride de carbone graphitique
e <sup>-</sup>	Electron
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
h <sup>+</sup>	Trou positive
UV	Ultraviolets
US	Ultrasons
BM	Bleu de méthylène
CA	Charbon actif
ERO	Espèces réactives de l'oxygène
•OH	Radicaux hydroxyle
O <sub>2</sub> • <sup>-</sup>	Radicaux superoxyde
RO <sub>2</sub> •	Radicaux peroxyde
HO <sub>2</sub> •	Radicaux hydroperoxyde
<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	Oxygène singulet
SO <sub>4</sub> • <sup>-</sup>	Radicaux sulfate
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde d'hydrogène
HOCl	Acide hypochloreux
O <sub>3</sub>	Ozone
Ph	Cycle aromatique benzénique
R•	Radical organique
X•	Radical halogène
V	Volt
ENH	Electrode normale à hydrogène

HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ion hydrogénosulfate
pH	Potentiel hydrogène
E°	Potentiel électrochimique standards
MOF	Metal–Organic Frameworks
PS	Persulfate
NMT	Nitrures métalliques de transition
NTC	Nanotubes de carbone
C60	Fullerène
GR	Graphène
GO	Oxyde de graphène
DRX	Diffracton des rayons X
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDS	Energy dispersive spectrometry
MEB	Microscopie électronique à balayage
BET	Brunaur-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
PCN	Point Charge Nulle
DCO	Demande chimique en oxygène
UVA	Ultraviolet A

# *Introduction générale*

## Introduction générale

La préservation des ressources en eau est devenue une question majeure pour la gestion environnementale. Il est essentiel de maîtriser le cycle de l'eau et de limiter l'impact des polluants persistants, difficiles à éliminer et souvent toxiques, afin de protéger durablement les ressources hydriques et les écosystèmes aquatiques.

La capacité naturelle de l'eau à dissoudre de nombreux composés favorise la dispersion de certaines substances chimiques dans les eaux de surface ainsi que leur infiltration dans le sol, ce qui altère la qualité de l'eau et représente un risque pour l'environnement et la santé humaine, même à de très faibles concentrations [1].

L'expansion des industries textiles est considérée comme l'un des principaux secteurs consommateurs d'eau et comme une source majeure de contaminants émergents sous forme de colorants [2]. Elle entraîne une pollution importante des eaux et constitue une menace pour la vie aquatique, en empêchant le passage de la lumière solaire vers les cours d'eau et provoquant l'épuisement de l'oxygène dissous [3].

Les colorants synthétiques sont largement utilisés en grande quantité pour la coloration du papier, de la laine, de la soie et du coton, et sont également employés dans les industries agroalimentaire, cosmétique et pharmaceutique. Ces substances sont difficilement biodégradables et persistent dans l'environnement en raison de leur grande stabilité à la température, à la lumière, à l'eau et à d'autres substances [4].

Les procédés de traitement physiques et chimiques, tels que l'adsorption, la floculation, l'électrocoagulation et la filtration membranaire, ne permettent pas d'éliminer efficacement ce type de polluants émergents. Ils conduisent souvent à leur concentration ou à leur transfert vers une autre phase, et nécessitent un traitement de purification supplémentaire [5].

Les procédés d'oxydation avancés (POA) représentent l'une des méthodes les plus puissantes pour l'assainissement environnemental, et permettent de pallier les lacunes des procédés de traitement conventionnels [6]. Ils reposent sur la génération d'espèces réactives à fort potentiel oxydant [7].

Parmi les procédés d'oxydation avancés (POA), la photocatalyse a attiré une attention particulière en raison de sa capacité à exploiter des sources d'énergie plus écologiques, telles

que l'énergie solaire, permettant de réduire de plus de 90 % l'impact environnemental associé à la consommation énergétique et à l'utilisation de produits chimiques [1]. Elle est largement reconnue pour son efficacité dans la dégradation des polluants organiques, se distinguant par sa simplicité et sa capacité à générer une forte concentration de radicaux actifs [8].

Le processus de photocatalyse à base de semi-conducteurs repose sur l'interaction lumière-matière conduit à la formation d'espèces réactives de l'oxygène [9]. L'efficacité des photocatalyseurs, tels que ZnO, TiO<sub>2</sub>, CdS, ZnS, SrTiO<sub>3</sub> et C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, est généralement déterminée par l'absorption de la lumière, qui excite les électrons (e<sup>-</sup>) de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), laissant un trou (h<sup>+</sup>) dans la BV et déclenchant immédiatement des réactions photoredox [10].

En tant que photocatalyseur semi-conducteur important, l'oxyde de zinc (ZnO) est l'un des matériaux les plus attractifs pour les applications photocatalytiques en raison de son fort potentiel redox, de sa non-toxicité, de son caractère respectueux de l'environnement et de son faible coût par rapport à d'autres oxydes métalliques [11]. Cependant, son efficacité est limitée par la recombinaison rapide des paires électron-trou photoinduites, la faible utilisation de l'énergie solaire, la photocorrosion du ZnO sous irradiation UV et sa faible surface spécifique [12]. L'intégration de matériaux à base de carbone dans le ZnO permet d'améliorer ses performances en optimisant ses propriétés électroniques, sa stabilité et son efficacité photocatalytique [13].

Parmi les matériaux carbonés, le charbon actif (CA) est largement employé pour former des composites ZnO/charbon actif en raison de sa conductivité élevée et de sa stabilité chimique. La formation de ces composites introduit du carbone dans le réseau cristallin du ZnO, ce qui crée des niveaux d'énergie intermédiaires et réduit l'énergie de sa bande interdite. De plus, la durée de vie des électrons et des trous photogénérés est prolongée grâce au transfert des électrons photoexcités vers le carbone présent à la surface du catalyseur [14].

Pour renforcer la photoactivité du ZnO, un procédé combiné, la sonophotocatalyse, est mis en œuvre [15]. De manière synergique, l'efficacité de la dégradation des polluants aqueux par le semi-conducteur est améliorée par la combinaison des ultrasons (US) et de l'irradiation ultraviolette (UV). Différents phénomènes chimiques et mécaniques induits par

ultrasons reposent sur la cavitation acoustique, favorisant la génération d'une plus grande quantité de radicaux réactifs et l'augmentation de la surface active du catalyseur [16].

Dans le but d'élaborer un photocatalyseur à base d'oxyde de zinc présentant des performances améliorées, une stabilité renforcée, un coût réduit et un caractère respectueux de l'environnement pour la dégradation de polluants organiques récalcitrants, ce travail porte sur la valorisation d'un déchet agroalimentaire pour la production de charbon actif, lequel a été incorporé au ZnO synthétisé afin d'optimiser ses propriétés photocatalytiques. Dans cette optique, le noyau d'olive a été retenu comme matière première pour la préparation du charbon actif. Les performances du matériau élaboré ont été évaluées à travers la dégradation du bleu de méthylène (BM) en utilisant des sources d'irradiation naturelle et artificielle par les techniques photo- et sono-photo-catalyse.

Le présent manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Les deux premiers chapitres sont consacrés à une synthèse bibliographique. Le premier chapitre présente une vue d'ensemble des procédés d'oxydation avancée (POA), en abordant les notions fondamentales relatives aux espèces réactives oxydantes, ainsi qu'une classification des différents POA, tout en mettant en évidence les avantages et les inconvénients de chaque procédé.

Le deuxième chapitre porte plus particulièrement sur la photocatalyse hétérogène. Il expose ses principes fondamentaux, sa classification et ses mécanismes, et présente un aspect relatif d'oxyde de zinc, incluant la description de ses principales propriétés physico-chimiques, de ses limitations ainsi que des approches généralement utilisées pour l'amélioration de ses performances photocatalytiques.

Le troisième chapitre décrit l'ensemble des réactifs chimiques utilisés, les méthodes de préparation des différents catalyseurs, les dispositifs et protocoles expérimentaux, ainsi que les techniques de caractérisation et d'analyse mises en œuvre.

Le quatrième chapitre présente les résultats de la caractérisation des matériaux préparés ; à savoir le ZnO, le CA et le composite ZnO/CA. Le cinquième chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ; ainsi que leur discussion, concernant l'étude de l'élimination du BM par les trois matériaux. Cette partie débute par l'évaluation de la capacité d'adsorption du polluant étudié sur les matériaux préparés, puis examine la photodégradation du BM par les procédés photocatalyse hétérogène sous irradiation UV, la sono-photocatalyse UV, ainsi que la photo-catalyse hétérogène sous irradiation soalire. Elle

comprend également l'optimisation des principaux paramètres influençant la réaction de dégradation, l'identification des espèces réactives générées, ainsi que l'évaluation de la stabilité des matériaux au cours de leur utilisation. Enfin, ce travail s'achève par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

## Références bibliographiques

[1] Ortiz, I., Rivero, M. J., Margallo, M. (2019). Advanced oxidative and catalytic processes. In *Sustainable Water and Wastewater Processing* (Charis M. Galanakis & Evita Agrafioti, Eds.), pp. 161–201. Oxford, UK: Elsevier.

[2] Mohamed, A., Mahanna, H., Samy, M. (2024). Synergistic effects of photocatalysis-periodate activation system for the degradation of emerging pollutants using GO/MgO nanohybrid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2), 112248.

[3] Pirsahab, M., Moradi, N. (2021). A systematic review of the sonophotocatalytic process for the decolorization of dyes in aqueous solution : Synergistic mechanisms, degradation pathways, and process optimization. *Journal of Water Process Engineering*, 44, 102314.

[4] Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 16, 100678.

[5] Samy, M., Mossad, M., & El-Etriby, H. K., Synthesized nano titanium for methylene blue removal under various operational conditions. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 165: pp. 374–381.

[6] Saravanan, A., Deivayanai, V. C., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Hemavathy, R. V., Harshana, T., Alagumalai, K. (2022). A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*, 308, 136524.

[7] Samy, M., Alalm, M. G., Khalil, M. N., Ezeldean, E., El-Dissouky, A., Nasr, M., & Tawfik, A., Treatment of hazardous landfill leachate containing 1,4-dioxane by biochar-based photocatalysts in a solar photo-oxidation reactor. *Journal of Environmental Management*, 2023, 332: 117402.

[8] Theerthagiri, J., Lee, S. J., Karuppasamy, K., Arulmani, S., Veeralakshmi, S., Ashokkumar, M., & Choi, M. Y., Application of advanced materials in sonophotocatalytic processes for the remediation of environmental pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125245.

- [9] Thongam, D. D., & Chaturvedi, H. (2021). Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis. *Nano Express*, 2(1), 012005.
- [10] Qi, K., Qi, H., Xie, Y., & Wang, Y. (2017). Enhanced photocatalytic performance of ZnO through coupling with carbon materials. *普通化学*, 3(1), 113.
- [11] Goulart, L. A., Santos, G. O., Eguiluz, K. I., Salazar-Banda, G. R., Lanza, M. R., Saez, C., & Rodrigo, M. A. (2021). Towards a higher photostability of ZnO photo-electrocatalysts in the degradation of organics by using MMO substrates. *Chemosphere*, 271, 129451.
- [12] Babar, S. B., Gavade, N. L., Bhopate, D. P., Kadam, A. N., Kokane, S. B., Sartale, S. D., Bhuse, V. M. (2019). An efficient fabrication of ZnO–carbon nanocomposites with enhanced photocatalytic activity and superior photostability. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(2), 1133–1147.
- [13] Han, C., Yang, M. Q., Weng, B., & Xu, Y. J. (2014). Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(32), 16891–16903.
- [14] Van Hung, N., Nguyet, B. T. M., Nghi, N. H., & Khieu, D. Q. (2021). Photocatalytic degradation of methylene blue by using ZnO/longan seed activated carbon under visible-light region. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(1), 446-459.
- [15] Dhull, P., Sudhaik, A., Raizada, P., Thakur, S., Nguyen, V. H., Van Le, Q., & Singh, P. (2023). An overview on ZnO-based sonophotocatalytic mitigation of aqueous phase pollutants. *Chemosphere*, 333, 138873.
- [16] Khataee, A., Rad, T. S., Nikzat, S., Hassani, A., Aslan, M. H., Kobya, M., & Demirbaş, E. (2019). Fabrication of NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide (NiFe-LDH/rGO) nanocomposite with enhanced sonophotocatalytic activity for the degradation of moxifloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 375, 122102.

# *Chapitre I*

## I.1 Introduction

Au cours des dernières décennies, de nombreuses recherches ont été orientées vers le développement de technologies puissantes et efficaces pour éliminer les polluants organiques récalcitrants dans les ressources en eau.

Dans ce contexte, l'oxydation chimique représente un procédé majeur, définie comme la transformation de polluants par des agents oxydants en substances moins toxiques et plus facilement (bio) dégradables, notamment grâce à la formation de composés à chaîne moléculaire plus courte. Elle permet simultanément la dégradation des composés organiques responsables de la couleur, de l'odeur et du goût, contribue également à l'élimination des micro-organismes [1].

Parmi les procédés d'oxydation chimique, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont de plus en plus utilisés dans la purification et le traitement de l'eau. Ils sont particulièrement efficaces pour la destruction des toxines naturelles, des contaminants émergents, des pesticides et d'autres micropolluants difficiles à éliminer par les traitements conventionnels. Les premières références aux POA remontent à 1987, lorsque Glaze les a définis comme des procédés « impliquant la génération de radicaux hydroxyle en quantité suffisante pour affecter la purification de l'eau ». Depuis les années 1990, la définition et le développement de ces procédés se sont élargis, intégrant divers méthodes de génération de radicaux hydroxyle et d'autres espèces réactives de l'oxygène, notamment les radicaux anions superoxydes, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène singulet [2].

## I.2 Espèces réactives oxydantes

Dans les procédés d'oxydation avancée, l'efficacité de la dégradation des polluants repose essentiellement sur la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ERO). Divers types des espèces produits selon la variété de procédé d'oxydation, regroupent à la fois des radicaux libres et des formes non radicalaires. Un radical libre est généralement défini comme une espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés, parmi lesquels figurent les radicaux hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ), superoxyde ( $\text{O}_2\bullet^-$ ), peroxyde ( $\text{RO}_2\bullet$ ) et hydroperoxyde ( $\text{HO}_2\bullet$ ). Ces radicaux libres peuvent être générés à partir de précurseurs non radicalaires

tels que le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), l'acide hypochloreux ( $\text{HOCl}$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ) ou encore l'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ) [3]. En principe, chaque espèce possède un potentiel d'oxydation caractérisé par son potentiel standard d'oxydoréduction : plus l'agent oxydant est puissant, plus son potentiel d'oxydoréduction est élevé (Tableau I.1).

**Tableau I.1** Potentiel redox de différence ERO [4].

Espèce oxydant	Potentiel redox (V/ENH)
$\cdot\text{OH}$	2.7
$\text{SO}_4^{\cdot-}$	2.5-3.1
$\text{O}_2^{\cdot-}$	2.4
$^1\text{O}_2$	2.2
$\text{O}_3$	2.07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1.78
$\text{HO}_2^{\cdot}$	1.7

### I.2.1 Radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$

Le radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) est le principal agent oxydant dans la plupart des POA. Il présente plusieurs caractéristiques [5, 6] :

- Non sélectif, il réagit avec la quasi-totalité des contaminants organiques.
- Bonne stabilité sur une large plage de pH, allant jusqu'à pH 10.
- Très réactif, il présente des constantes de réaction de l'ordre de  $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , ce qui le rend plus rapide que les techniques conventionnelles.
- Facile à générer par diverses méthodes, il constitue une technique polyvalente pour divers polluants.
- Inoffensif et écologique, il oxyde complètement les polluants et produit des sous-produits non toxiques.

**Mécanismes réactionnels des radicaux hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  :**

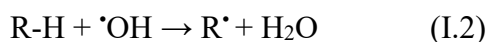
La chimie réactionnelle des espèces oxydantes peut varier d'une espèce à l'autre. Selon les littératures, Le mode d'action des radicaux  $\cdot\text{OH}$  avec les composés organiques peuvent réagir selon trois mécanismes principaux :

*Addition d'hydroxyle (Hydroxylation)*

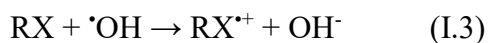
C'est une réaction d'addition électrophile sur une liaison insaturée des composés organiques où le radical  $\cdot\text{OH}$  attaque les régions riche en nuage électronique sur des systèmes contenant un ou plusieurs cycles aromatiques ou des liaisons multiples Carbone-Carbone [7, 8]. Par exemple :

*Arrachement d'atome d'hydrogène (Déshydrogénation)*

L'oxydation des composés organiques par les radicaux  $\cdot\text{OH}$  peuvent se faire par l'abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaines des groupes C-H, N-H ou O-H [6].

*Transfère d'électrons (Redox)*

C'est un phénomène de transfert direct d'électrons qui induit des molécules ionisées. Cette réaction ne s'observe pas beaucoup avec les composés organiques et n'intervient que lorsque les deux mécanismes précédents (abstraction d'hydrogène et l'addition d'hydroxyle) sont inhibés par de multiples substances d'halogène ou l'encombrement stérique [8].

**I.2.2 Radicaux sulfate  $\text{SO}_4^{\cdot-}$** 

Le radical sulfate est considéré parmi les espèces les plus oxydantes, Le radical réagit avec les polluants organiques, conduisant à leur oxydation. En raison de potentiel redox élevé 2.5-3.1 V/ENH, l'anion radical sulfaté possède une demi de vie relativement longue (entre 30-40  $\mu\text{s}$ ) et une vitesse de réaction avec les composés organiques de  $10^6$ - $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . En plus, les radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  présentent une sélectivité plus élevée des composés riches en

électrons qui sont très sensibles aux groupes substituants des composés aromatiques [6, 7].

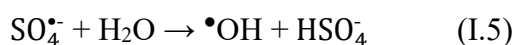
#### *Mode de réaction avec les radicaux sulfates*

Le contact des radicaux sulfate avec les composés organiques induit une oxydation ou minéralisation directe, comme il peut réagir avec l'eau et produit ainsi les radicaux hydroxyle. Les séries des réactions radicalaires sont présentées ci-dessous [9] :

Oxydation directe par les radicaux sulfate

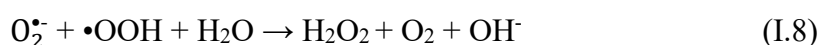
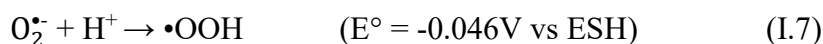


Production et Oxydation par les radicaux hydroxyle



### **I.2.3 Radicaux superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$**

Le radical superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  est une espèce oxydante nucléophile et un réducteur faible, très instable, il pourrait être facilement protoné en milieu acide ( $\text{pH} < 4,8$ ) et transformé en radical hydroperoxyde ( $\bullet\text{HO}_2$ ) (Equation I.7) puis diprotoné en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equation I.8) [10,11].



Les radicaux superoxyde peuvent provoquer la dégradation de composés organiques par une étape initiale d'abstraction d'hydrogène, ce qui conduit généralement à la formation de radicaux carbonés qui peuvent ensuite réagir avec l'oxygène pour former des intermédiaires peroxy. La dégradation de ces derniers peut, à son tour, aboutir à la formation de produits de dégradation [4].

### **I.2.4 L'oxygène singulet $^1\text{O}_2$**

L'oxygène singulet est un oxydant hautement sélectif dans la voie non radicalaire, capable d'oxyder les composés organiques insaturés par attaque électrophile et abstraction d'électrons. L'interaction de l'oxygène singulet avec les alcènes engendre des produits de dégradation variables selon leur structure. Pour les composés phénoliques contenant des groupes électrodonneurs, l'oxygène singulet peut agir comme accepteur d'électrons pour former des radicaux superoxyde [4].

La vitesse de réaction de  $^1\text{O}_2$  avec la plupart des composés organiques est inférieure à celle avec les radicaux. Plusieurs études ont montré que la vitesse de réaction de l'oxygène singulet avec des composés organiques varie de  $10^4$  à  $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Dans cette plage, il est difficile d'obtenir une élimination rapide des polluants organiques par l'oxygène singulet dans les milieux aquatiques réels [4].

Les POA médiés par le  $^1\text{O}_2$  sont considérés comme une méthode de décontamination prometteuse en raison de leur bonne résistance à la matrice aqueuse dans le traitement des eaux usées. Mais aussi, la minéralisation des composés organiques par l'oxygène singulet ne devrait pas être une solution pratique en raison du faible potentiel redox de l'oxygène singulet [12].

### **I.2.5 L'ozone $\text{O}_3$**

L'ozone moléculaire est un oxydant puissant intervenant dans la réaction d'ozonation directe, c'est une espèce relativement sélective et lente pour la dégradation des polluants, avec des constantes de vitesse typiques de l'ordre de  $1-10^3 \text{ (M}^{-1} \text{ sec}^{-1})$ . Par conséquent, la dégradation conduit souvent à la formation de divers intermédiaires, avec une minéralisation incomplète [5].

### **I.2.6 Peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2$**

Le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est un oxydant polyvalent largement utilisé dans le traitement de l'eau et la remédiation environnementale, que ce soit par ajout direct ou par génération in situ. Il peut oxyder directement les composés organiques ou se décomposer pour former des radicaux hydroxyle très réactifs, capables d'activer des liaisons fortes, telles que les liaisons  $\text{sp}^2 \text{ C-H}$  du benzène, conduisant potentiellement à une minéralisation complète [10].

## **I.3 Classification des procédés d'oxydation avancée**

Les procédés d'oxydation avancée (POA) regroupent un ensemble de technologies reposant sur la génération d'espèces oxydantes puissantes, capables de dégrader une large gamme de polluants organiques et inorganiques récalcitrants. Ces procédés peuvent être classés en plusieurs catégories selon le mode de production des radicaux hydroxyle ou d'autres oxydants réactifs. Parmi les principaux types, on distingue les POA chimiques (ozonation, procédés de Fenton), les POA photochimique (photolyse, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/chlore, photocatalyse), les POA électrochimiques (électro-Fenton, oxydation

anodique), les POA sonochimiques (sonocatalyse, sonophotocatalyse), ainsi que les procédés à base de sulfates réactifs. Les avantages et les limites propres à chaque catégorie de POA sont résumés dans le tableau I.2.

### I.3.1 Procédé chimique

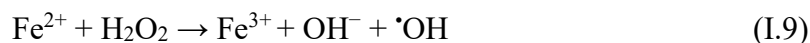
Le procédé chimique repose sur l'utilisation de réactifs chimiques afin de produire l'agent oxydant responsable de la dégradation des polluants. Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et l'ozone (O<sub>3</sub>) sont les réactifs oxydants les plus fréquemment utilisés, ce qui conduit ainsi respectivement aux procédés de Fenton et l'ozonation [6].

#### Procédé de Fenton

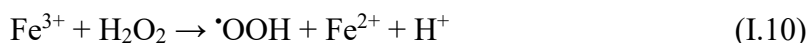
La technologie d'oxydation de Fenton peut être divisée en réaction de Fenton homogène et réaction de Fenton hétérogène (Fenton like)

##### • *Oxydation de Fenton homogène* [6]

En photocatalyse homogène, le catalyseur et le composé ciblé sont dans la même phase. La réaction de Fenton repose généralement sur l'activation du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par un catalyseur à base de fer généralement d'un sel de fer (II) soluble en milieu acide pour produit les radicaux hydroxyle (Equation I.9)



La réaction se fait par une oxydation de l'ion ferreux (cation Fe<sup>2+</sup>) en ion ferrique (cation Fe<sup>3+</sup>) en présence de peroxyde d'hydrogène qui agit comme agent oxydant issu d'une addition externe ou d'une génération in situ. L'ion ferrique est réduit en ion ferreux en présence d'une autre molécule de peroxyde d'hydrogène (Equation I.10).



Divers facteurs dépendent de l'efficacité de la réaction de Fenton tels que, le pH du milieu réactionnel, la température et le rapport molaire optimal entre l'ion de fer (II) et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui doit être bien choisi afin d'éviter le piégeage des espèces oxydantes et d'assurer une bonne dégradation des polluants [13].

##### • *Oxydation de Fenton hétérogène (Fenton like)*

Dans ce type d'oxydation, des catalyseurs solides peuvent être utilisés pour surmonter les lacunes du procédé de Fenton homogène, mis en œuvre une application dans une large gamme de pH et une utilisation circulaire de catalyseur empêche la lixiviation des ions fer dans l'eau et la production de boues [13].

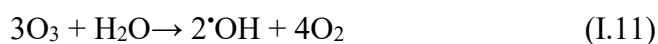
Les catalyseurs Fenton hétérogènes comprennent principalement : les minéraux de fer (la magnétite, la goethite, la ferrite, etc), le fer zérovalent (ZVI), des métaux simples et des oxydes métalliques ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , Pd, etc), matériaux chargés en fer et en oxyde de fer et les supports couramment utilisés (le charbon actif, l'alumine, l'argile etc). Les structures organométalliques (MOF), qui sont des matériaux fonctionnels cristallins composés d'ions de métaux de transition et de ligands organiques. Bien que les avantages et progrès réalisés de ce procédé, il reste limité par une faible capacité de traitement des volumes d'eau et au traitement des boues [14].

### L'ozonation

L'ozone ( $\text{O}_3$ ) est un oxydant puissant capable de dégrader les composés organiques par deux mécanismes d'ozonation [15]:

(i) ozonation direct : une réaction sélective et relativement lente (de l'ordre de minute) au cours de laquelle l'ozone réagit principalement avec la forme ionisée et dissociée des composés organiques.

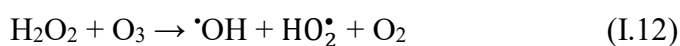
(ii) ozonation indirect : plus rapide et moins sélective et repose sur la formation de radicaux hydroxyle générés par la décomposition de l'ozone (Equation I.11).



La quantité de radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) produite par ozonation directe n'est pas suffisante pour la dégradation des polluants. Pour cela, le couplage de l'ozone avec un autre oxydant peut améliorer l'efficacité de dégradation des polluants et favoriser la minéralisation complète des produits finaux.

#### • Peroxone ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )

La pérozonation repose sur une réaction rapide entre l'ozone ( $\text{O}_3$ ) et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , qui génère des radicaux hydroxyles, comme indiqué dans l'équation (I.12) [6].



### I.3.2 Procédé photochimique

Le procédé d'oxydation photochimique consiste à utiliser l'énergie lumineuse en présence d'oxydants tels que ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ) ou en association avec des catalyseurs comme ( $Fe^{2+}$ ,  $TiO_2$ ) afin d'améliorer la production d'espèces oxydantes et ainsi la dégradation des polluants.

Ce procédé s'effectue selon deux voies principales : la photodécomposition en présence d' $O_3$  ou de  $H_2O_2$  sous rayonnement UV ou l'oxydation photocatalytique en présence d'un catalyseur photoactif [13].

#### La photodécomposition en présence d' $O_3$ ou de $H_2O_2$

C'est un procédé simple où les rayons ultraviolets (lumière UV) sont utilisés pour décomposer  $H_2O_2$  et  $O_3$ , entraînant la formation de radicaux hydroxyle ( $\cdot OH$ ) pour la dégradation des polluants.

##### • $H_2O_2/UV$

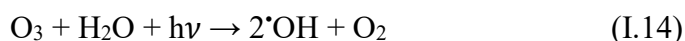
Le processus est initié par la décomposition de  $H_2O_2$  par le rayonnement UV, absorbé à des longueurs d'onde de 200 à 300 nm, qui déclenche et rompt la liaison O-O de  $H_2O_2$  et produit des radicaux hydroxyle.



Cependant, le coefficient d'absorption molaire de  $H_2O_2$  est relativement faible dans la région UV, et il est nécessaire d'utiliser de fortes concentrations de peroxyde d'hydrogène pour une dégradation efficace des polluants cibles [6].

##### • $O_3/UV$

En présence du rayonnement UV, l'ozone en solution aqueuse absorbe les rayons de longueur d'onde entre 200 et 360 nm et conduit à la formation de radicaux  $\cdot OH$  par la dissociation photolyse, comme indique l'équation (I.14) [13] :



#### La photocatalyse

Dans ce procédé, les rayonnements lumineux UV/solaire sont réalisés par l'activation d'un catalyseur qui accélère un ensemble de réactions d'oxydation et de réduction qui ont lieu dans la dégradation de polluant [13].

### • La photocatalyse hétérogène

En présence d'une irradiation UV ou solaire, les photocatalyseurs semi-conducteurs absorbent des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de leur bande interdite. Cette absorption provoque l'excitation d'électron vers la bande de conduction, laissant simultanément des trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence. Les paires  $e^-/h^+$  photo générés déclenchent des réactions d'oxydation et de réduction, conduisant respectivement la formation d'espèces réactives oxydants  $\cdot\text{OH}$  et  $\cdot\text{O}_2$  responsable à la dégradation de polluant. Les réactions peuvent être représentées par les équations suivantes :

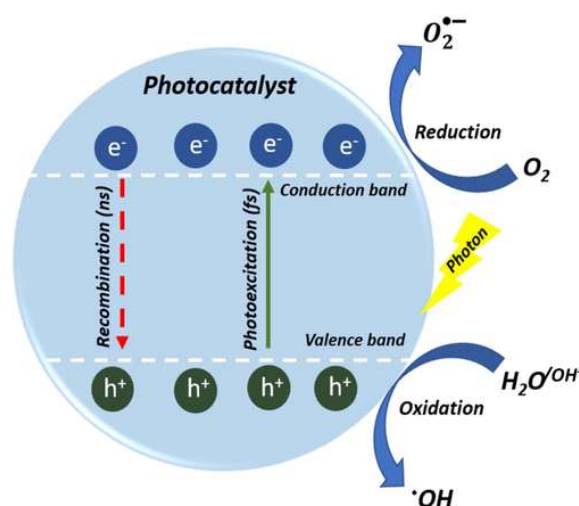
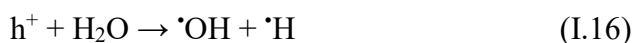
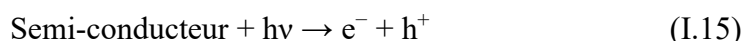
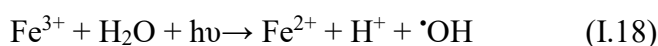


Figure I.1 Mécanisme photocatalytique de semiconducteur [16].

### • La photocatalyse homogène (Photo-Fenton)

Le procédé de Fenton peut être amélioré par l'ajout de rayonnement UV ou d'énergie solaire et est appelé alors Photo-Fenton. Ce procédé permet la réduction photolytique des ions ferriques en ions ferreux (Equation I.18), ce qui régénère le catalyseur nécessaire au procédé augmentant ainsi la formation de radicaux  $\cdot\text{OH}$  et ainsi remédier au problème d'accumulation d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  responsable de la formation de boues.

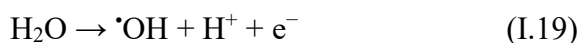


### I.3.3 Procédé électrochimique

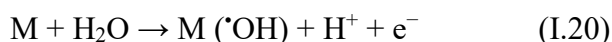
Dans ce procédé, les espèces oxydantes, telles que les radicaux hydroxyle, sont générées par une réaction électrochimique. Le procédé d'oxydation avancée électrochimique est ensuite classé en génération directe de radicaux hydroxyle appelée oxydation anodique et indirect par génération électrocatalytique in situ du réactif de Fenton (procédé électro-Fenton) [13]

#### Oxydation anodique

Dans l'oxydation anodique, les radicaux  $\cdot\text{OH}$  sont formés directement à la surface de l'anode par oxydation de l'eau en l'absence de produits chimiques



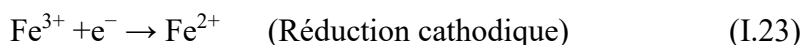
Le mécanisme catalytique commence par la génération de radicaux hydroxyle hétérogènes à la surface du catalyseur métallique par oxydation anodique de l'eau, notés  $\text{M}(\cdot\text{OH})$ . Ces radicaux hydroxyle participent ensuite à l'oxydation des matières organiques, comme illustré dans les équations (I.20 et I.21) [13].



Certains facteurs dépendent de l'efficacité de l'oxydation anodique telle que, l'intensité du courant, la nature du matériau de l'électrode, le pH et la température du milieu réactionnel, la concentration du polluant organique, la concentration de l'électrolyte et le transfert de masse entre l'anode et l'eau traitée [6].

#### • *Le procédé Electro-Fenton*

Le procédé Electro-Fenton repose sur la génération électrochimique de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à la cathode par réduction de l'oxygène dissous en milieu acide, associée à la régénération continue de l'ion ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) qui agit comme catalyseur dans la cellule électrochimique aqueuse. Ces réactions cathodiques peuvent être représentées par les équations (I.22) et (I.23) :



La vitesse de production de la réaction peut être contrôlée en ajustant le courant appliqué dans la cellule électrochimique, tandis que la régénération continue de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  permet de limiter la formation de boues ferriques lors du procédé Electro-Fenton. [6, 13].

Les procédés d'oxydation électrochimique avancée (POEA) sont des technologies plus respectueuses de l'environnement, car l'électron agit comme un réactif propre. Ils sont également plus efficaces, capables de dégrader des composés très récalcitrants, tel que l'acide cyanurique, qui résiste à l'oxydation par les radicaux  $\bullet\text{OH}$  dans les POA conventionnels. Un autre avantage des POEA est leur modularité : la nature des espèces oxydantes ou réductrices électrogénérées peut être contrôlée en fonction des matériaux d'électrode et des conditions opératoires. Malgré ces avantages, les POEA présentent une consommation énergétique élevée et une complexité de mise en œuvre à grande échelle, ce qui limite leur application industrielle.

#### I.3.4 Procédé sonochimique

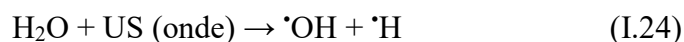
La génération d'un agent oxydant dans ce procédé est obtenue par l'apport d'ultrasons comme source d'énergie. Ce procédé peut être physique ou combiné à des réactifs chimiques ou des catalyseurs.

Les ultrasons sont définis comme des ondes sonores dont la fréquence est supérieure à celle de l'audition humaine. En sonochimie, les ondes ultrasonores (20 kHz–10 MHz) peuvent être divisées en deux classes selon leur fréquence. Les ondes ultrasonores basse fréquence (20 kHz–2 MHz) sont utilisées pour influencer les processus et réactions chimiques en produisant de la cavitation dans les liquides, et les ondes haute fréquence (2–10 MHz) sont généralement utilisées dans le domaine médical (Figure I.2) [17].



Figure I.2 Différentes gammes de fréquences des ondes ultrasonores.

La sonochimie désigne les processus chimiques induits par le passage d'ondes ultrasonores à travers des milieux liquides. La propagation d'ultrasons à hautes fréquences dans un liquide entraîne la formation de bulles qui croissent, s'effondrent et implosent violemment, générant des ondes de choc à des températures ( $\sim 5000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et pressions ( $\sim 2000$  atmosphères) extrêmement élevées (Figure I.3). Ces conditions provoquent la fission homolytique des molécules d'eau, conduisant à la formation de radicaux hydroxyle et à des réactions d'oxydation [18].



Les radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) interviennent dans la dégradation des polluants organiques, comme présenté dans l'équation (I.25) :

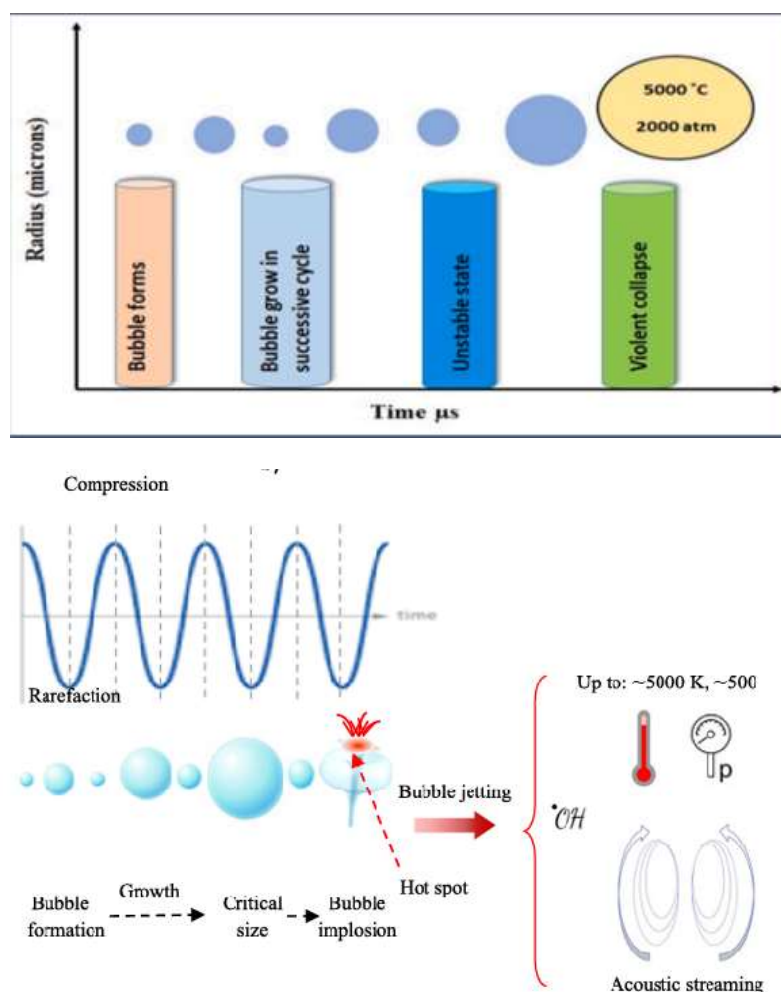


Figure I.3 L'évolution des bulles de cavitation microscopiques.

L'application des ultrasons est très énergivore et présente un rendement électrique relativement faible par rapport à d'autres technologies. Pour améliorer l'efficacité du procédé, les ultrasons peuvent être couplés à un catalyseur et une irradiation UV (sonocatalyse et sonophotocatalyse). Ces procédés hybrides offrent des avantages supplémentaires, notamment un rendement énergétique supérieur grâce à la synergie entre les techniques couplées [19].

### **Sonocatalyse et sonophotocatalyse**

Ces deux procédés combinent l'utilisation d'un catalyseur avec la sonolyse (sonocatalyse) ou la photocatalyse et la sonocatalyse (sonophotocatalyse), dans le but d'améliorer les performances de chaque méthode de traitement et de favoriser la minéralisation complète des polluants en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . L'objectif principal de cette combinaison est de réduire les coûts d'exploitation et la durée du traitement. Quatre facteurs contribuent à accélérer la sonophotocatalyse [20, 21] :

- 1- Amélioration du transfert de masse des polluants organiques entre la phase liquide et la surface du catalyseur.
- 2- Nettoyage continu de la surface du catalyseur par les ondes ultrasonores, évitant l'accumulation de polluants et de leurs intermédiaires produits lors de la dégradation.
- 3- Stimulation de la production des radicaux hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ).
- 4- Prévention de l'aggrégation des particules de catalyseur en solution grâce aux effets physiques de la cavitation acoustique, ce qui augmente la surface active disponible pour la réaction.

### **I.3.5 POA à base de persulfate**

Les procédés d'oxydation avancée à base de radicaux sulfate (RS-POA) ont suscité un intérêt croissant en tant qu'alternative aux POA conventionnels, en raison de leur simplicité de leur polyvalence et de leur facilité d'utilisation [22].

Les principaux précurseurs chimiques des radicaux sulfate dans les procédés d'oxydation avancée (POA) sont le persulfate (PS) et le peroxymonosulfate (PMS), qui présentent une forte capacité d'oxydation grâce à leur potentiel redox standard élevé ( $E^\circ = 2,5-3,1 \text{ V}$ ). Par conséquent, le PS et le PMS sont peu coûteux et stables dans des conditions ambiantes. La génération de radicaux sulfate ( $\text{SO}_4\bullet^-$ ) à partir du persulfate peut être

réalisée par différentes méthodes, notamment : l'utilisation de catalyseurs homogènes ou hétérogènes, l'apport d'énergie externe (thermique, solaire, UV, plasma, ultrasons, etc.), des techniques électrochimiques, ou encore l'emploi de matériaux carbonés et de métaux/oxydes de transition [23].

**Tableau I.2** Avantages et inconvénients des différents procédés d'oxydation avancée [22, 24].

Procédé d'oxydation avancé		Avantages	Inconvénients
Oxydation Chimique	Procédé de Fenton	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Haute performance</li> <li>• Décomposition facile de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>• Fonctionnement à température ambiante</li> <li>• Utilisation de réactifs chimiques peu coûteux et absence d'apport énergétique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Production accrue de boues ferreuses</li> <li>• pH complexe</li> <li>• Risques liés au stockage et à la manipulation des réactifs</li> </ul>
	Ozonation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Potentiel d'oxydation supérieur à celui du chlore.</li> <li>• Oxydant puissant</li> <li>• Inhibe les bactéries et les champignons</li> <li>• Source renouvelable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessité d'un dosage élevé</li> <li>• Coûteux</li> <li>• Processus complexe</li> </ul>

<b>Oxidation photochimique</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Utilisation d'une source d'énergie naturelle</li><li>• Faible utilisation de catalyseur</li><li>• Coût réduit</li><li>• Réutilisabilité et recyclage des photocatalyseurs</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Difficulté d'isolation du catalyseur</li><li>• Faible sélectivité d'adsorption</li></ul>
<b>Oxidation Electrochimique</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Élimination des composés hautement toxiques</li><li>• Absence de sous-produit dangereux</li><li>• Traitement de nouveaux contaminants</li><li>• Réalisable en l'absence de catalyseur additionnel</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Source d'énergie nécessaire</li><li>• Entretien des électrodes</li><li>• consommation énergétique élevée</li></ul>

<b>Oxydation sonochimique</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Nécessite une quantité minimale de réactifs</li><li>• Formation de radicaux réactifs par cavitation acoustique</li><li>• Réaction rapide</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Usure des équipements de traitement</li><li>• Coût élevé</li></ul>
<b>Oxydation à base de persulfate</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Potentiel d'oxydation stable sur une large plage de pH</li><li>• Efficace pour la dégradation des matières organiques dans les eaux usées</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Risque de contamination par des ions sulfate</li><li>• Risque de présence d'ions métalliques en cas d'activation hétérogène</li></ul>

**Références bibliographiques**

- [1] Libralato, G., et al., Toxicity assessment of wastewater after advanced oxidation processes for emerging contaminants degradation. In: *Visible Light Active Structured Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminants*, Elsevier, 2020, pp. 195–211.
- [2] O'Shea, K.E., Dionysiou, D.D., Advanced oxidation processes for water treatment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(15), 2112–2113.
- [3] Dong, C., et al., A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs). *Chemosphere*, 2022, 308, 136205.
- [4] Wang, J., Wang, S., Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401, 126158.
- [5] Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z., Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 1993, 13(5–7), 361–377.
- [6] Kumari, P., Kumar, A., Advanced oxidation process: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutants. *Results in Surfaces and Interfaces*, 2023, 11, 100122.
- [7] Mousset, E., Oturan, N., Oturan, M.A., An unprecedented route of  $\bullet\text{OH}$  radical reactivity evidenced by an electrocatalytical process: Ipso-substitution with perhalogenocarbon compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226, 135–146.
- [8] Zazou, H., *Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA)*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est / Université Ibn Zohr (Agadir), 2015.
- [9] Ismail, L., *Étude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux  $\text{OH}\bullet$  et  $\text{SO}_4\bullet^-$* . Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2016.
- [10] Xiong, L., Tang, J., Strategies and challenges on selectivity of photocatalytic oxidation of organic substances. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(8), 2003216.

- [11] Ma, D., et al., Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*, 2021, 275, 130104.
- [12] Xie, Z.H., et al., Review of characteristics, generation pathways and detection methods of singlet oxygen generated in advanced oxidation processes (AOPs). *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468, 143778.
- [13] Kurian, M., Advanced oxidation processes and nanomaterials—A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021, 2, 100090.
- [14] Wang, J., Zhuan, R., Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Science of the Total Environment*, 2020, 701, 135023.
- [15] Deng, Y., Zhao, R., Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 2015, 1(3), 167–176.
- [16] Gusmao, C., et al., Advances in fluidized bed photocatalysis: Bridging gaps, standardizing metrics, and shaping sustainable solutions for environmental challenges. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(34), 14967–14982.
- [17] Theerthagiri, J., et al., Application of advanced materials in sonophotocatalytic processes for the remediation of environmental pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412, 125245.
- [18] Zewde, A.A., Zhang, L., Li, Z., Odey, E.A., A review of the application of sonophotocatalytic process based on advanced oxidation process for degrading organic dye. *Reviews on Environmental Health*, 2019, 34(4), 365–375.
- [19] Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U., Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 2018, 139, 118–131.
- [20] Yap, H.C., Pang, Y.L., Lim, S., Abdullah, A.Z., Ong, H.C., Wu, C.H., A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(1), 601–628.

[21] Abdurahman, M.H., Abdullah, A.Z., Shoparwe, N.F., A comprehensive review on sonocatalytic, photocatalytic, and sonophotocatalytic processes for the degradation of antibiotics in water: Synergistic mechanism and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413, 127412.

[22] Ganiyu, S.O., Sable, S., El-Din, M.G., Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429, 132492.

[23] Chen, G., Yu, Y., Liang, L., Duan, X., Li, R., Lu, X., Wang, S., Remediation of antibiotic wastewater by coupled photocatalytic and persulfate oxidation system: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408, 124461.

[24] Saravanan, A., Deivayanai, V.C., Kumar, P.S., Rangasamy, G., Hemavathy, R.V., Harshana, T., Alagumalai, K., A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*, 2022, 308, 136524.

# *Chapitre II*

## II.1 Introduction

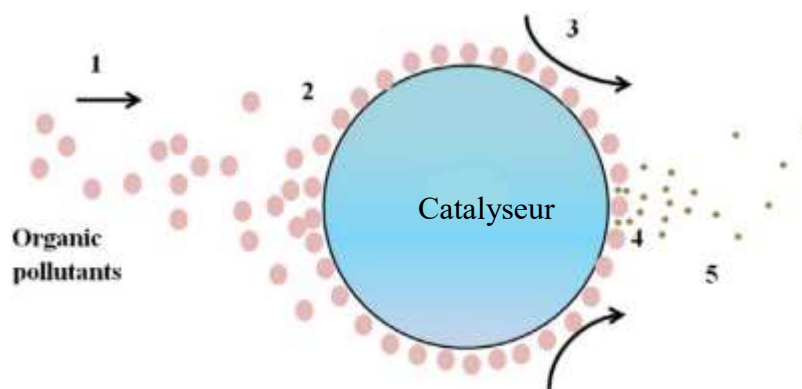
Comparée aux procédés d'oxydation avancée (POA), l'oxydation photocatalytique occupe une place croissante dans des domaines tels que la production d'hydrogène par photodécomposition de l'eau, la réduction du CO<sub>2</sub> en carburants, la synthèse chimique propre et la protection de l'environnement [1].

Dans le traitement des eaux usées organiques, cette technologie offre une approche plus écologique, performante et économiquement avantageuse. Elle associe une capacité élevée de dégradation des polluants à un bon potentiel de recyclage, ce qui en fait une option prometteuse pour les procédés avancés d'épuration [2].

Ces dernières décennies, la photocatalyse hétérogène a fortement progressé et attire un intérêt croissant dans les domaines de l'énergie et de l'environnement. Elle utilise des semi-conducteurs comme photocatalyseurs pour éliminer des composés organiques et inorganiques en phase aqueuse ou gazeuse, ce qui permet des applications efficaces en dépollution, en traitement de l'eau potable et dans plusieurs secteurs industriels [3].

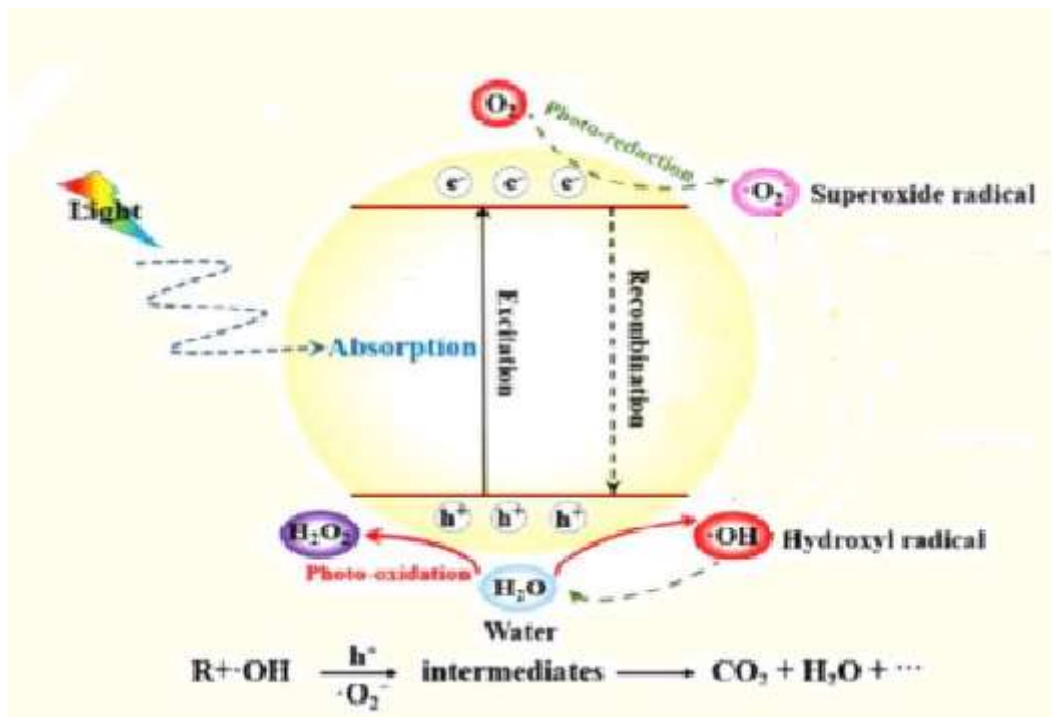
## II.2 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est une réaction chimique dans lequel la lumière active un catalyseur. Pour le traitement des eaux polluées, cette réaction s'effectue sur des photocatalyseurs, dispersés ou immobilisés sur un support [4]. Les principales étapes de l'oxydation photocatalytique hétérogène sont illustrées à la Figure II.1 [5].



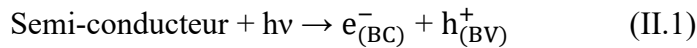
**Figure II.1.** Etapes de l'oxydation photocatalytique hétérogène.

1. Diffusion des polluants organiques depuis la phase liquide vers la surface du photocatalyseur.
2. Adsorption des polluants sur la surface du photocatalyseur.
3. Réactions d'oxydation et de réduction des polluants adsorbés.
4. Désorption des produits formés.
5. Transfert des produits de l'interface photocatalyseur vers le milieu.

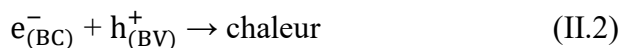


**Figure II.2.** Mécanisme photocatalytique de semiconducteur.

Les photocatalyseurs sont généralement des matériaux semi-conducteurs capables d'absorber des photons dont l'énergie est supérieure ou égale à celle de leur bande interdite. Cette absorption induit le transfert d'un électron ( $e^-$ ) vers la bande de conduction (CB) [6], créant simultanément une lacune électronique, un trou ( $h^+$ ) dans la bande de valence (VB) (Equation II.1). Les paires  $e^-/h^+$  ainsi photogénérées sont suffisamment puissantes pour induire divers réactions d'oxydation et de réduction des substances chimiques adsorbées à la surface du catalyseur [7]. Une partie de ces paires participe directement dans la dégradation du polluant, tandis que l'autre contribue à la formation des espèces réactives d'oxygène (ERO) [2]. Le mécanisme générale de la photocatalyse est résumé dans la Figure II.2.



Les trous photogénérés dans la bande de valence peuvent se recombiner avec les électrons photo-excités présents dans la bande de conduction, dissipant alors l'énergie sous forme de chaleur (Equation II.2). La présence d'oxygène permet de limiter ce phénomène indésirable en agissant comme piègeur d'électrons et prolonge ainsi la recombinaison des paires d'électrons-trous tout en formant les radicaux superoxyde  $\cdot\text{O}_2^-$  (Equation II.3). Tandis que, les trous de la bande de valence peuvent réagir avec les molécules d'eau et conduisent à la formation de radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ). (Equation II.4) [8]. Les radicaux hydroxyle et les anions superoxyde réactifs ainsi générés peuvent interagir avec les polluants, entraînant leur dégradation ou leur transformation en sous-produits moins nocifs.



### II.3 Classification des photocatalyseurs

Les photocatalyseurs peuvent être classés en différents types, selon plusieurs critères tels que leur composition, leur taille, leurs dimensions, leurs propriétés électriques, etc. Ils sont généralement classés en plusieurs catégories :

#### II.3.1 Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques se distinguent par leur importance technologique dans les domaines de la dépollution environnementale et de l'électronique, en raison de leur capacité à générer des porteurs de charge lorsqu'ils sont excités par une énergie appropriée. Leur structure électronique favorable, leurs propriétés d'absorption de la lumière ainsi que leurs caractéristiques de transport de charge les rendent particulièrement adaptés à une utilisation comme photocatalyseurs [9].

Divers nanomatériaux à base d'oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre (CuO), l'oxyde de magnésium (MgO), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), l'oxyde de bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'oxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>), sont largement employés dans de nombreuses applications. Cette

diversité s'explique par leurs différents rapports métal/oxygène, leurs propriétés structurales et optiques variées, ainsi que leur aptitude à faciliter la dissociation de l'eau sous irradiation solaire, offrant ainsi une meilleure efficacité d'utilisation des électrons en photocatalyse [8].

Bien que les oxydes métalliques présentent d'excellentes performances photocatalytiques, ils souffrent néanmoins de certaines limitations, notamment l'agrégation des particules, la recombinaison rapide des porteurs de charge, ainsi qu'une faible sensibilité dans la région du visible. Ces facteurs limitent la cinétique de transfert de charge et conduisent à une réduction du rendement photocatalytique global [7].

### II.3.2 Les sulfures métalliques

En raison de leur forte réactivité et de leur sensibilité à la lumière, les sulfures métalliques semi-conducteurs représentent des matériaux prometteurs pour des applications énergétiques et environnementales durables. Des composés tels que PbS, CdS, ZnS, MoS<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>S et CoS<sub>2</sub> permettent de convertir efficacement l'énergie lumineuse en énergie chimique, tout en facilitant la dégradation de polluants. Leur bande interdite relativement étroite favorise leur excitation sous lumière visible et infrarouge, tandis que la présence d'un nombre élevé de sites actifs en surface contribue directement à leur haute efficacité photocatalytique [10].

Ces semi-conducteurs à base de sulfures métalliques sont considérés comme des matériaux économiques, respectueux de l'environnement, renouvelables et propres. Cependant, leur efficacité photocatalytique reste limitée par plusieurs inconvénients, tels que la faible utilisation de l'énergie solaire, la recombinaison rapide des paires électron-trou photoexcitées et l'autocorrosion due à l'accumulation des trous photogénérés à la surface. Ces effets peuvent déstabiliser leurs structures d'interface et réduisent leur activité catalytique lors de l'oxydation de l'eau [11].

### II.3.3 Les nitrures métalliques de transition (NMT)

Les nitrures de métaux de transition (NMT) constituent une classe de semi-conducteurs particulièrement performants en photocatalyse. Leur conductivité élevée, associée à une bande interdite étroite, permet une séparation et un transfert efficaces des porteurs photogénérés, favorisant ainsi la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique. Parmi les composés les plus étudiés figurent Ta<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ag<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et Zn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, qui ont

démontré des performances prometteuses dans diverses applications photocatalytiques [12, 13].

De plus, la performance photocatalytique des NMT dépend étroitement de leurs caractéristiques structurales et morphologiques, telles que les défauts de surface, les joints de grains interfaciaux et la monodispersion des particules, qui influencent la réactivité des sites actifs et le transport des porteurs photo-générés [14].

### II.3.4 Les matériaux organométalliques

Les structures métal-organiques (MOF) constituent une classe de matériaux cristallins poreux, formés par l'assemblage de nœuds métalliques (ions ou clusters) et de ligands organiques. Leur architecture unique confère une surface spécifique élevée, une grande diversité topologique et des pores modulables, propriétés qui les rendent particulièrement adaptés à des applications photocatalytiques. Grâce à cette porosité et à leur structure bien organisée, les MOF permettent une absorption efficace de la lumière solaire et facilitent le transfert des charges photo-générées, optimisant ainsi les réactions de photodégradation. Ces matériaux sont notamment exploités pour le traitement environnemental, en particulier pour la dégradation de colorants organiques et d'autres polluants [15].

Cependant, la performance et la durabilité des MOF sont limitées par la stabilité structurelle et la lixiviation des métaux. Ces propriétés dépendent directement des interactions entre les nœuds métalliques et les ligands organiques, rendant le design précis du matériau essentiel pour assurer à la fois son efficacité photocatalytique et sa stabilité [16].

### II.4 Présentation de l'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un photocatalyseur semi-conducteur prometteur, largement répandu dans la nature et est considérablement moins cher, possède nombreuses propriétés qui le distinguent des autres oxydes. Il se caractérise notamment par son potentiel redox élevé, sa non-toxicité et son respect de l'environnement en raison de son innocuité pour la santé des êtres vivants [17, 18].

En raison de ses propriétés physico-chimiques et optoélectroniques, le ZnO est utilisé dans de nombreux domaines, notamment la catalyse, les capteurs, la médecine, les

cellules solaires, les dispositifs de mémoire, l'électronique et la spintronique, l'agriculture pour lutter contre les maladies des cultures et comme biofertilisant [8].

#### II.4.1 Propriétés du ZnO

Les propriétés du ZnO se répartissent en plusieurs catégories selon leur nature, parmi lesquelles les propriétés électriques, optiques, mécaniques, magnétiques et thermiques [19].

#### Structures cristallines du ZnO

L'oxyde de zinc cristallise principalement selon trois structures distinctes : la structure hexagonale wurtzite, la structure cubique zinc-blende et la structure halite (rocksalt), observée périodiquement [20]. Les principaux paramètres physiques caractéristiques la structure du ZnO sont présentés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** Les paramètres physiques fondamentaux de la structure du ZnO. [21]

Paramètre physique	Valeur typique
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Constantes de maille	$a = b = 0,32495 \text{ nm}$ ; $c = 0,52069 \text{ nm}$
Point de fusion	1975 °C
Densité	5,66 g/cm <sup>3</sup>
Indice de réfraction	2.01
Largeur de bande interdite (E <sub>g</sub> )	3,4 eV, directe
Masse effective des électrons	0,24 (en unités de masse électronique)
Masse effective des trous	0,59 (idem)
Énergie de liaison des excitons	60 meV
Constante diélectrique statique	8,656

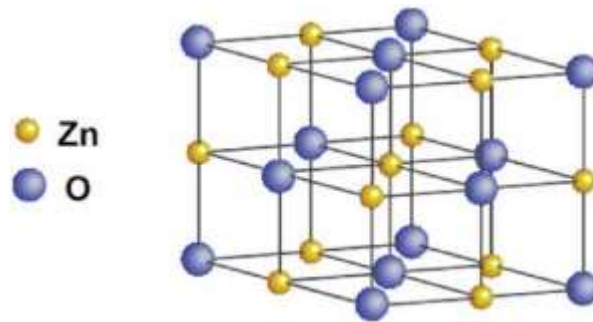
À température et pression ambiantes, le ZnO cristallise dans une structure hexagonale wurtzite, qui constitue la phase thermodynamiquement la plus stable et la forme la plus couramment rencontrée du ZnO. Cette structure est composée de deux sous-réseaux hexagonaux compactés : l'un formé par les cations Zn<sup>2+</sup> et l'autre par les anions O<sup>2-</sup>. Chaque atome de Zn est tétraédriquement coordonné à quatre atomes d'oxygène, et

inversement. Schématiquement, la structure wurtzite peut être représentée comme une succession de plans alternés d'ions zinc et oxygène, empilés le long de l'axe c (Figure II.3) [22].

La coordination tétraédrique induit une symétrie polaire le long de l'axe hexagonal, entraînant un effet piézoélectrique et une polarisation spontanée dans le cristal. Cette polarisation constitue un facteur majeur influençant la croissance cristalline lors de la synthèse de nanostructures de ZnO [23].

La divergence d'énergie de surface engendre la formation de surfaces Zn-(0001) chargées positivement et O-(0001) chargées négativement, en raison de la nature ionique opposée des atomes et de la présence d'un moment dipolaire normal. Ces surfaces présentent des facettes spécifiques ou de fortes reconstructions superficielles afin de maintenir la stabilité énergétiques du cristal [20].

La structure zinc-blende est métastable et peut être stabilisée artificiellement, par exemple par croissance sur des substrats à structure cubique. À une pression relativement élevée (~10 GPa), le ZnO peut se transformer en structure halite (rocksalt), qui reste cependant relativement rare [20].



**Figure II.3** La structure wurtzite du ZnO.

### Propriétés optiques du ZnO

L'étude optique d'un matériau porte sur son interaction avec la lumière. Les propriétés optiques dépendent de caractéristiques physiques telles que les états électroniques et vibrationnels, ainsi que la présence et la nature des défauts et d'impuretés, qui fournissent des informations précieuses sur le comportement des semi-conducteurs [21].

Le ZnO de type n est un semi-conducteur à large bande interdite directe (3,37 eV) et possède une énergie de liaison des excitons élevée de 60 meV à température ambiante. Il présente de bonnes propriétés électro-optiques et une grande stabilité sous rayonnement de haute énergie. Grâce à la recombinaison des paires d'électron-trou générées et d'énergie d'exciton supérieure à celle du GaN (25 meV), le ZnO permet une émission excitonique efficace à température ambiante. Ces propriétés font du ZnO un matériau photonique particulièrement prometteur pour les applications dans les domaines UV et bleu [23].

### **Photoluminescence du ZnO**

Les différentes formes de ZnO ; les films minces, les nanocristaux et les monocristaux, etc. présentent généralement deux bandes de rayonnement caractéristiques. La première est une bande à courte longueur d'onde, proche du bord d'absorption du cristal, appelée luminescence de bord. La seconde est une bande large à plus grande longueur d'onde, dont le maximum se situe typiquement dans le vert du spectre [24].

En générale, la photoluminescence des nanostructures de ZnO se caractérisent par deux régions principales d'émission [23] :

1. Émission UV : également appelée émission de bande étroite, elle est attribuée à la recombinaison des excitons (recombinaison électron-trou ou recombinaison de bande à bande). Dans des échantillons hautement cristallins, cette émission UV est particulièrement intense.
2. Émission visible : généralement centrée dans le vert, elle est liée à la recombinaison d'électrons avec des lacunes d'oxygène et des trous photoexcités dans la bande de valence. L'intensité de cette émission augmente avec la concentration de défauts et d'impuretés dans le cristal.

Ces deux contributions expliquent le spectre photoluminescent typique des nanostructures de ZnO et sont essentielles pour leurs applications dans les dispositifs photoniques et optoélectroniques.

### **Propriétés électriques du ZnO**

Le ZnO présente une conductivité électrique intrinsèque de type n, principalement due à la présence de zinc interstitiels. Il possède une bonne mobilité électronique, ce qui le rend particulièrement adapté aux applications électroniques et optoélectroniques [25].

Les orbitales électroniques des atomes d'oxygène et de zinc, organisées selon une structure tétraédrique, subissent une hybridation de type  $sp^3$ , influençant directement les propriétés électroniques du matériau. De plus, les études basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré que ces propriétés varient significativement selon la forme géométrique et l'orientation cristalline des nanostructures de ZnO [26].

### Propriétés mécaniques et électromécanique du ZnO

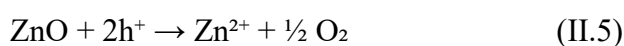
Le ZnO présente généralement une dureté relativement faible, comprise entre 4 et 5 GPa selon la technique d'indentation utilisée. Cette caractéristique doit être prise en compte lors de la conception et du traitement des dispositifs à base de ZnO. L'indentation de la structure cristalline entraîne une diminution significative de la luminescence excitonique, soulignant l'influence directe des contraintes mécaniques sur les propriétés optiques. L'orientation cristalline du ZnO, comme indiqué précédemment, entraîne également des propriétés mécaniques différentes [23].

Les nanostructures de ZnO (nanofils, nanorods, nanotubes, nanobelts, nanoflowers, etc.) présentent un fort potentiel pour la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique, ce qui les rend particulièrement adaptées aux nanogénérateurs piézoélectriques [25].

#### II.4.2 Limitation du ZnO en photocatalyse

Le ZnO est largement étudié comme matériau photocatalytique, mais son utilisation demeure limitée par plusieurs contraintes intrinsèques. Les principaux obstacles sont les suivants [27, 28] :

1- La photocorrosion : représente l'une des limitations majeures du ZnO, car elle altère sa structure et entraîne une diminution significative de sa photoactivité et de sa photostabilité. La dégradation structurelle, mise en évidence lors d'essais prolongés sous irradiation lumineuse, compromet la durabilité et l'utilisation à long terme du ZnO en photocatalyse. Ce phénomène résulte principalement de l'interaction entre les trous photoinduits et les défauts oxygène ( $O_2$ ) en surface, ainsi que de la réaction avec les groupes libres présents sur le ZnO. Le processus de photocorrosion peut être schématisé par l'équation (II.5) illustrant la dissolution photo-induite du ZnO et sa transformation partielle sous irradiation.



2- Le taux de recombinaison élevé des porteurs photogénérés : constitue un facteur limitant majeur de la performance photocatalytique du ZnO. Les électrons et trous générés lors de l'irradiation se recombinent rapidement, ce qui empêche leur participation aux réactions de surface. Cette recombinaison rapide diminue drastiquement l'efficacité de conversion photochimique et réduit le rendement quantique global du ZnO.

3- La pollution secondaire : correspond à la dispersion involontaire de nanoparticules de ZnO dans l'eau traitée. Cette persistance des particules dans le milieu peut provoquer une contamination supplémentaire et compromettre la qualité finale de l'eau. Ce phénomène soulève également des préoccupations environnementales et sanitaires, limitant l'application sécurisée du ZnO en traitement des effluents.

4- La difficulté de séparation du photocatalyseur ZnO nanostructuré : représente un défi majeur dans les procédés photocatalytiques. En raison de leur taille nanométrique, les particules de ZnO sont difficiles à récupérer efficacement après traitement. Cette difficulté de séparation réduit la possibilité de réutilisation du photocatalyseur, augmente les coûts opérationnels et accentue le risque de pollution secondaire.

#### **II.4.3 Méthodes d'amélioration de la performance photocatalytique du ZnO**

De nombreux travaux ont été consacrés à l'optimisation des performances photocatalytiques du ZnO, en vue de résoudre ses limitations intrinsèques. Les principales stratégies incluent la modification de surface avec des nanoparticules de métaux nobles, la formation d'hétérostructures avec d'autres semi-conducteurs ou des nanomatériaux carbonés, ainsi que le dopage d'atomes métalliques ou non métalliques pour ajuster les propriétés électroniques et photochimiques du matériau [29].

##### **Dopage du ZnO**

Le dopage consiste à introduire des impuretés dans le réseau cristallin du ZnO afin d'optimiser sa bande interdite et d'améliorer ses performances photocatalytiques. Ce procédé permet de modifier les propriétés photoélectriques, d'étendre la réponse spectrale vers la lumière visible et de faciliter la séparation des porteurs de charge. Les atomes dopants créent des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite, servant de pièges à électrons ou de sites de capture de trous, réduisant ainsi la recombinaison électron-trou et augmentant l'efficacité quantique [30, 31].

### > *Dopage métallique*

Le dopage avec des ions métalliques permet le transfert d'électrons du semi-conducteur vers le métal, enrichissant la surface métallique en charges négatives et laissant des trous dans le ZnO. Ce processus améliore la capture de la lumière, le transport des électrons et la stabilité du photocatalyseur [27].

Les métaux utilisés incluent notamment : Au, Ag, Ni, Mn, Fe, Zn et Al, ainsi que les métaux alcalins, de transition et les terres rares. L'introduction de ces dopants augmente la réponse du ZnO à la lumière visible et améliore son activité photocatalytique en augmentant l'efficacité quantique [30].

### > *Dopage non-métallique*

Le dopage non métallique implique le remplacement partiel des atomes d'oxygène dans le réseau ZnO par des atomes tels que C, N ou S. Cette substitution provoque la formation des défauts de lacunes d'oxygène et crée des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite, améliorant ainsi l'activité photocatalytique en lumière visible [31].

Pour un dopage efficace, les éléments substituants doivent avoir une électronégativité inférieure à celle de l'oxygène ou présenter un rayon atomique proche de celui de l'oxygène. Ces conditions assurent une incorporation stable dans le réseau cristallin et maximisent l'amélioration des propriétés photocatalytiques [30].

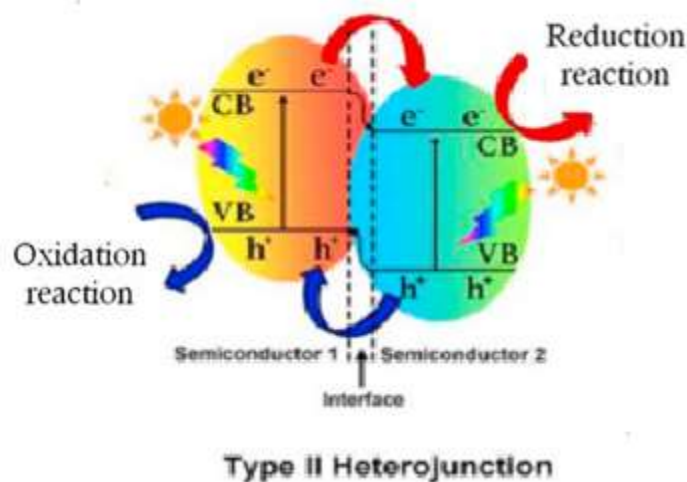
### **Construction d'hétérojonctions**

Le couplage du ZnO avec d'autres semi-conducteurs pour former des hétérojonctions est une stratégie efficace pour améliorer ses performances photocatalytiques. Les interactions interfaciales entre deux matériaux permettent d'obtenir de nouvelles propriétés qui n'existent pas dans les nanomatériaux individuels [30].

Les systèmes photocatalytiques à hétérojonction sont constitués de deux semi-conducteurs présentant des bandes interdites d'énergie appropriées. Une telle structure favorise la séparation efficace des charges photoinduites, améliorant ainsi l'activité photocatalytique [32]. À l'interface, un champ électrique interne peut se former, facilitant le transport des électrons et des trous vers des directions opposées. Cela améliore la récupération de la

lumière, la séparation et le transport des charges, tout en renforçant la stabilité du ZnO grâce à la protection apportée par le semi-conducteur couplé [22].

Les architectures à hétérojonction sont classées en trois types principaux : type I, type II et type III. Parmi elles, la hétérojonction de type II est la plus courante pour améliorer les performances du ZnO. Sa configuration permet une séparation efficace des électrons et des trous, réduisant significativement leur recombinaison et augmentant l'efficacité photocatalytique. Dans ce type de jonction, les électrons photoexcités migrent du semi-conducteur I vers le semi-conducteur II grâce à la position plus négative de la bande de conduction du semi-conducteur I, tandis que les trous se déplacent dans la direction opposée via la bande de valence plus positive du semi-conducteur II [32]. Cette séparation complète des porteurs est illustrée à la Figure II.4.



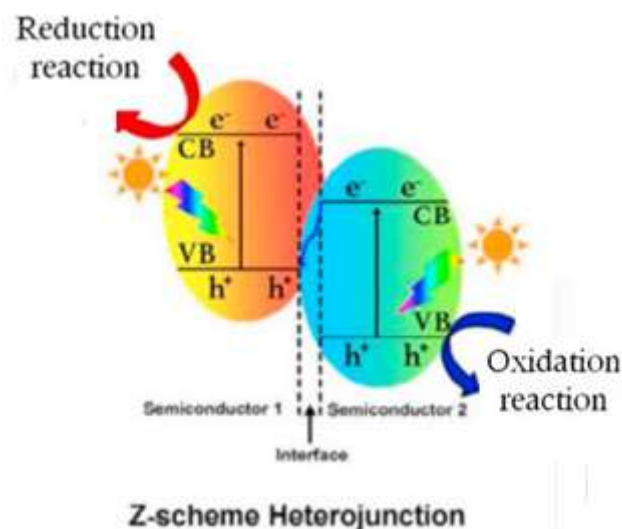
**Figure II.4** Les systèmes photocatalyseurs à hétérojonction de type II.

Cependant, bien que les hétérojonctions de type II améliorent la séparation des charges, elles peuvent réduire la capacité redox globale du système, car les réactions de réduction et d'oxydation se produisent sur des semi-conducteurs ayant des potentiels plus faibles. Pour pallier cette limitation, le concept de photocatalyseur à schéma Z a été proposé par Bard *et al.* en 1979, afin de maximiser le potentiel redox des systèmes à hétérojonction [33].

Le système photocatalytique à hétérojonction de schéma Z est différent du système photocatalytique à hétérojonction classique (Figure II.5). Sous l'effet de la lumière, les électrons photogénérés sur le semi-conducteur II migrent vers le semi-conducteur I, qui

possède le potentiel de réduction le plus élevé, tandis que les trous photogénérés restent sur le semi-conducteur II, dont le potentiel d'oxydation est le plus fort. Cette disposition permet une séparation spatiale des porteurs de charge et un accumulant des électrons et des trous sur les semi-conducteurs présentant les potentiels de réduction et d'oxydation les plus élevés respectivement.

La séparation des charges est plus facile dans une hétérojonction de schéma Z que dans une hétérojonction de type II classique. Dans le schéma Z, la force d'attraction électrostatique entre les électrons photogénérés sur la bande de conduction du semi-conducteur II et les trous sur la bande de valence du semi-conducteur I facilite la migration des électrons. En revanche, dans l'hétérojonction de type II classique, la répulsion électrostatique entre les électrons des deux semi-conducteurs peut limiter leur migration. Ainsi, le schéma Z offre des avantages significatifs pour une réduction photocatalytique plus efficace que l'hétérojonction de type II classique [30].



**Figure II.5** les systèmes photocatalyseurs à hétérojonction de type Z- scheme.

### Optimisation morphologique

Il est bien reconnu que la taille, la forme et la morphologie des matériaux catalytiques conditionnent fortement leurs performances. Dans le domaine de la dépollution environnementale par photocatalyse, les nanomatériaux à morphologies contrôlées jouent un rôle essentiel, car ces paramètres influencent directement leur surface spécifique, la densité de défauts structuraux et la mobilité des porteurs de charge.

La conception morphologique permet ainsi d'optimiser des propriétés déterminantes telles que l'absorption et la diffusion des photons, ainsi que la séparation des électrons et des trous. Plusieurs études ont montré que des architectures particulières du ZnO tubulaires, sphériques, florales, en tiges, en bâtonnets ou en feuillets améliorent significativement la surface active et, par conséquent, les performances photocatalytiques [8].

### **Couplage avec les matériaux carbonés**

Les matériaux carbonés à réseaux massifs de carbone  $\pi$ -conjugués, tels que le fullerène (C<sub>60</sub>), les nanotubes de carbone (NTC), le graphène et le charbon actif (CA), peuvent être associés au ZnO afin d'améliorer son activité photocatalytique. Grâce à leur structure électronique, ces matériaux peuvent fonctionner comme réservoirs de photoélectrons, en stockant et en facilitant le transfert des électrons photogénérés du ZnO vers les réactifs. Ils peuvent également agir comme photosensibilisateurs, renforçant ainsi la capacité d'absorption lumineuse du photocatalyseur [34].

#### **> Les nanotubes de carbone (NTC)**

Les nanotubes de carbone (NTC) à structure unidimensionnelle (1D) sont largement utilisés comme supports et modificateurs de catalyseurs en raison de leurs excellentes capacités d'adsorption et de leur stabilité chimique. Ils ont également été explorés pour la construction de composites semi-conducteurs performants présentant une excellente activité photocatalytique.

Grâce à leur géométrie 1D, les NTC possèdent une orbitale moléculaire  $\pi$ -conjuguée cylindrique continue, leur conférant une capacité de transfert d'électrons ultra-rapide sur de longues distances. Cette propriété en fait des candidats idéaux pour la capture et le transport des électrons photogénérés, contribuant ainsi à inhiber la recombinaison des paires électron/trou. Par ailleurs, les NTC 1D favorisent une meilleure dispersion des particules photocatalytiques et une plus grande exposition des sites actifs, ce qui renforce l'efficacité du photocatalyseur. De plus, lorsqu'ils sont intimement couplés au ZnO, les NTC peuvent modifier sa structure de bande et agir comme photosensibilisateurs, améliorant ainsi la réponse optique du ZnO [34].

#### **> Le fullerène (C60)**

Les fullerènes (C60) sont des molécules sphériques de carbone organisés en réseaux d'orbitales p conjuguées, qui peuvent favoriser les processus photocatalytiques et la conversion d'énergie photonique grâce à leur conductivité électronique élevée [34].

Le C60 présente une configuration en couche fermée composée de 30 orbitales moléculaires de liaison et de 60 électrons  $\pi$ , ce qui permet une réduction efficace par transfert d'électrons avec des modifications structurales minimales. Il a été suggéré que des photoprocédés intramoléculaires, tels que le transfert d'électrons ou d'énergie, peuvent se produire entre les sous-unités périphériques et le noyau central du C60. Des études antérieures ont démontré que l'incorporation du C60 dans le ZnO semi-conducteur peut améliorer considérablement l'activité photocatalytique et la photostabilité du ZnO [35].

Certains inconvénients du C60 limitent son application en photocatalyse. En particulier, (i) sa forte tendance à l'agglomération, conduisant à la formation d'amas de plus grande taille ; (ii) sa nature de matériau de dimension zéro, qui limite sa conductivité électronique ; (iii) sa capacité d'adsorption relativement faible ; (iv) sa structure adimensionnelle, qui le rend inadapté comme matériau de support pour la fixation de semi-conducteurs [36].

### > *Le graphène*

Le graphène (GR) est un nanomatériau de carbone bidimensionnel qui présente une surface spécifique élevée, d'excellentes propriétés mécaniques, une conductivité électrique et une stabilité chimique. De ce fait, le graphène est devenu un excellent support et un matériau multifonctionnel pour le transfert d'électrons. Il a été démontré que l'hybridation du graphène avec le ZnO améliore les performances photocatalytiques, notamment grâce à : (1) l'accélération de la séparation  $e^-/h^+$ , (2) l'amélioration de l'adsorption des molécules de colorant par conjugaison  $\pi$ - $\pi$  entre les molécules de colorant et le graphène, et (3) l'amélioration de la capacité d'utilisation de la lumière [32].

De plus, grâce à sa structure bidimensionnelle (2D) unique, le GR constitue un excellent substrat pour le développement de matériaux à base de GR présentant d'excellentes performances photocatalytiques pour la conversion de l'énergie solaire. Il peut aujourd'hui être produit à grande échelle et à faible coût.

Dans la plupart des cas, l'oxyde de graphène (GO) obtenu par une méthode de Hummers modifiée est toujours choisi comme précurseur du GR. Selon cette méthode, le produit

GO possède généralement une grande quantité de groupes fonctionnels, notamment des groupes hydroxyles, époxydes et carboxyliques, sur sa structure moléculaire, ce qui peut être considéré comme un GR fonctionnalisé. La présence de fonctions oxygénées réparties sur toute la surface du GO témoigne de la richesse et de la polyvalence de sa chimie humide, qui s'est avérée être un terrain fertile pour la synthèse de photocatalyseurs composites efficaces à base de GR [34].

> ***Le charbon actif (CA)***

Le charbon actif (CA) a été largement utilisé comme support pour surmonter certaines contraintes de la photocatalyse du ZnO, notamment la difficulté de séparer la poudre de la solution une fois la réaction terminée, l'agrégation des particules de photocatalyseur en suspension et la difficulté d'application du ZnO sur un système à flux continu. En effet, la présence de CA et de ZnO a considérablement augmenté la capacité photocatalytique du semi-conducteur nu à oxyder le substrat en CO<sub>2</sub> en raison de ses excellents comportements, tels qu'une grande disponibilité, une plus grande surface spécifique, une grande stabilité et une bande interdite énergétique appropriée. Ceci est dû à l'amélioration des synergies entre le ZnO et le CA, liée aux caractéristiques physico-chimiques des photomédiateurs solides [27].

Crucial d'explorer des moyens économiques et durables d'obtenir des matériaux carbonés à partir de matières premières autres que le pétrole brut ou le gaz naturel, ce qui conduit à une réexploration de ce domaine. L'utilisation des produits extraits de la biomasse, devient essentielle pour l'amélioration de technologies efficaces et respectueuses de l'environnement et, ensemble, elle résout les problèmes liés à la valorisation des déchets agricoles et forestiers [37].

En général, la dégradation photocatalytique par ZnO associée au CA s'est avérée plus efficace et plus rapide pour éliminer plusieurs polluants, dont les colorants synthétiques, en milieu aqueux.

**Références bibliographiques**

- [1] Thongam, D.D., Chaturvedi, H., Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis. *Nano Express*, 2021, 2(1), 012005.
- [2] Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., ... Yang, L., Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*, 2021, 275, 130104.
- [3] Ibadon, A.O., Fitzpatrick, P., Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, 2013, 3(1), 189–218.
- [4] Lv, J., Chu, H., Shao, C., Sun, L., Dawson, G., Dai, K., Recent advances in graded nanomaterial-based photocatalysts: Principles, designs, and applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 2025, 78, 75–99.
- [5] Ong, C.B., Ng, L.Y., Mohammad, A.W., A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81, 536–551.
- [6] Kurian, M., Advanced oxidation processes and nanomaterials-a review. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021, 2, 100090.
- [7] Raizada, P., Soni, V., Kumar, A., et al., Surface defect engineering of metal oxides photocatalyst for energy application and water treatment. *Journal of Materiomics*, 2021, 7(2), 388–418.
- [8] Goktas, S., Goktas, A.J.J.O.A., A comparative study on recent progress in efficient ZnO-based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 863, 158734.
- [9] Jadon, H.L., Photocatalytic behavior of metal oxides. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2023, 16(12), 21–23.
- [10] Mamiyev, Z., Balayeva, N.O., Metal sulfide photocatalysts for hydrogen generation: A review of recent advances. *Catalysts*, 2022, 12(11), 1316.

- [11] Wang, F., Huang, F., Yu, F., Kang, X., Wang, Q., Liu, Y., Metal-sulfide photocatalysts for solar-fuel generation across the solar spectrum. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(6).
- [12] Cheng, Z., Qi, W., Pang, C.H., Thomas, T., Wu, T., Liu, S., Yang, M., Recent advances in transition metal nitride-based materials for photocatalytic applications. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(26), 2100553.
- [13] Qi, W., Cheng, Z., Liu, S., Yang, M., Emerging transition metal nitrides in solar energy conversion: Design strategies and future perspectives for efficient photocatalysis. *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13(24), 6864–6877.
- [14] Rao, T., Cai, W., Zhang, H., Liao, W., Nanostructured metal nitrides for photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(16), 5323–5342.
- [15] Wang, Q., Gao, Q., Al-Enizi, A.M., Nafady, A., Ma, S., Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(2), 300–339.
- [16] Khan, M.S., Li, Y., Li, D.S., Qiu, J., Xu, X., Yang, H.Y., A review of metal–organic framework (MOF) materials as an effective photocatalyst for degradation of organic pollutants. *Nanoscale Advances*, 2023, 5(23), 6318–6348.
- [17] Garcia-Segura, S., Brillas, E., Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2017, 31, 1–35.
- [18] Nemiwal, M., Zhang, T.C., Kumar, D., Recent progress in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity. *Science of the Total Environment*, 2021, 767, 144896.
- [19] Ayoub, I., Kumar, V., Abolhassani, R., et al., Advances in ZnO: Manipulation of defects for enhancing their technological potentials. *Nanotechnology Reviews*, 2022, 11(1), 575–619.
- [20] Ali, A., Phull, A.R., Zia, M., Elemental zinc to zinc nanoparticles: Is ZnO NPs crucial for life? Synthesis, toxicological, and environmental concerns. *Nanotechnology Reviews*, 2018, 7(5), 413–441.

- [21] Sharma, D.K., Shukla, S., Sharma, K.K., Kumar, V., A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 49, 3028–3035.
- [22] Gu, X., Li, C., Yuan, S., Ma, M., Qiang, Y., Zhu, J., ZnO based heterojunctions and their application in environmental photocatalysis. *Nanotechnology*, 2016, 27(40), 402001.
- [23] Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S., Juan, J.C., Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 2016, 88, 428–448.
- [24] Mazitova, G.T., Kienskaya, K.I., Ivanova, D.A., Belova, I.A., Butorova, I.A., Sardushkin, M.V., Synthesis and properties of zinc oxide nanoparticles: advances and prospects. *Review Journal of Chemistry*, 2019, 9(2), 127–152.
- [25] Abubakar, S., Tan, S.T., Liew, J.Y.C., Talib, Z.A., Sivasubramanian, R., Vaithilingam, C.A., Paiman, S., Controlled growth of semiconducting ZnO nanorods for piezoelectric energy harvesting-based nanogenerators. *Nanomaterials*, 2023, 13(6), 1025.
- [26] Brouri, T., Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO. Doctoral dissertation, Université Paris-Est, 2011.
- [27] Mohd Adnan, M.A., Julkapli, N.M., Abd Hamid, S.B., Review on ZnO hybrid photocatalyst: impact on photocatalytic activities of water pollutant degradation. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 2016, 36(2), 77–104.
- [28] Dhiman, P., Rana, G., Kumar, A., Sharma, G., Vo, D.V.N., Naushad, M., ZnO-based heterostructures as photocatalysts for hydrogen generation and depollution: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(2), 1047–1081.
- [29] Bano, K., Kaushal, S., Singh, P.P., A review on photocatalytic degradation of hazardous pesticides using heterojunctions. *Polyhedron*, 2021, 209, 115465.
- [30] Qi, K., Cheng, B., Yu, J., Ho, W., Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727, 792–820.
- [31] Sanakousar, F.M., Vidyasagar, C.C., Jiménez-Pérez, V.M., Prakash, K., Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for

photocatalytic degradation of organic pollutants. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 140, 106390.

[32] Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Wang, X., Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(15), 5234–5244.

[33] Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A., Heterojunction photocatalysts. *Advanced Materials*, 2017, 29(20), 1601694.

[34] Qi, K., Yu, J., Modification of ZnO-based photocatalysts for enhanced photocatalytic activity. In *Interface Science and Technology*, 2020, 31, 265–284. Elsevier.

[35] Fu, H., Xu, T., Zhu, S., Zhu, Y., Photocorrosion inhibition and enhancement of photocatalytic activity for ZnO via hybridization with C60. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21), 8064–8069.

[36] Han, C., Yang, M.Q., Weng, B., Xu, Y.J., Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(32), 16891–16903.

[37] Bagheri, S., Muhd Julkapli, N., Bee Abd Hamid, S., Functionalized activated carbon derived from biomass for photocatalysis applications perspective. *International Journal of Photoenergy*, 2015, 2015(1), 218743.

# *Chapitre III*

### III Matériels et Méthodes d'analyse

Ce chapitre est consacré à la présentation des réactifs utilisés, le polluant ciblé, ainsi qu'à la préparation des matériaux catalyseurs étudiés. Il décrit le protocole expérimental, la méthodologie d'analyse du polluant, et les techniques de caractérisation utilisées pour l'évaluation des propriétés des matériaux.

#### III.1 Réactifs chimiques utilisés

Le tableau III.1 présente les produits chimiques employés. Les produits sont de grade analytique, leurs haute pureté exclut la nécessité d'une purification supplémentaire.

**Tableau III.1** Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

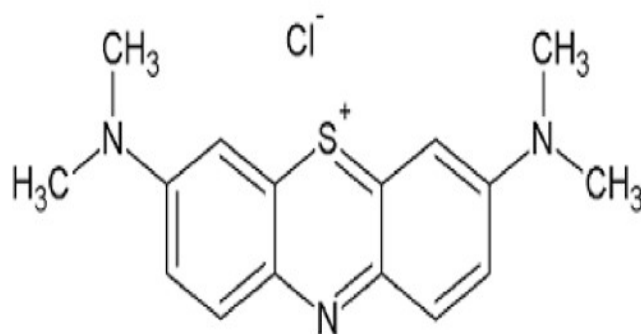
Réactifs	Formule chimique	Pureté (%)	Marques
Bleu de Méthylène	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	95%	PANREAC
Acétate de zinc dihydraté	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	99%	SIGMA_ALDRICH
Chlorure de sodium	$NaCl$	99%	CHEM-LAB
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	99.9%	SIGMA_ALDRICH
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	99.5 %	FLUKA
Sulfate de sodium	$Na_2SO_4$	99-100%	SIGMA_ALDRICH
Phosphate disodique	$Na_2HPO_4$	99%	MERCK
Bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$	99%	FLUKA
Azoture de sodium	$NaN_3$	99%	ACROS
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	99%	SIGMA_ALDRICH
Acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	99%	PROLABO
Ethylène diamine tétraacétique	$C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8$	99%	SIGMA_ALDRICH

Alcool isopropylique	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	99.5%	ACROS
Hydroxyde d'ammonium	NH <sub>4</sub> OH	25%	SCHARLAU
Acide chlorhydrique	HCL	36.5-38%	SIGMA_ALDRICH
Acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85%	SIGMA_ALDRICH

## III.2 Le polluant étudié

### III.2.1 Le Bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène, considéré comme polluant modèle dans ce travail, est un colorant bleu cationique largement utilisé en chimie, en biologie ainsi que dans certaines applications industrielles. Il appartient à la famille des thiazines et possède une structure aromatique hétérocyclique plane. Ce composé est classé parmi les principaux contaminants chimiques de l'eau en raison de sa toxicité, de sa potentielle cancérogénicité et de sa non-biodégradabilité, constituant ainsi une menace sérieuse pour la santé humaine et l'environnement [1]. Sa structure moléculaire est représentée dans la Figure III.1.



**Figure III.1** Structure chimique du colorant BM [1].

### Les propriétés physicochimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques de BM sont présentées dans le Tableau III.2.

**Tableau III.2** Propriétés physico-chimiques de BM [2].

<b>Nom</b>	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
<b>Formule brute</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl
<b>Masse molaire</b>	319,85 g/mol
<b>Solubilité dans l'eau</b>	40 g/L à 20°C
<b>pKa</b>	3.8
<b>λ<sub>max</sub></b>	665 nm
<b>Famille</b>	Colorant basique
<b>Point de fusion</b>	180°C

### III.3 Synthèse et préparation de Matériaux

#### III.3.1 Le photocatalyseur ZnO

Les particules de ZnO ont été préparées par une synthèse sol-gel [3]. Tout d'abord, une masse de 1.35g de l'acétate de zinc dihydraté a été dissous dans 100 mL d'eau ultrapure, puis la solution a été soumise à une irradiation sonore pendant 20 min par l'utilisation de bain ultrason. La solution obtenue a ensuite été ajustée goutte à goutte avec l'ammoniac 25% jusqu'à atteindre un pH 9. La solution a été laissée en agitation pendant 4h, puis reposée pendant 24h. La poudre obtenue a été séchée à 80°C pendant 5h puis calcinée à 350°C pendant 3h.

#### III.3.2 Le Charbon actif

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé à partir de noyaux d'olive provenant de la région de Mascara, en Algérie. Au début, Les noyaux d'olives ont été collectés à partir d'un système de dénoyautage d'olives, puis soigneusement rincés par l'eau distillée. Les noyaux ont ensuite été séchés dans un four à 110°C. Après séchage, ils ont ensuite été broyés et tamisés à travers un tamis de maille de 45µm. La poudre obtenue a été activée chimiquement par imprégnation avec de l'acide phosphorique à un rapport d'imprégnation de (1/1) (matériau / agent d'activation). Ensuite, l'activation physique a été réalisée par calcination dans un four tubulaire sous atmosphère vapeur d'eau à une température de 600°C pendant 2 h (Figure III.2). Enfin, le charbon actif obtenu a été lavé avec une

solution de HCl à 10% à 60°C pendant 6 h afin d'éliminer les impuretés, puis rinçage abondamment à l'eau distillée jusqu'à un pH 7 [4].



**Figure III.2** Installation de la calcination du CA sous vapeur d'eau.

### III.3.3 Le composite ZnO/Charbon actif

L'incorporation de ZnO avec CA a été synthétisée par la méthode sol-gel (section III.3.1). En bref, 1.35g de l'acétate de zinc dihydraté a été dissous dans 100 mL d'eau ultrapure et soumise à une irradiation sonique pendant 20 min, ensuite 0.47g de CA a été ajoutée. Le mélange obtenue a été ajustée par l'ammoniac 25% jusqu'à atteindre un pH 9 puis agitée pendant 4h et laissée reposée pendant 24h. La poudre obtenue a été séchée à 80°C pendant 5h puis calcinée à 350°C pendant 3h.

### III.4 Dispositif et protocole expérimental

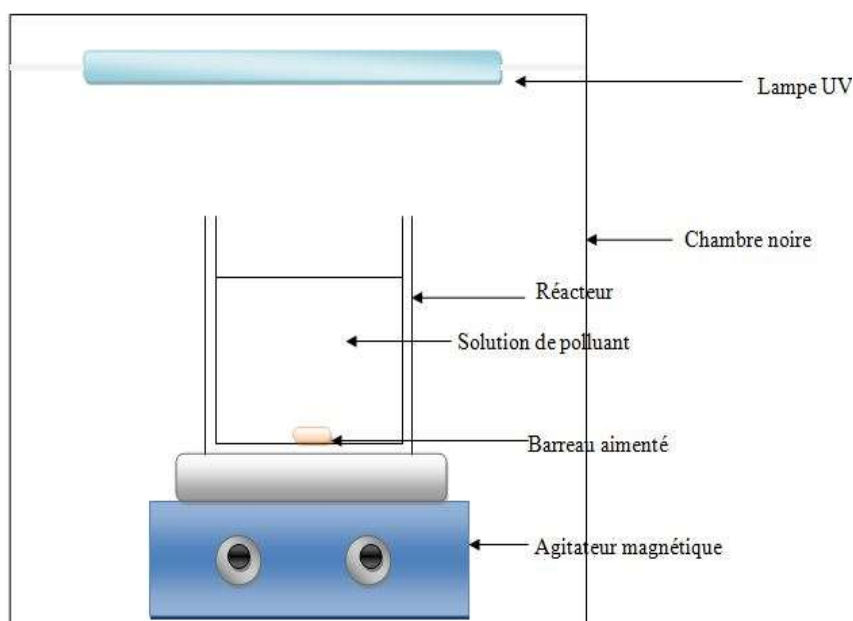
Dans le cadre de notre étude sur l'élimination du BM par la photocatalyse hétérogène, nous avons examiné trois procédés distincts ; photocatalyse UV, la sonophotocatalyse UV et la photocatalyse solaire. La photocatalyse UV et la photocatalyse solaire, reposent trois phénomènes distincts ; la photocatalyse, la photolyse et l'adsorption, tandis que la sonophotocatalyse UV, englobe aussi la sonolyse et la sonophotolyse. Afin de mieux évaluer l'impact de chaque mécanisme sur la dégradation de BM, chaque phénomène a été réalisée indépendamment.

#### III.4.1 La photocatalyse (UV, solaire)

Le procédé de photocatalyse a été étudié sous deux types d'irradiation ; l'irradiation UV artificielle et l'irradiation solaire naturelle. Les expériences de photocatalyse ont été menées en mode batch à l'aide d'un bécher en Pyrex de 250 mL, contenant la solution de

BM et une masse bien défini de catalyse. L'agitation des solutions a été assurée avec agitateur magnétique multiposte.

Les expériences de photocatalyse en irradiation UV ont été conduites dans un réacteur fermé, équipé d'une lampe UVA au mercure (15W) de marque Philips, positionnée au-dessus du système. Cette lampe émet des irradiances UV ( $\lambda_{\max}= 365 \text{ nm}$ ) Les parois intérieures du réacteur ont été recouvertes avec une feuille d'aluminium afin d'optimiser la réflexion des radiations UV (Fig III.3).



**Fig. III.3** Schéma du dispositif expérimental de photocatalyse UV

Concernant les expériences de photocatalyse en irradiation solaire, elles ont été réalisées à l'extérieur, exposées directement au rayonnement solaire dans un environnement ouvert pendant le mois de juillet (Figure III.4).

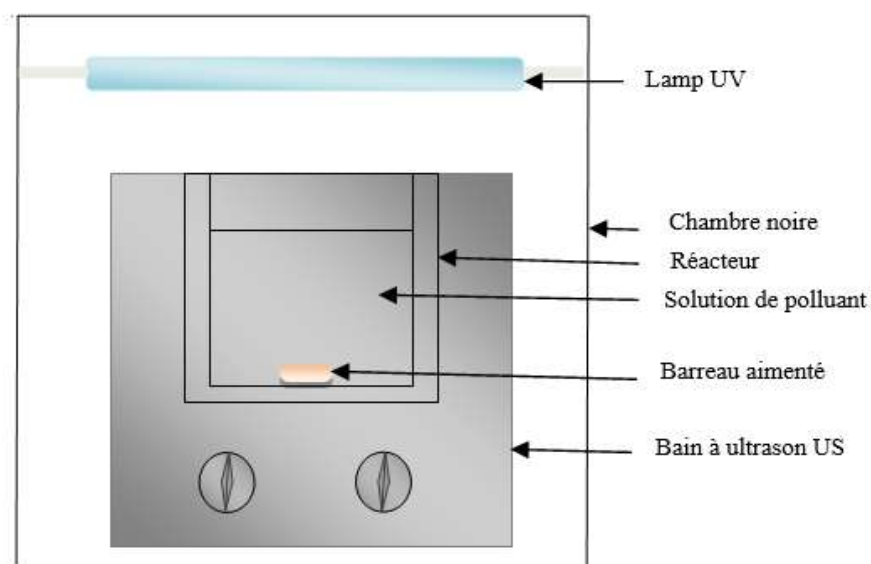


**Figure III.4** Dispositif expérimental sous irradiation solaire.

Durant chaque expérience, des prélèvements de 3mL ont été réalisés à intervalles réguliers, puis filtrés à travers des filtres de 0.45  $\mu\text{m}$  (Millipore) pour analyser la concentration de BM.

### III.4.2 Sonophotocatalyse UV

Le dispositif expérimental du procédé sonophotocatalyse UV a été réalisé en présence d'irradiations soniques et UV simultanément dans un réacteur fermé (Fig.III.5). Les irradiations soniques sont générées par un bain ultrasons Sonorex (modèle RK 100 H, fréquence de 35 kHz, Bandelin) placé sous irradiation UVA et les expériences ont été menées en mode batch dans un réacteur fermé comme décrit dans la section (III.4.1).



**Fig. III.5** Schéma du dispositif expérimental de sonophotocatalyse UV

### III.4.3 Photolyse directe (UV, solaire)

La photolyse est une application impliquant l'interaction entre la lumière UV et le polluant ciblé, qui peut initier ou accélérer des réactions chimiques [5]. Pour évaluer la photolyse directe dans notre cas, un bécher de 250 ml contenant la solution de BM a été placée dans un réacteur fermé, soumis à une irradiation UV-A pour la photolyse UV, et à une irradiation solaire directe pour la photolyse solaire, en l'absence totale de catalyseur. Des prélèvements ont été réalisés à intervalle de temps régulier puis analysés.

### III.4.4 Adsorption

Dans l'étude de l'adsorption, un bécher de 250 ml contenant la solution de BM, agité avec une masse définie de catalyse, a été placée dans un réacteur, à l'abri de la lumière. Des prélèvements ont été réalisés à intervalles de temps régulier, suivis d'une filtration avant d'être analysés.

### III.4.5 Sonolyse et sonophotolyse

Des essais expérimentaux ont été effectués pour étudier l'effet de l'irradiation ultrasonore sur l'élimination de BM (sonolyse direct), ainsi que l'effet de la somme d'irradiations ultrasonore et UV (sonophotolyse), en l'absence totale de catalyseur. Des prélèvements ont été réalisés à intervalle de temps régulier pour analysés.

### III.4.6 Sonocatalyse

Afin d'étudier l'impact de l'irradiation ultrasonore sur l'activité du catalyseur a l'élimination de BM, une série d'essais a été réalisée dans un réacteur fermé, immergé dans un bain à ultrasons, à l'abri de tout source lumineuse.

L'expérience se déroule dans un bain à ultrasons, dans un réacteur fermé, pour éliminer toute irradiation lumineuse. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers, filtrés, puis analysés afin de déterminer le taux de dégradation.

## III.5 Méthode d'analyse

Afin d'évaluer l'efficacité de dégradation ou de l'élimination du polluant par divers phénomènes, une analyse spectrophotométrique est réalisée. Cette méthode permet de quantifier la concentration du polluant à différents intervalles de temps, permettant ainsi de suivi la cinétique de son élimination.

Dans cette étude, le dosage de BM a été effectué par analyse spectrophotométrique UV-Vis à l'aide du spectrophotomètre Jenway 7315. Cette méthode repose sur l'absorption du rayonnement électromagnétique dans la région UV et visible, allant de 190 nm à 1100 nm. En conséquence, une lumière monochromatique de cette gamme de longueurs d'onde traverse la solution absorbante, dont la concentration est  $C$ , contenue dans une cuve d'épaisseur 1 cm. Une partie du rayonnement est absorbée par l'échantillon, tandis que le reste est transmis. La loi de Beer-Lambert l'équation III.1 permet de relier l'intensité d'adsorption ( $A$ ) ou la densité optique à la concentration  $C$  de la solution.

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot C \quad (\text{Eq III.1})$$

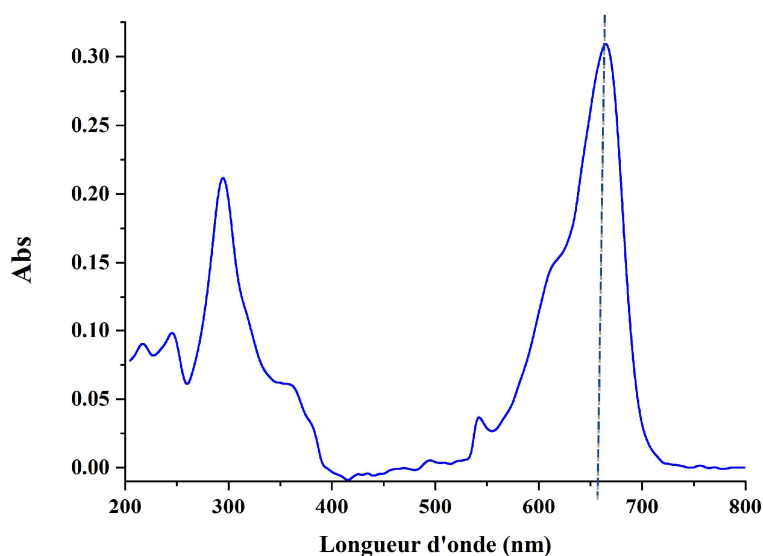
$A$  : l'absorbance.

$\epsilon$  ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) : le coefficient d'absorption molaire de l'espèce absorbante en solution.

$\ell$  (cm) : l'épaisseur de la cuve.

$C$  (mol/L) : la concentration de l'espèce absorbante.

Pour réaliser ce dosage, il est nécessaire de déterminer au préalable la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) par un balayage spectral. (Figure III. 6)



**Figure III.6** Balayage spectrale de BM.

Pour déterminer la concentration de manière plus précise, la courbe d'étalonnage de BM présentée dans la Figure III.7 est utilisée.

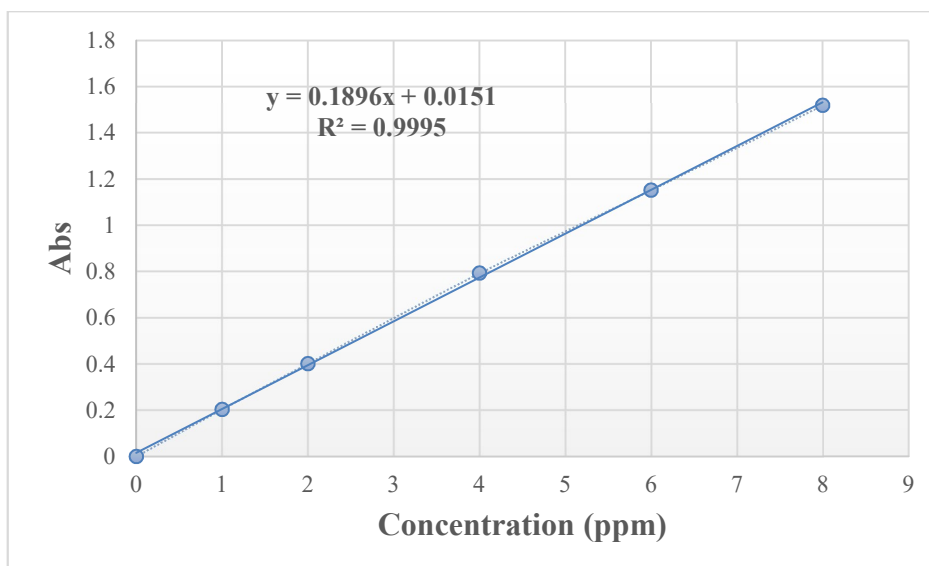


Figure III. 7 Courbe d'étalonnage du colorant BM.

### III.6 Caractérisation

#### III.6.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale permettant d'identifier la nature et la structure des phases cristallines des matériaux. Cette analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X PANalytical Empyrean (Figure III.8), utilisant un rayonnement Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), avec un courant d'émission de 40 mA et une tension de générateur de 45 kV. Le logiciel HighScore a été utilisé pour l'analyse des données.

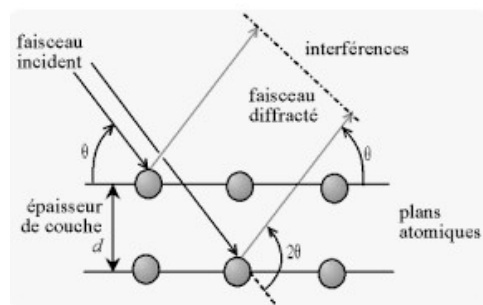


Figure III. 8 Diffractomètre à rayons X PANalytical Empyrean.

La technique de diffraction des rayons X fonctionne sur le principe de la loi de Bragg (Eq III.2), basée sur les interactions des atomes composants l'échantillon et des radiations de courte longueur d'onde (rayons X). La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X monochromatique, qui se diffractent à certains angles spécifiques déterminés par l'équidistance  $d_{hkl}$  des plans réticulaires, présentée par un diffractogramme de l'intensité en fonction de l'angle de réflexion (Figure III.9). L'intensité des pics de diffraction dépend de la nature des atomes présents dans l'échantillon.

$$2d \cdot \sin\Theta = n \lambda \quad (\text{Eq III.2})$$

Où  $d$  représente l'espacement réticulaire entre les plans diffractant,  $\Theta$  est l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant,  $n$  est l'ordre de diffraction, et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X incidents.



**Figure III. 9** Illustration géométrique de la loi de Bragg.

La technique DRX permet non seulement d'identifier la phase cristalline d'un matériau, mais aussi d'obtenir des informations sur les paramètres de maille. La taille moyenne des cristaux peut être déterminée à partir du diffractogramme en appliquant l'équation de Debye-Scherrer (Equation III.3)

$$D = k\lambda / \beta \cos\Theta \quad (\text{Eq III.3})$$

Avec  $D$  taille moyenne des cristallites,  $k$  est un facteur de correction,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X,  $\beta$  est largeur à mi-hauteur du pic et  $\Theta$  est le demi-angle de diffraction.

### III.6.2 Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique utilisée pour identifier les groupes fonctionnels d'une substance. Elle repose sur l'étude des vibrations

des liaisons interatomiques au sein des molécules. Lorsque la molécule est irradiée par un rayonnement infrarouge (IR), elle absorbe une partie de ce rayonnement à des fréquences spécifiques correspondant aux modes vibrationnels des différentes liaisons chimiques. Chaque type de liaison possède une fréquence de vibration propre. L'absorption du rayonnement infrarouge entraîne des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle des molécules, ce qui se manifeste par des pics caractéristiques dans le spectre.

Cette technique est réalisée à l'aide d'un spectromètre IR Affinity-1S (SHIMADZU) équipé d'une cellule ATR à réflexion unique, ce qui permet d'obtenir des informations sur la composition moléculaire de l'échantillon (Figure III.10).



**Figure III. 10** Spectromètre IR Affinity-1S (SHIMADZU).

### **III.6.3 Microscopie Electronique à Balayage et Spectroscopie X à Dispersion d'Énergie (MEB-EDS)**

La microscopie électronique à balayage (MEB), repose sur les interactions entre un électron et la matière à analyser. Elle permet de fournir des informations sur la surface de l'échantillon ainsi que sur certaines de ses propriétés physiques et mécaniques. Une microscopie électronique à balayage (MEB) FEI de type QUANTA 250 a été utilisée pour l'analyse de la morphologie de surface et permet fournir des images microstructurales à haute résolution équipé avec le système de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) EDAX TEAM, qui fournit une analyse compositionnelle élémentaire complète (Figure III.11).



**Figure III.11** Microscopie électronique à balayage (MEB) FEI de type QUANTA 250.

Le principe de l'analyse MEB-EDS consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons primaire focalisé. Lors de l'interaction de ces électrons avec les atomes de la matière, divers types de photons sont générés suite à l'excitation électronique, tels que des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X. Le détecteur EDS capte les photons émis par la matière et les analyse en fonction de leur énergie. Chaque énergie, spécifique à un élément chimique, permet d'identifier les éléments présents dans la matière.

Les rayons X émis ionisent les atomes de l'échantillon, et leur énergie spécifique à l'élément ionisé.

#### **III.6.4 Mesure de la surface spécifique (BET-BJH)**

La surface spécifique Brunaur-Emmett-Teller (BET) et Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a été évaluée à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K avec un instrument Micromeritics ASAP 2420 (Figure III.12).



**Figure III.12** Instrument Micromeritics ASAP 2420.

La théorie de l'adsorption multimoléculaire BET décrit comment un gaz s'adsorbe sur la surface d'un solide à basse température. Selon ce modèle, le gaz se dépose couche par couche, jusqu'à ce que les pores du matériau soient complètement remplis, sous l'effet des forces de Van der Waals. Cette approche repose sur l'hypothèse que la surface du solide est uniformément recouverte par les molécules de gaz adsorbé.

Contrairement à la méthode BET, la méthode BJH repose sur le principe qu'il se produit en même temps une adsorption multimoléculaire de gaz en surface, et aussi un phénomène de condensation capillaire.

La méthode BET permet de déterminer l'aire spécifique du matériau, ainsi que l'aire et le volume poreux, tandis que la répartition en taille de pores est calculée à partir du modèle BJH qui fournit une bonne description pédagogique de la méthode.

### III.6.5 Point Charge Nulle (PCN)

Le pH au point de charge nulle est une propriété clé de surface des matériaux, présente une évaluation précise de leur caractère acido-basique, il est défini comme le pH de la solution en contact avec le matériau auquel la charge de surface du matériau est nulle. Le  $pH_{PCN}$  a été déterminé par la méthode de dérive du pH, dans laquelle une plage de pH allant de 1 à 12 a été utilisée avec une solution de NaCl (0.01M) de 50 mL, ajustée à l'aide de solution de HCl et NaOH. Une masse de 0.05g du matériau a été ajoutée de cette solution. La suspension a été maintenue sous agitation pendant 24 h à température ambiante, puis le pH final a été mesuré. La courbe du  $pH_{PCN}$  a été tracée par la variation de pH ( $\Delta pH = pH_f - pH_i$ ) en fonction du pH initial. Le point d'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses, correspondant à la condition où  $pH_{final} = pH_{initial}$ , a été considéré comme le pH au point charge nulle de la surface du matériau.

**Références bibliographiques**

- [1] Oladoye, P.O., Ajiboye, T.O., Omotola, E.O., Oyewola, O.J, Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 2022, 16, 100678.
- [2] Saidi, F.Z, Élimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de Magistère, Université Abou Bekr Belkaïd - Tlemcen, 2014.
- [3] Davari, N., Farhadian, M., Nazar, A.R.S., Homayoonfal, M, Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on clinoptilolite: structural and operational comparison. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(6), 5707–5720.
- [4] El Ouahedy, N., Zbair, M., Ojala, S., Brahmi, R, & Pirault-Roy, L. (2020). Porous carbon materials derived from olive kernels: application in adsorption of organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(24), 29967-29982.
- [5] Yap, H.C, Pang, Y.L., Lim, S., Abdullah, A.Z., Ong, H.C., Wu, C.H., A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(1), 601–628.

# *Chapitre IV*

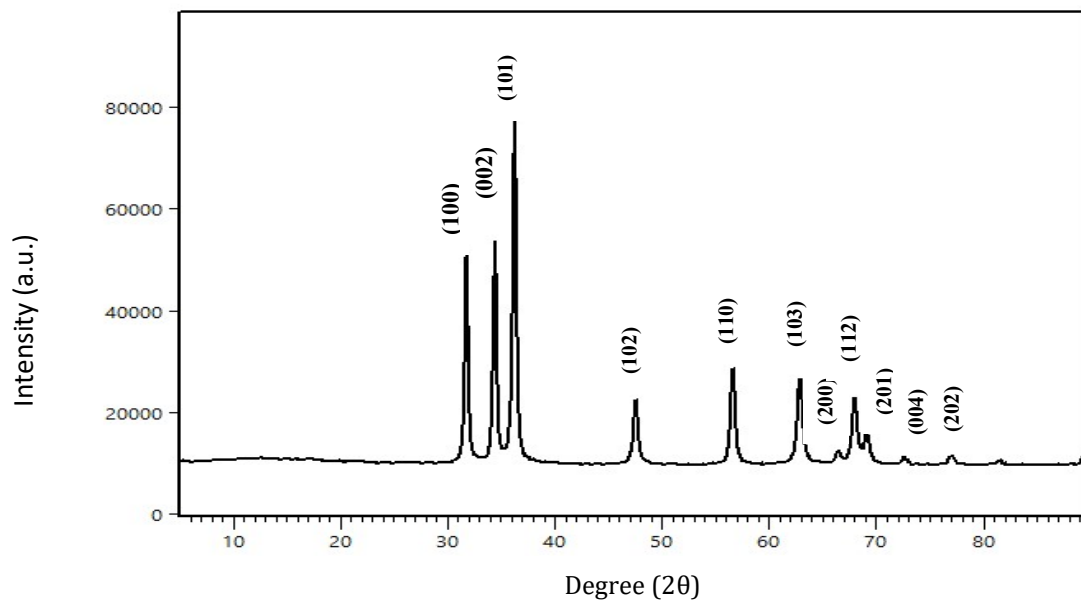
## IV.1 Caractérisation des matériaux

Avant toute étude d'application, les matériaux synthétisés ont fait l'objet d'une caractérisation afin d'identifier leurs propriétés physico-chimiques et structurales, et d'établir la relation entre leurs caractéristiques intrinsèques et leurs performances en adsorption et en photocatalyse.

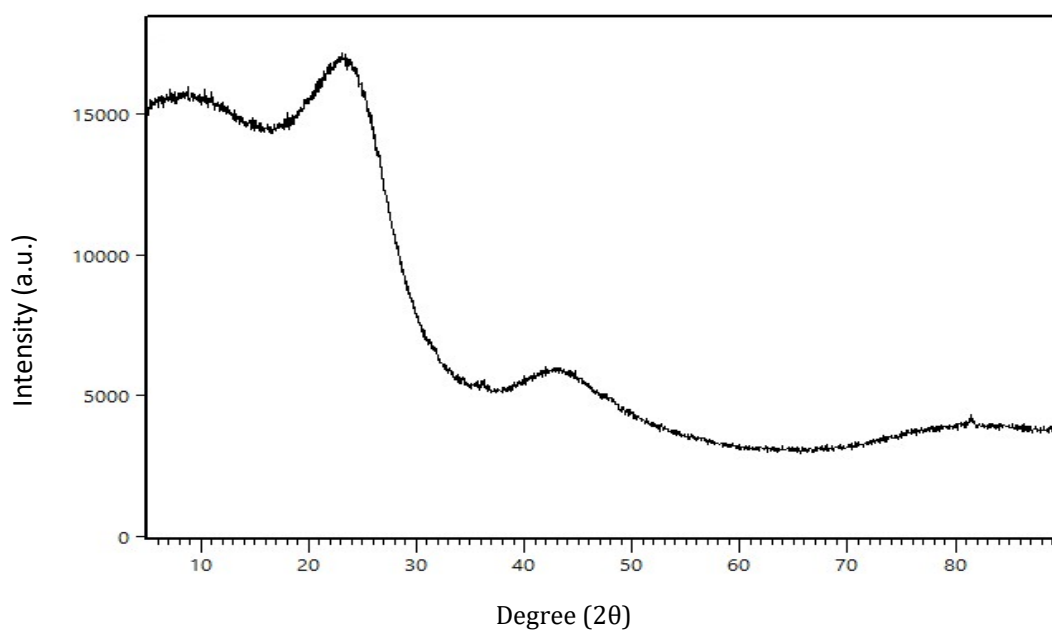
Pour cela, nous avons analysé les propriétés structurales des matériaux préparées (ZnO, CA et ZnO/CA) par diffraction des rayons X (DRX), identifié les groupements fonctionnels par spectroscopie infrarouge (IR), déterminé la surface spécifique et les caractéristiques texturales par analyse BET, et étudié la morphologie ainsi que la composition élémentaire par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDS.

### IV.1.1 Diffraction des Rayons X

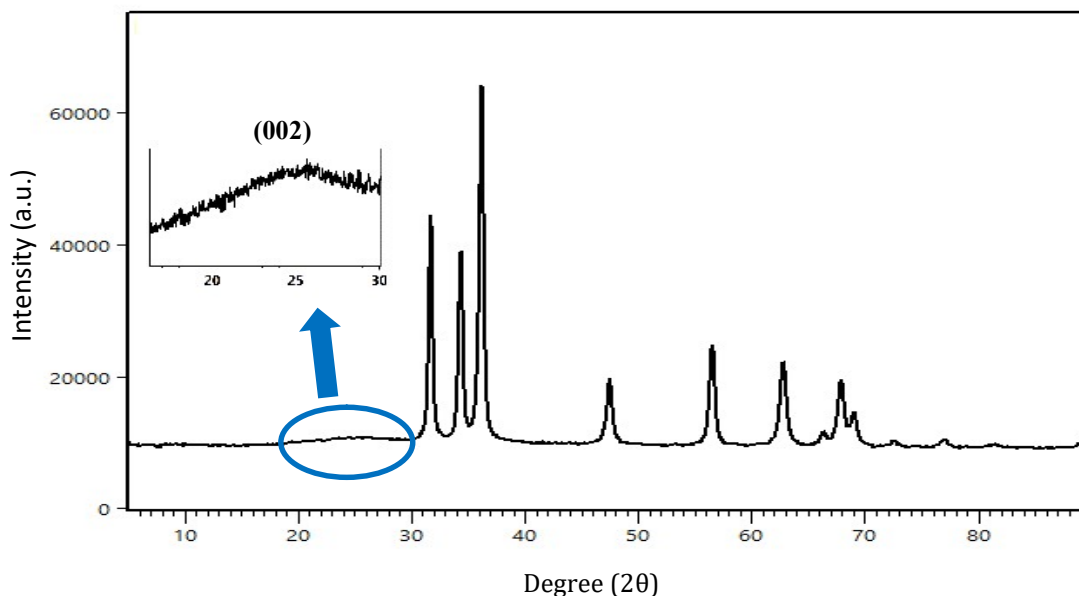
Les propriétés structurales du ZnO et du composite ZnO/CA ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractogramme du ZnO (Figure IV.1) montre des pics bien définis correspondant à la structure cristalline wurtzite aux angles  $2\theta$  de  $31,7^\circ$ ,  $34,4^\circ$ ,  $36,3^\circ$ ,  $47,5^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $62,8^\circ$ ,  $66,3^\circ$ ,  $67,9^\circ$ ,  $69,0^\circ$ ,  $72,5^\circ$  et  $76,9^\circ$ , associés respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202), confirmant sa cristallinité élevée. Le matériau CA présente quant à lui un diffractogramme caractéristique de sa nature amorphe, avec deux pics larges et de faible intensité autour de  $2\theta \approx 22,9^\circ$  et  $43,6^\circ$  [1] (Figure IV.2). Pour le composite ZnO/CA (Figure IV.3), les pics du ZnO sont conservés aux mêmes positions, indiquant que l'incorporation du charbon actif n'affecte pas la structure cristalline du ZnO. Les intensités des pics sont cependant légèrement réduites, en raison de la dilution de la fraction cristalline du ZnO par le carbone amorphe. De plus, un pic large et de faible intensité apparaît autour de  $2\theta \approx 25^\circ$ , correspondant au plan (002) de CA, confirmant l'intégration réussie du carbone actif dans le composite. Aucun pic supplémentaire n'a été observé, attestant de la pureté des phases et du maintien de la cristallinité du ZnO, ce qui est essentiel pour ses performances en photocatalyse.



**Figure IV.1** Spectre de diffraction des rayons X de ZnO.



**Figure IV.2** Spectre de diffraction des rayons X de CA.



**Figure IV.3** Spectre de diffraction des rayons X de ZnO/CA.

Afin d'évaluer l'influence de l'incorporation du charbon actif sur la microstructure du ZnO, la taille moyenne des cristallites des catalyseurs ZnO et ZnO/CA a été estimée à partir de l'élargissement des pics de diffraction, selon l'équation (Eq. IV.1) de Debye–Scherrer. Cette estimation permet de mieux appréhender l'effet de la modification du matériau sur sa cristallinité et de relier les caractéristiques structurales aux performances photocatalytiques observées.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{IV.1})$$

Dans l'équation de Debye–Scherrer, K est un facteur de forme pris égal à 0,98, et  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde du rayonnement X utilisé (Cu K $\alpha$  = 1,54 Å). Les valeurs de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction ( $\beta$ , FWHM), ainsi que les positions angulaires correspondantes ( $2\theta$ ), ont été extraites à l'aide du logiciel HighScore.

Les tailles moyennes des cristallites, estimées à partir des diffractogrammes DRX, sont de 18,61 nm pour le ZnO pur et de 16,19 nm pour le composite ZnO/AC, révélant une légère réduction de la taille cristalline après incorporation du charbon actif. Cette diminution de la taille peut entraîner une augmentation de la surface spécifique et une meilleure accessibilité des sites réactionnels, contribuant ainsi à l'amélioration des performances photocatalytiques [2]. Elle est probablement due à une dispersion plus homogène des particules de ZnO sur le support carboné et aux interactions entre les deux phases, qui limitent l'agglomération et favorisent la formation de cristallites plus fines.

### IV.1.2 Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge constitue une technique largement employée pour l'analyse et la caractérisation des composés organiques et inorganiques. Les spectres IR des matériaux ZnO, ZnO/CA et CA ont été enregistrés dans une plage de fréquence comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  et sont regroupés et présentés dans la figure IV. 4.

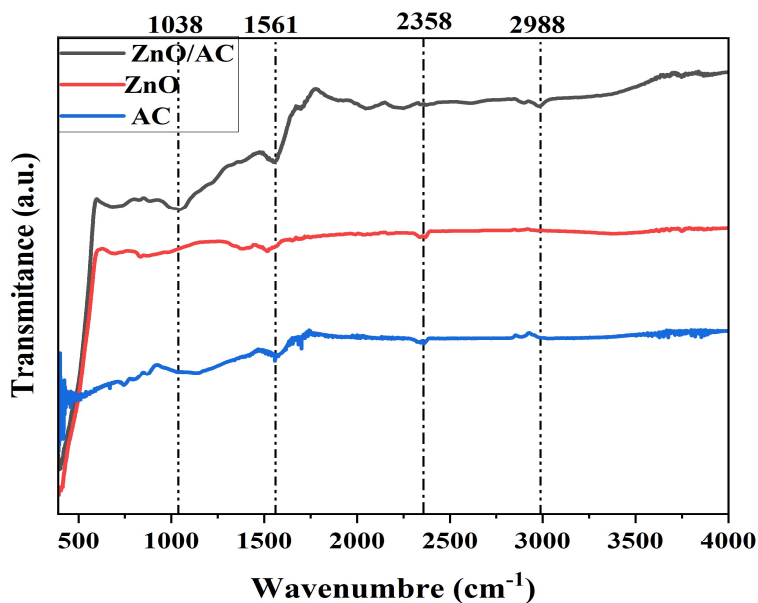


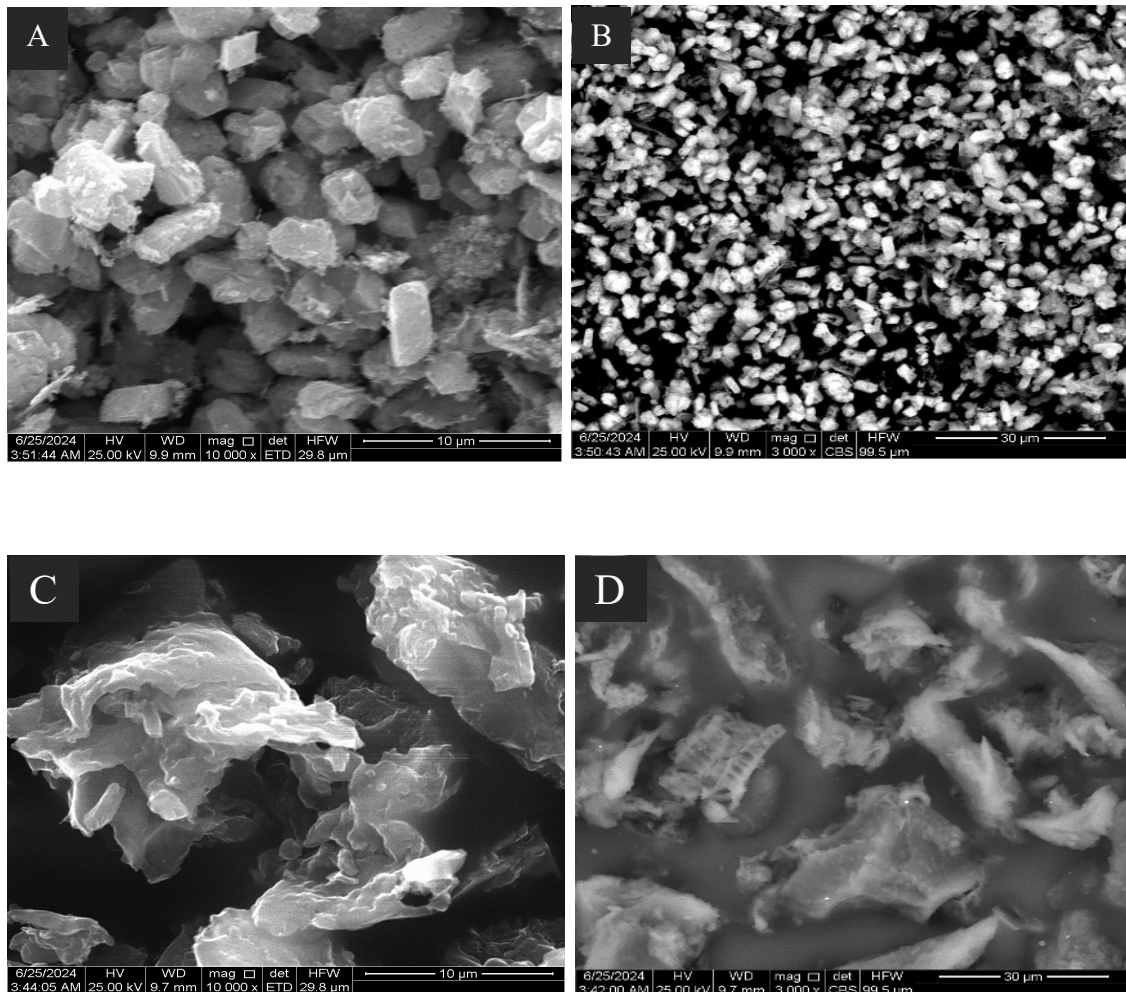
Figure IV. 4 Spectres infrarouge de ZnO/CA, ZnO et CA.

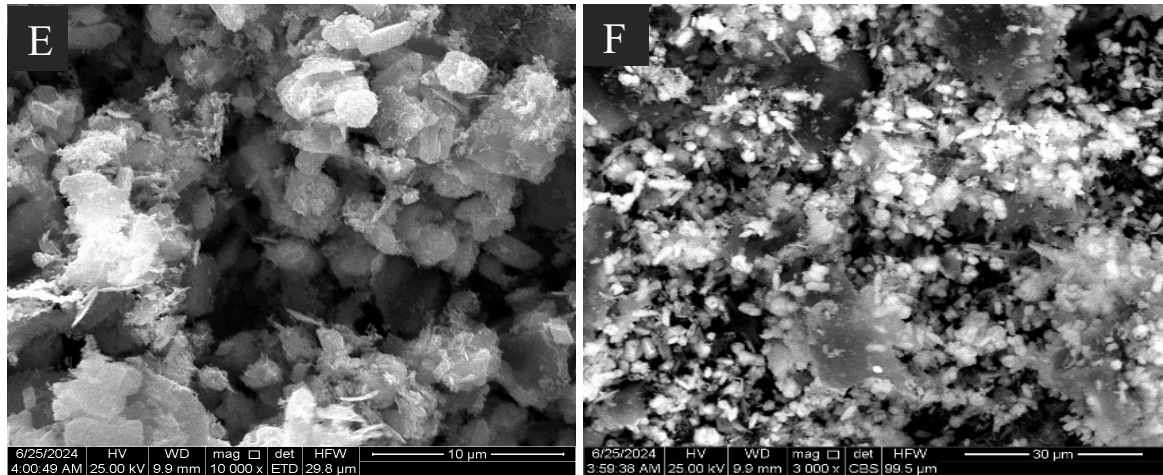
Le spectre IR du composite ZnO/CA présente trois bandes d'adsorptions principales. Une bande située à 1561  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement des doubles liaisons aromatiques C=C, également observée dans le spectre du CA [3]. La bande caractéristique à 1038  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement de la liaison C-O, indiquant l'interaction entre les atomes d'oxygène du ZnO et les atomes de carbone du CA [4]. En plus, la bande significative dans la région 400 à 600  $\text{cm}^{-1}$ , observée dans les deux spectres du ZnO et du ZnO/CA, est associée à la liaison du Zn-O, confirmant la synthèse réussie du ZnO dans les deux matériaux [3]. Un pic de faible intensité à 2994  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à l'élongation de la liaison C-H des atomes de carbone  $\text{sp}^2$ .

Outre cela, des faibles pics de vibration autour de 2368  $\text{cm}^{-1}$ , observés dans les spectres du CA et du ZnO correspondent à l'adsorption du  $\text{CO}_2$  à leurs surfaces [5]. Par ailleurs, une large bande d'absorption centrée vers 1118  $\text{cm}^{-1}$ , observée dans le CA, est due aux vibrations de déformation des liaisons C-H, C-C et O-H des groupes fonctionnel de ce matériau [6]

### IV. 1. 3 Analyse Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres de ZnO, de CA et du composite ZnO/CA sont présentées dans la figure IV.5, correspondant à deux échelles de grossissement. Les micrographies du ZnO (Figure IV. 5 A et B) révèlent une morphologie non uniforme, la majorité des particules caractérisées de forme rectangulaire en bâtonnets cristallins, avec des tailles moyennes comprises entre 1 et 2,5  $\mu\text{m}$ . La morphologie de CA (Figure IV. 5 C et D) montre des particules de 4 à 12  $\mu\text{m}$  constituées de grains compacts de formes et des tailles variées, conférant à une texture irrégulière de surface. Quant au composite ZnO/CA (Figure IV. 5 F et E) les images mettent en évidence une dispersion aléatoire des particules de ZnO au sien de la matrice de CA, suggèrent que le processus de combinaison n'affecte pas significativement la morphologie ni la taille des particules de ZnO, ce qui reflète leur stabilité structurale.

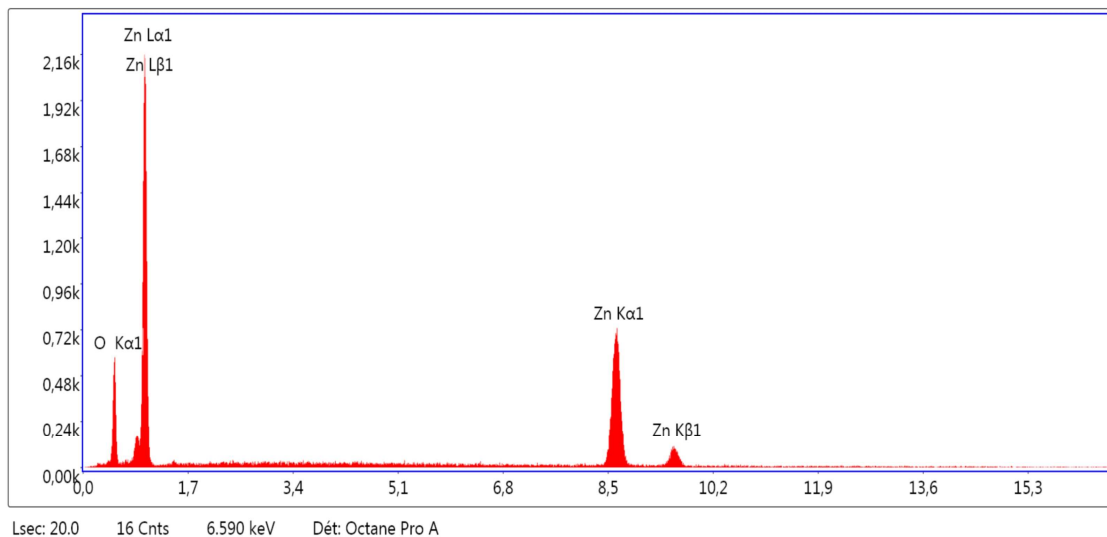


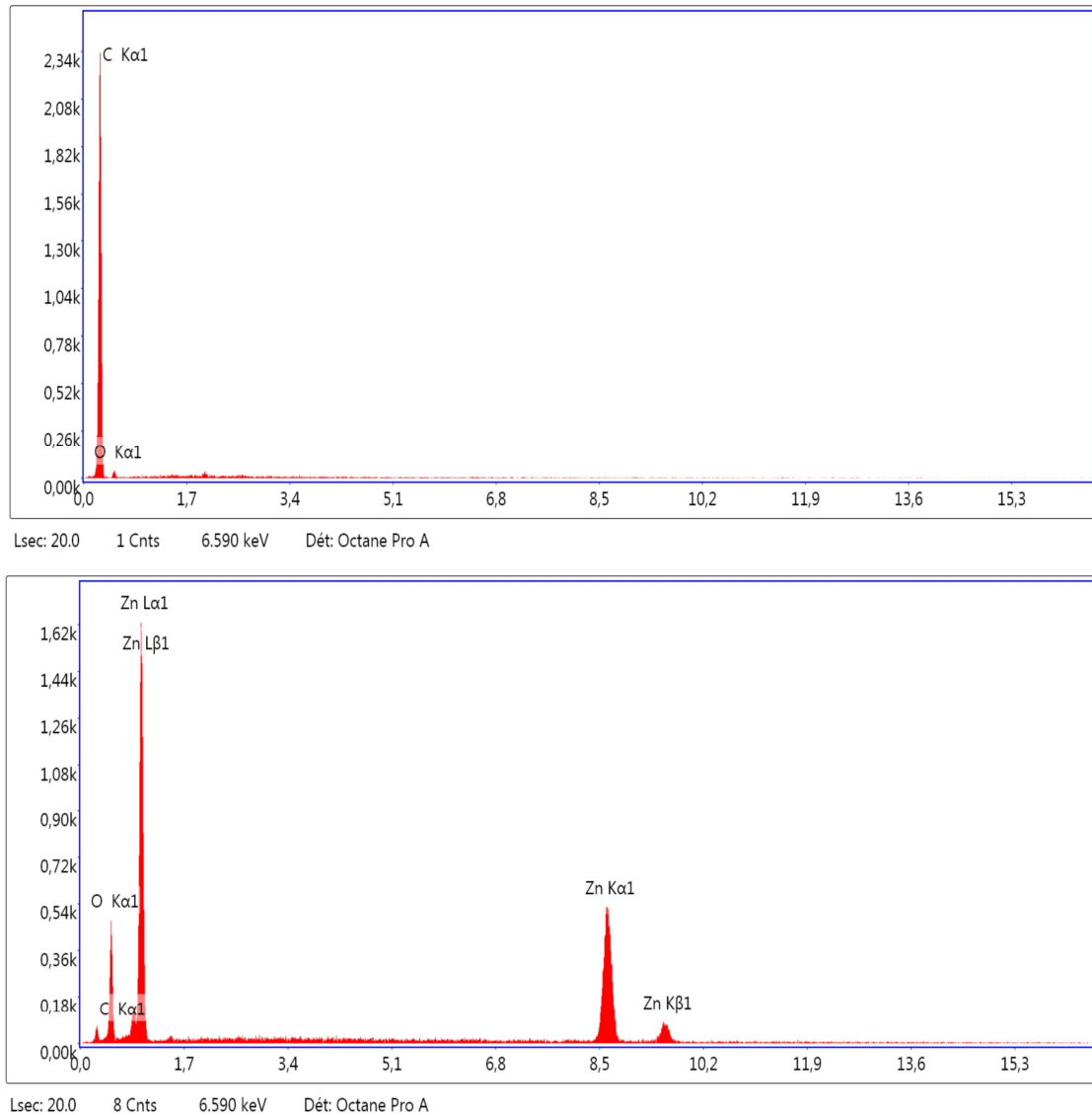


**Figure IV. 5** Images MEB de ZnO (A, B), CA (C, D) et ZnO/CA (E, F).

#### IV.1.4 Analyse par Spectroscopie X à Dispersion d'Énergie (EDS)

La figure IV.6 présente les résultats de l'analyse EDX des échantillons ZnO, de CA et du composite ZnO/CA. Les pics observés pour ZnO (Zn  $K\alpha$ ,  $K\beta$  et  $L\alpha$ ,  $L\beta$ ), ainsi que le pic  $K\alpha$  de l'oxygène à 0,4 keV valident la formation correcte du ZnO. Ainsi, le spectre de CA (Figure IV.6 B) révèle un pic prédominant correspondant au carbone, accompagné d'une faible intensité pour l'oxygène, indiquant la composition majoritairement carbonée du matériau. Dans le composite ZnO/CA, le spectre reflète les mêmes pics caractéristiques de Zn et O que le ZnO pure et de carbone provenant du CA.





**Figure IV. 6** Spectres EDS de ZnO, CA, ZnO/CA.

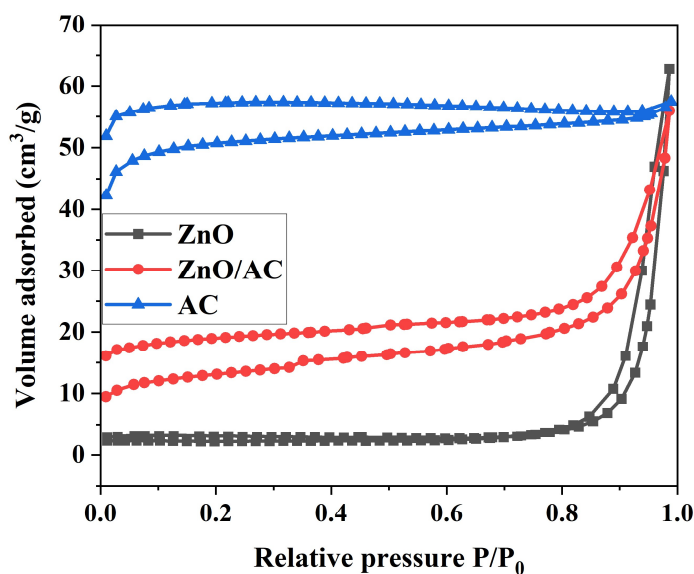
La composition élémentaire des échantillons, présentée dans le tableau IV.1, montre que le CA est principalement constitué de carbone. Dans le composite ZnO/CA, les trois éléments Zn, O et C sont détectés, reflétant l'intégration effective du CA dans la matrice ZnO. Le Zn et l'O constituent les éléments majeurs du composite, avec des teneurs respectives de 36,19 et 44,94 % en masse, tandis que le carbone est présent avec un teneur de 18,88%. Aucun élément étranger significatif n'a été observé, confirmant la pureté et l'homogénéité des matériaux analysés.

**Tableau IV.1** Composition élémentaire de ZnO/CA, ZnO et CA.

	ZnO/CA			ZnO		CA		
	C K	O K	Zn K	Zn K	O K	C K	O K	P K
<b>Massique %</b>	18.88	44.94	36.19	53.26	46.74	91.93	7.92	0.15
<b>Atomique %</b>	31.86	56.92	11.22	21.81	78.19	93.87	6.07	0.06

#### IV. 1. 5 Mesure de la surface spécifique (BET-BJH)

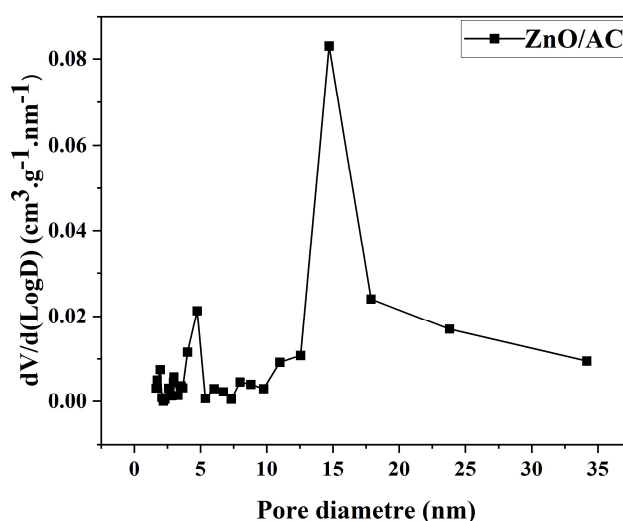
La surface spécifique déterminée selon la méthode de Brunauer–Emmett–Teller (BET) constitue un facteur essentiel pour optimiser l'activité catalytique de ZnO/CA. Cette valeur a été évaluée à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote (N<sub>2</sub>) obtenues à l'aide de l'analyse BET (Figure IV.7).

**Figure IV.7** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> de ZnO, ZnO/CA et CA.

L'analyse des isothermes, selon la classification de l'IUPAC [7], indique que les échantillons ZnO et ZnO/CA présentent des isothermes de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H3, suggérant la présence de pores mésoporeux à géométrie irrégulière et de structures ouvertes. En revanche, l'échantillon CA montre une boucle

d'hystérésis de type H4, caractéristique des structures mésoporeuses possédant des fentes et des pores étroits typiques des matériaux carbonés [8].

Afin d'évaluer la répartition des pores mésoporeux et microporeux, les distributions de taille de pores des échantillons, déterminées à partir des données d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> selon la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), sont présentées dans la figure IV.8. Le composite ZnO/CA montre une distribution des pores qui s'étend de 3 à 35 nm, correspondant à la plage des pores mésoporeux [7].



**Figure IV.8** La distribution des diamètres de pores de ZnO/CA.

Les résultats des tous les paramètres expérimentaux de l'analyse de surface BET et BJH ; les caractéristiques de surface spécifique et de porosité des matériaux ZnO, ZnO/CA et CA ont été regroupé dans le tableau. IV.2.

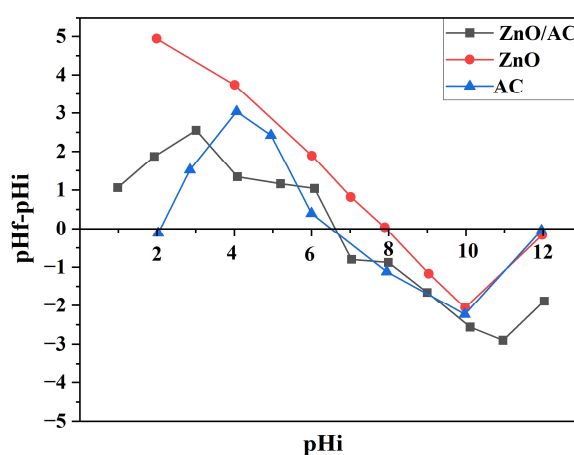
**Tableau. IV.2** Propriétés structurales des échantillons ZnO, ZnO/CA et CA.

Echantillon	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S Langmuir (m <sup>2</sup> /g)	Volume total du pore (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores (nm)	Désorption cumulative (méthode BJH)		
					Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores (nm)
ZnO	8.25	30.70	0.071	34.61	11.87	0.072	24.45
ZnO/CA	41.60	129.58	0.074	7.85	15.11	0.043	11.56
CA	149.57	240.86	0.087	2.33	0.030	0.0002	26.90

La surface spécifique du composite ZnO/CA ( $41,60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) est nettement supérieure à celle du ZnO seul ( $8,25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), traduisant l'effet synergique de l'incorporation du charbon actif sur l'amélioration des propriétés texturales du matériau. Cette augmentation est principalement attribuée à la contribution de la structure poreuse du charbon actif et à une meilleure dispersion des particules de ZnO. L'augmentation de surface spécifique du ZnO/CA à celle de ZnO représente un avantage significatif pour le procédé d'élimination des contaminants et renforce la performance de composites par rapport au ZnO seul. En revanche, on peut expliquer la réduction de surface spécifique du composite par rapport au CA ( $149,57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), ce qui pourrait suggérer une désposition des particules de ZnO à l'intérieur des pores du charbon actif, entraînant leur obstruction partielle et, par conséquent, une diminution de l'adsorption de l'azote.

#### IV.1.6 Point de Charge Nulle (PCN)

Le  $\text{pH}_{\text{PCN}}$  constitue un paramètre clé pour évaluer l'influence du pH sur la performance photocatalytique. La figure IV.9 présente l'évolution de la différence entre le pH final et le pH initial en fonction du pH initial pour les trois matériaux étudiés. Les valeurs expérimentales obtenues pour ZnO, ZnO/CA et CA sont respectivement de 8.0, 6.6 et 6.5, correspondant au pH auquel la charge de surface de ces catalyseurs devient nulle. Le  $\text{pH}_{\text{PCN}}$  permet également de mieux comprendre les phénomènes associés au processus photocatalytique, notamment l'excitation des porteurs de charge et le mécanisme d'adsorption/désorption à la surface du catalyseur.



**Figure IV.9** Détermination graphique du point charge nulle PCN de ZnO, ZnO/CA et CA.

**Références bibliographiques**

- [1] Van Hung, N., Thi Minh Nguyet, B., Huu Nghi, N., Quang Khieu, D., Photocatalytic degradation of methylene blue by using ZnO/longan seed activated carbon under visible-light region. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31, 446–459.
- [2] Ortiz, I., Rivero, M. J., Margallo, M., Advanced oxidative and catalytic processes. In: *Sustainable Water and Wastewater Processing*, Elsevier, 2019, 161–201.
- [3] Singh, A. R., Dhumal, P. S., Bhakare, M. A., Lokhande, K. D., Bondarde, M. P., Some, S., In-situ synthesis of metal oxide and polymer decorated activated carbon-based photocatalyst for organic pollutants degradation. *Separation and Purification Technology*, 2022, 286, 120380.
- [4] Albiss, B., Abu-Dalo, M., Photocatalytic degradation of methylene blue using zinc oxide nanorods grown on activated carbon fibers. *Sustainability*, 2021, 13, 4729.
- [5] Van Hung, N., Thi Minh Nguyet, B., Huu Nghi, N., Quang Khieu, D., Photocatalytic degradation of methylene blue by using ZnO/longan seed activated carbon under visible-light region. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31, 446–459.
- [6] Jafari, M., Rahimi, M. R., Ghaedi, M., Javadian, H., Asfaram, A., Fixed-bed column performances of azure-II and auramine-O adsorption by *Pinus eldarica* stalks activated carbon and its composite with ZnO nanoparticles: Optimization by response surface methodology based on central composite design. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 507, 172–189.
- [7] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87, 1051–1069.

[8] Medhat, A., El-Maghrabi, H. H., Abdelghany, A., Menem, N. M. A., Raynaud, P., Moustafa, Y. M., Elsayed, M. A., Nada, A. A., Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption. *Applied Surface Science Advances*, 2021, 3, 100037.

# *Chapitre V*

## V.1 Etude d'adsorption de BM

L'adsorption des polluants à la surface du matériau photocatalytique constitue la première étape essentielle de la photocatalyse hétérogène. Au cours de cette étape, les molécules de polluant se fixent sur la surface du catalyseur, ce qui peut influencer significativement la cinétique et l'efficacité globale du processus photocatalytique. Ainsi, avant de réaliser les expériences de photodégradation, il est nécessaire de mener une étude préliminaire de l'adsorption, permettant d'évaluer la capacité des interactions physicochimiques entre le matériau photocatalytique et le polluant ciblé.

Dans ce contexte, l'évolution de la capacité d'adsorption du polluant a été étudiée en absence de lumière afin d'éliminer toute contribution photochimique. Le mélange contenant le bleu de méthylène (BM) et le catalyseur a été suivi pendant une durée de 240 minutes à l'obscurité, en présence de 1 g/L de catalyseur, à pH libre proche de 7, et pour une concentration initiale de BM de 25 ppm. Cette étape vise à atteindre l'équilibre d'adsorption et à quantifier la fraction de polluant adsorbée à la surface du catalyseur.

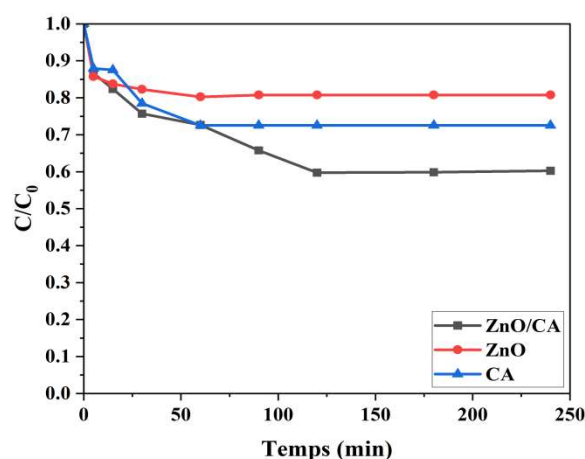
### V.1.1 Adsorption de BM sur les différents matériaux

Dans un premier temps, l'adsorption du BM a été étudiée en présence des différents catalyseurs préparés, afin d'évaluer leur capacité d'adsorption respective. Les expériences ont été réalisées séparément avec le matériau ZnO, le CA, ainsi qu'avec leur composite ZnO/CA. Cette étude comparative permet d'évaluer l'influence de la nature du matériau et de la formation du composite sur les propriétés d'adsorption du BM.

Les résultats présentés dans la Figure V.1 révèlent des différences significatives dans la dynamique d'adsorption de BM selon le matériau utilisé. L'équilibre d'adsorption est atteint rapidement, en approximativement 5 minutes pour le ZnO et 60 minutes pour le CA, tandis que pour le composite ZnO/CA, l'adsorption se prolonge sur une durée plus longue, atteignant l'équilibre après environ 120 minutes.

Par ailleurs, l'analyse des taux d'adsorption met en évidence une performance nettement supérieure du composite ZnO/CA, avec un taux d'adsorption maximal de 39 %, comparativement au ZnO et au CA pris séparément, qui présentent respectivement des taux de 19 et 27 %. Cette amélioration de l'adsorption du composite par rapport au ZnO est en accord avec les données de surface spécifique obtenues par analyse BET (section IV.1.5), indiquant que l'incorporation du CA au ZnO se traduit par une augmentation significative de la surface spécifique, de 8.25 m<sup>2</sup>/g à 41.6 m<sup>2</sup>/g. Toutefois, bien que la surface

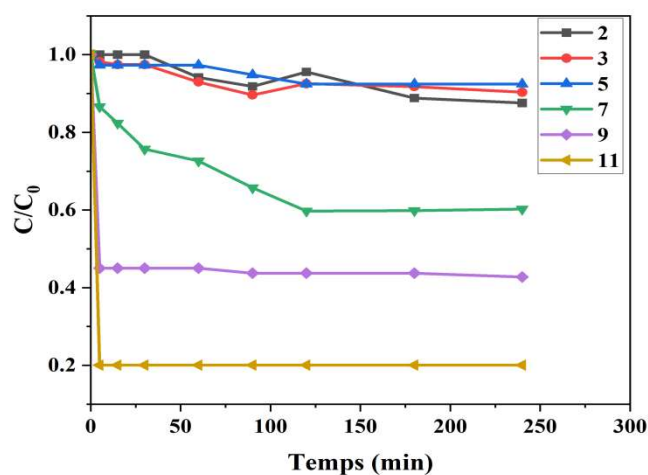
spécifique du composite soit environ un quart de celle du CA seul, son efficacité d'adsorption plus élevée suggère l'existence d'interactions chimiques ou synergiques entre le ZnO et le CA, favorisant la création de sites d'adsorption supplémentaires. Cette observation est en accord avec les résultats rapportés par-Ying Yo et al. (2005), qui ont montré que, bien que les nanotubes de carbone (CNT) présentent une surface spécifique inférieure à celle du charbon actif (CA) et ne puissent pas adsorber efficacement certains colorants individuellement, le mélange de TiO<sub>2</sub> P25 et de CNT offre une capacité d'adsorption plus élevée à celle CNT seul et de mélange TiO<sub>2</sub> et CA. Ce phénomène a été attribué à la structure particulière des CNT et à l'interaction renforcée entre TiO<sub>2</sub> et CNT, favorisant l'apparition de sites d'adsorption supplémentaires à la surface du composite pour le colorant à structure complexe [1].



**Figure V.1** Etude de l'adsorption du BM sur les matériaux ZnO/CA, ZnO et CA ([BM] = 25 mg.L<sup>-1</sup> ; 1g. L<sup>-1</sup> ; pH libre ~7 ; t = 240 min).

### V.1.2 Etude de l'adsorption du BM sur le ZnO/CA en fonction du pH

Le pH est un paramètre clé influençant la capacité d'adsorption d'un matériau, étant donné son impact sur l'état d'ionisation de sa surface. Afin d'évaluer l'impact de la variation du pH du milieu réactionnel sur l'adsorption de BM par le ZnO/CA, une étude d'adsorption a été réalisée à différents pH avec des ajustements effectués à l'aide de quelques gouttes de HCl et/ou de NaOH.



**Figure V.2** Etude de l'adsorption du BM sur ZnO/CA en fonction du pH ( $[BM] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $ZnO/CA = 1 \text{ g. L}^{-1}$  ;  $t = 240 \text{ min}$ ).

D'après les courbes présentées dans la figure V.2, le ZnO/CA montre une capacité d'adsorption de BM très faible à pH acide. Cependant, à partir du pH 7, l'adsorption de ce colorant commence à s'améliorer, et elle augmente davantage à mesure que le pH devient plus basique. Ces résultats peuvent s'expliquer par la modification de la charge de surface du catalyseur en fonction du pH de point zéro charge ( $pH_{pzc}$ ) du matériau. La variation du pH influence l'ionisation des groupes fonctionnels à la surface du catalyseur, ce qui détermine leur charge et par conséquent, leur interaction avec les polluants cibles et les molécules réactives.

En conditions acides où le pH du milieu réactionnel est inférieur à  $pH_{pzc}$ , la protonation des groupes fonctionnels donne une charge positive à la surface du matériau, favorisant ainsi l'attraction des espèces anioniques. Inversement, lorsque le pH du milieu est supérieur à  $pH_{pzc}$ , la déprotonation des groupes fonctionnels génère une charge négative à surface du matériau, ce qui améliore l'adsorption des espèces cationiques [2].

Dans notre cas, la valeur du  $pH_{pzc}$  du ZnO/CA est de 6.6 (section IV.1.6). La capacité d'adsorption à différents pH dans les résultats peut être expliquée par les interactions électrostatiques entre le BM (polluant cationique) et le ZnO/CA. En milieu acide, (pH 2, 3 et 5), où le pH est inférieur au  $pH_{pzc}$  du matériau, l'interaction entre les deux charges positives du colorant BM et celle de la surface du ZnO/CA entraîne une répulsion électrostatique, ce qui explique la faible adsorption observée. À pH 7, la cinétique

d'adsorption augmente progressivement pour atteindre 39% après 120 min. En milieu basique (pH 9 et 11), l'adsorption devient rapide et se stabilise dès les cinq premières minutes, atteignant respectivement 56 et 80%. Dans ces conditions, la charge surface négative du ZnO/CA favorise l'attraction électrostatique avec le colorant cationique BM.

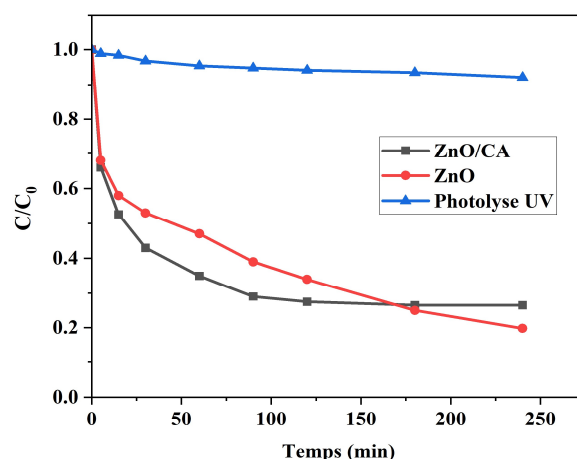
## V.2 Etude de photodégradation du BM

Dans cette partie, nous avons évalué l'activité photocatalytique des matériaux synthétisés à travers la photodégradation du BM. Le ZnO et leur composite ZnO/CA ont été soumis à des essais sous irradiation lumineuse afin d'apprécier leur efficacité en tant que photocatalyseurs. Le système réactionnel a été exposé à une source lumineuse appropriée, permettant l'activation du catalyseur et l'initiation des processus de dégradation photoinduite. L'évolution de la concentration du BM en fonction du temps a été suivie afin de mettre en évidence la cinétique de photodégradation et d'évaluer les performances des matériaux étudiés. Par ailleurs, l'influence de certains paramètres opératoires, notamment la concentration initiale du colorant, le pH du milieu réactionnel ainsi que la stabilité du catalyseur, a été étudiée afin de mieux comprendre les mécanismes photocatalytiques impliqués et d'optimiser les conditions expérimentales.

### V.2.1 Photocatalyse UV pour la dégradation du BM

Dans la première partie de l'étude, nous avons évalué l'efficacité du système photocatalytique (UV/ZnO/CA) pour la dégradation du BM. L'expérimentation a d'abord consisté à tester séparément les performances photocatalytiques du composite ZnO/CA et du photocatalyseur ZnO afin de déterminer leur aptitude à la dégradation du polluant et d'identifier le système le plus performant en photodégradation.

Par ailleurs, un test de photolyse directe sous une irradiation UV à 365 nm a été réalisé, afin d'estimer la contribution de la dégradation non catalytique de BM et d'identifier les éventuelles interférences entre la photolyse directe et la photocatalytique.



**Figure V.3** Photodégradation UV du BM par différents systèmes ( $[BM] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $1 \text{ g.L}^{-1}$  ; pH libre  $\sim 7$  ;  $t = 240 \text{ min}$ ).

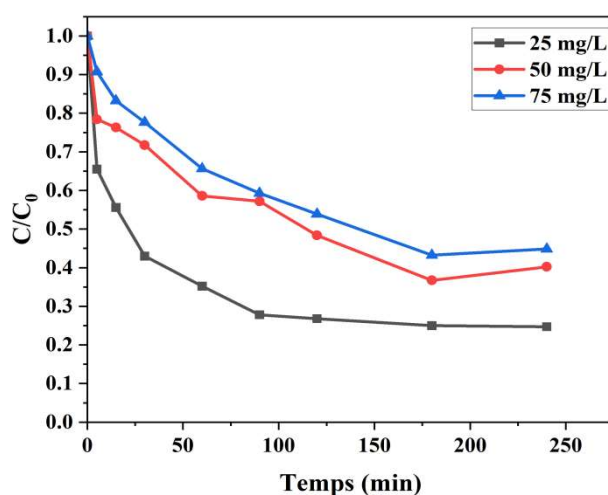
L'évolution de l'effet direct de l'irradiation UV à 365 nm sur la disparition du BM a été suivie sur une période de 240 min (Figure V.3). Les résultats indiquent une faible réactivité chimique du BM sous irradiation UV-365 nm, avec un taux de dégradation limité à 11 %. Toutefois, la présence du catalyseur joue un rôle déterminant en favorisant significativement le processus de dégradation, l'ajout du composite ZnO/CA a montré une efficacité initiale plus élevée dans la dégradation du BM, ce qui peut être attribué à la forte capacité d'adsorption du CA, ceci est confirmé par les essais réalisés en l'absence de lumière (Figure V.1), facilitant la rétention du polluant à la surface du catalyseur au début du traitement.

Après 120 minutes, la courbe de dégradation du composite évolue vers un plateau, ce que suggère une saturation des sites d'adsorption et une baisse de l'activité photocatalytique globale du système. En comparaison, le photocatalyseur ZnO seul, bien que moins performant dans les premières phases, a maintenu une activité catalytique plus constante au fil du temps, dépassant finalement le composite (ZnO/CA) en termes d'efficacité de dégradation. Ceci indique que l'incorporation d'adsorbant (CA) pourrait améliorer l'adsorption initiale de polluant et accélérer les premières étapes de dégradation, mais une teneur suffisante en matériau photocatalytique actif reste indispensable pour assurer une dégradation continue et efficace à plus long terme.

### V.2.1.1 Effet des paramètres sur la photodégradation du BM par ZnO/CA

### Influence de la concentration initiale du BM

Dans une perspective d'application pratique, la concentration initiale du colorant dans les eaux constitue un facteur crucial dans l'efficacité du traitement des effluents. Pour cet effet, une série d'expériences a été menée pour examiner l'influence de la concentration initiale du BM sur l'efficacité de dégradation photocatalytique UV. Les essais ont été effectués avec des concentrations choisies du BM de 25, 50 et 75 mg/L. La figure V.4 illustre la dégradation de BM par ZnO/CA, montrant une diminution du taux de dégradation avec l'augmentation de la concentration.

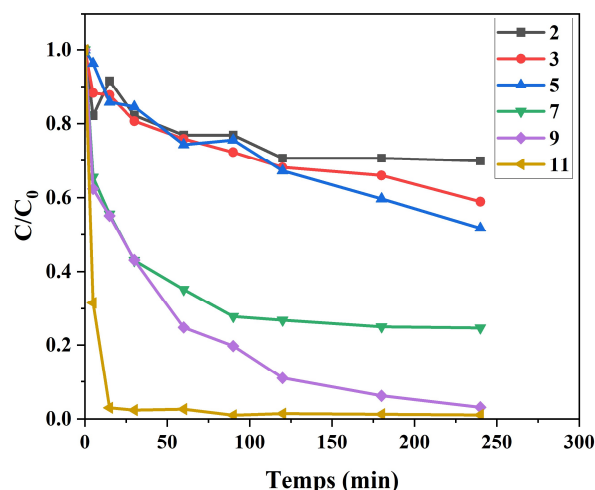


**Figure V.4** Effet de concentration initial du BM ( $\text{ZnO/CA} = 1 \text{ g. L}^{-1}$  ; pH libre  $\sim 7$  ;  $t = 240$  min).

La cinétique de dégradation révèle une dégradation plus rapide pour la concentration 25 mg/L par rapport à celle de 50 et 75 mg/L, qui atteignent respectivement des taux de dégradation de 72.1, 50 et 47.2% après 240 min. Cela peut s'expliquer par l'effet d'écran UV par rapport aux concentrations élevées du colorant qui entrave la pénétration de la lumière UV à la surface de photocatalyseur [3]. A de faibles concentrations de BM, les sites actifs à la surface du catalyseur sont suffisants pour charger les molécules de BM et produire les radicaux oxydants. Cependant, à des concentrations plus élevées, les sites sont saturés par le colorant, ce qui réduit la vitesse de réaction de dégradation [4]. Cette diminution peut également être attribuée à la quantité élevée des intermédiaires générés, qui entrent en compétition avec les molécules de colorant aux sites actifs du catalyseur [3].

### Influence du pH réactionnel

Le pH initial de la solution a une influence significative sur la performance du procédé photocatalytique. Il affecte non seulement sur les propriétés de surface du catalyseur, mais aussi il est responsable de la spéciation des réactifs et ainsi que la solubilité et l'activité des espèces oxydantes. La figure V.5 montre l'effet du pH initial de la solution sur la dégradation photocatalyse UV de 25 mg/L du BM en utilisant 1g/L de ZnO/CA.



**Figure V.5** Effet du pH réactionnel ( $[BM] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $ZnO/CA = 1 \text{ g. L}^{-1}$  ;  $t = 240 \text{ min}$ ).

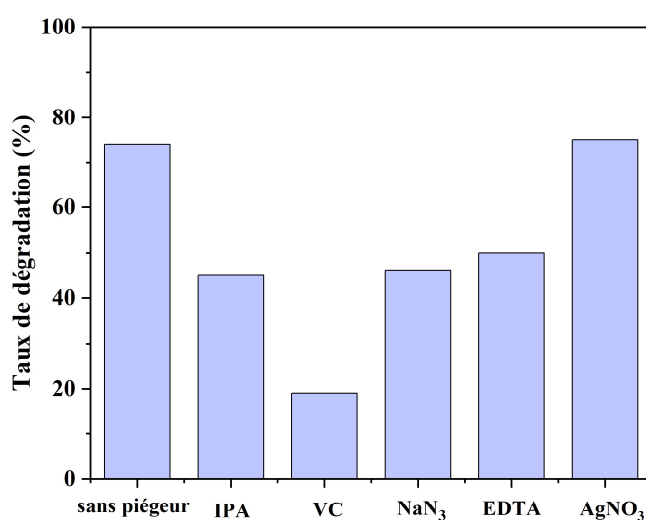
La dégradation photocatalytique UV du BM a augmenté graduellement, atteignant respectivement 28, 39, 48, 73, 98 et 100% à pH 2, pH 3, pH5, pH 7, pH9 et pH 11 après 240 min de réaction. Les résultats obtenus montrent que le milieu acide n'est pas favorable à la dégradation du colorant BM. En revanche, une amélioration significative de cette dégradation est observée en milieu neutre, et plus particulièrement en milieu basique. Cette observation peut être expliquée par les résultats d'adsorption de BM obtenus précédemment (section V.1.2). Etant donné que le BM est un colorant cationique [5] et le  $pH_{pzc}$  de ZnO/CA est égale à 6.6, il en résulte que l'interaction limitée entre le polluant et le matériau dans le milieu acide explique la faible dégradation de BM. A l'inverse, l'adsorption du BM est renforcée en milieu basique sur la surface de ZnO/CA, ce qui entraîne une activité photocatalytique plus élevée [6].

Une autre raison pouvant expliquer l'amélioration de la dégradation du BM à pH élevé est que la présence d'ions hydroxyde en milieu alcalin peut réagir avec les trous ( $h^+$ ) générés à la surface du semi-conducteur sous excitation UV, ce qui conduit à la formation des radicaux hydroxyle ( $\cdot OH$ ) très réactifs, conformément à l'Equation V.1 [7] :



### V.2.1.2 Espèces réactives dans la photodégradation UV

Afin d'identifier les principales espèces réactives impliquées dans la photodégradation UV/ZnO/CA du BM, une série d'expériences a été réalisée en utilisant une concentration de 10 mM d'agents piègeurs : isopropanol (IPA), piègeur de radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ), vitamine C (VC), capteur des radicaux superoxyde ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), l'azote de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) pour le piégeage de l'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ), l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) pour inhiber les trous positifs ( $\text{h}^+$ ) et les électrons ( $\text{e}^-$ ) respectivement.



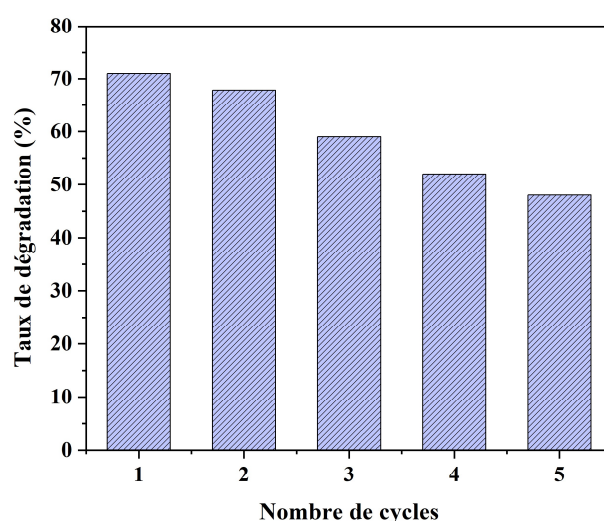
**Figure V.6** Effet des espèces réactives piégeant sur la photodégradation du MB sous irradiation UV ( $[\text{BM}] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $\text{ZnO/CA} = 1 \text{ g.L}^{-1}$  ; pH libre  $\sim 7$  ;  $t = 240 \text{ min}$ ).

Comme illustré dans la Figure V.6, l'ajout d'un piègeur d'électrons entraîne une variation négligeable de la photodégradation du BM, ce qui suggère que les électrons photogénérés ne jouent pas un rôle déterminant dans le processus de dégradation. Comme il est bien connu, les électrons participent aux phénomènes de recombinaison avec les trous positifs, leur inhibition favorise ainsi la séparation de charge et le maintien des réactions d'oxydation et de réduction à la surface du photocatalyseur, conduisant à la génération des espèces réactives oxygénées. Toutefois, les expériences de piégeage indiquent que les espèces réactives sont générées selon l'ordre suivant :  $\text{O}_2^{\cdot-} > ^1\text{O}_2 > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$ . En particulier, le piégeage des radicaux superoxyde ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) induit un effet inhibiteur beaucoup

plus marqué, la capacité de dégradation diminuant de 76 à 17 %. Ce résultat indique que  $O_2^{\bullet-}$  constitue l'espèce réactive prédominante, ce qui peut être attribué à la génération accrue de ces radicaux lors de l'incorporation du ZnO dans le CA, en accord avec les données rapportées dans la littérature (Sheik Mydeen *et al.*, 2020 ; Loke *et al.*, 2022). Le piégeage de l'oxygène singulet ( $^1O_2$ ) entraîne également une réduction significative de la dégradation du bleu de méthylène (BM), avec un rendement final de 39 %, confirmant son implication dans le mécanisme photocatalytique. Par ailleurs, la capture des trous photogénérés et des radicaux hydroxyle ( $\bullet OH$ ) provoque une diminution du rendement de dégradation jusqu'à 43 et 64%, respectivement, indiquant que les trous positifs jouent un rôle essentiel dans la formation des espèces réactives oxygénées.

### V.2.1.3 Réutilisation et stabilité du ZnO/CA en photocatalyse UV

D'un point de vue économique, la réutilisation des matériaux présente une stratégie efficace dans les procédés de traitement des eaux, permettant de diminuer les coûts et améliorant la durabilité des processus. Pour cela, une étude de recyclage de ZnO/CA a été réalisée dans des conditions optimales ; une concentration de 25mg/L de BM, une masse de catalyseur de 1g/L, et un pH libre avec un temps réaction de 90 min sous irradiations UV. Le matériau récupéré et a été réutilisé au cours de cinq cycles afin d'évaluer sa stabilité et sa durabilité. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure V.7.



**Figure V.7** Cycles de réutilisation du ZnO/CA ([BM] = 25 mg.L<sup>-1</sup>, ZnO/CA = 1g. L<sup>-1</sup>, pH libre~7, temps = 90 min).

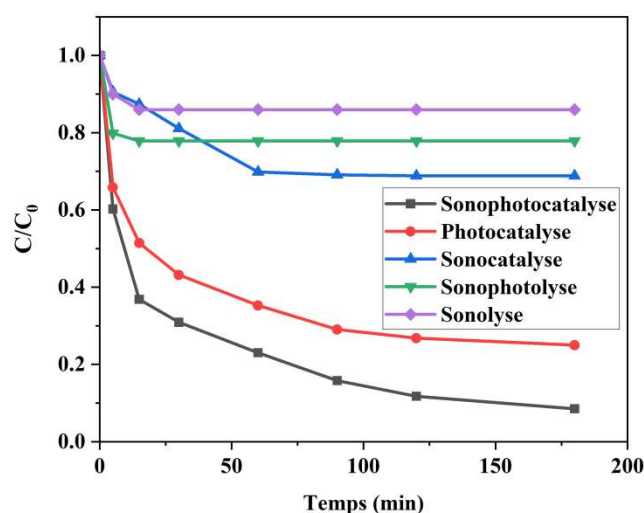
Comme il est bien établi, le ZnO présente une forte sensibilité à la photocorrosion, ce qui peut réduire sa stabilité et limiter son activité photocatalytique. Dans notre étude, le composite ZnO/CA montre une bonne stabilité au cours du premier cycle de régénération, avec une perte d'efficacité limitée à environ 3 %. Toutefois, une diminution progressive de l'activité est observée lors de troisième et quatrième cycles, pouvant être attribuée à l'accumulation de polluants ou de sous-produits sur les sites d'adsorption, ainsi qu'à l'exposition prolongée au rayonnement UV.

Malgré une baisse globale d'environ 22 % de l'efficacité initiale après cinq cycles, le composite ZnO/CA conserve des performances photocatalytiques satisfaisantes par rapport au ZnO seul, comme l'ont rapporté des travaux récents [8], soulignant l'effet bénéfique de l'incorporation du CA sur la durabilité du système.

### **V.2.2 Sonophotocatalyse UV pour la dégradation du BM**

Poursuivant la première approche expérimentale, la deuxième partie étudie l'effet de l'intégration de la sonochimie au système photocatalytique sous irradiation UV, formant ainsi un procédé combiné (UV/US/ZnO/CA) pour la dégradation du BM. La combinaison synergique des deux processus (la sonocatalyse et la photocatalyse) a abouti à un processus conjoint appelé sonophotocatalyse. L'objectif de ce couplage est d'intensifier les performances de dégradation en exploitant l'interaction entre les phénomènes de cavitation générés par les ultrasons et l'activation photo-induite du catalyseur.

L'efficacité de dégradation du substrat a été évaluée à l'aide d'expériences comparatives de sonocatalyse, de photocatalyse et de sonophotocatalyse à base de composite ZnO/CA, Afin de mettre en évidence l'éventuelle contribution synergique résultant du couplage entre l'irradiation ultrasonore et le rayonnement UV. Les résultats obtenus permettent d'apprécier l'impact de cette interaction sur les cinétiques de dégradation et sur l'optimisation globale du procédé. Parallèlement, des essais destinés à évaluer les contributions individuelles de chaque procédés, à savoir la sonolyse de fréquence 35 KHz et la sonophotolyse directe avec l'irradiation UV à 365 nm ont également été réalisées. Le suivi de la dégradation du BM par ces différents procédés est présenté à la Figure V.8.



**Figure V.8** Sonophotodégradation UV du BM par différents systèmes ( $[BM] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $ZnO/CA = 1 \text{ g. L}^{-1}$ ;  $\text{pH libre} \sim 7$ ;  $t = 180 \text{ min}$ ).

Les résultats montrent que l'exposition directe du BM aux irradiation ultrasones, en l'absence et en présence rayonnement UV, conduit à une dégradation limitée, atteignant un plateau après 15 minutes de traitement, avec des taux d'élimination de 13 % et 22 %, respectivement. Ces observations montrent l'efficacité insuffisante des mécanismes de dégradation directe en l'absence de catalyseur.

Dans un second temps, les performances des procédés sonocatalytique, photocatalytique et sonophotocatalytique ont été évaluées en présence du composite ZnO/CA, en utilisant une charge catalytique de 1 g/L. Les résultats expérimentaux indiquent que l'association des ultrasons et de l'irradiation UV améliore significativement l'efficacité de dégradation du BM en présence du catalyseur ZnO/CA. En effet, le procédé sonophotocatalytique permet d'atteindre un taux d'élimination d'environ 91 % après trois heures de traitement, contre 71 % pour la photocatalyse sous UV seuls et 31 % pour la sonocatalyse seule.

Cette amélioration marquée des performances peut être attribuée à l'interaction synergique entre les phénomènes de cavitation induits par les ultrasons et l'activation photo-induite du catalyseur ZnO/CA, favorisant la génération accrue d'espèces réactives responsables de l'oxydation du polluant.

Afin de quantifier cet effet synergique, l'indice de synergie (S) du système sonophotocatalytique basé sur le composite ZnO/CA a été calculé à partir des constantes cinétiques apparentes (tableau V.1), selon l'équation suivante :

$$\text{Indice de synergie} = \frac{K_{\text{sonophotocatalyse}}}{K_{\text{photocatalyse}} + K_{\text{sonocatalyse}}}$$

Une valeur de l'indice de synergie de 1.928 confirme l'effet synergique positif entre les processus ultrasonore et photocatalytique. Selon les travaux rapportés dans les littératures [10,11] l'irradiation ultrasonore apporte plusieurs avantages au système catalytique. Elle favorise notamment l'augmentation de la disponibilité de sites catalytiques actifs sous effet des phénomènes de cavitation, améliore le transfert de masse des molécules de MB vers la surface du catalyseur, et active des voies supplémentaires de génération d'espèces radicalaires réactives.

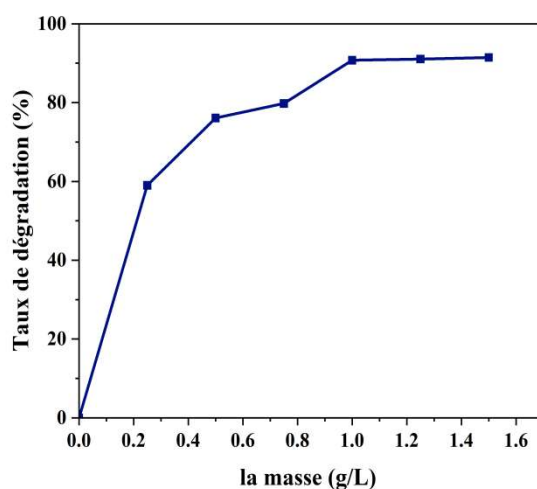
**Tableau V.1** Les valeurs de constante apparente par les différents systèmes (20 mg.L<sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L<sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t = 90 min).

Système	ZnO/CA/UV	ZnO/CA/US/UV	ZnO/CA/US
k <sub>app</sub> (M <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0.0012	0.0027	0.0002

### V.2.2.1 Effet des paramètres sur la sonophotodégradation du BM par ZnO/CA

#### Influence de la dose de catalyseur ZnO/CA

Le dosage du catalyseur est un facteur critique influençant la dégradation sonophotocatalytique des polluants. Afin d'optimiser le dosage du sonophotocatalyseur ZnO/CA pour l'élimination de BM, une série d'expériences a été effectuée en faisant varier la charge de catalyseur de 0.25 à 1.5 g/L. Les essais ont été conduits dans une solution de BM à une concentration initiale de 20 mg/L, à pH libre (~7) et sous une irradiation pendant 120 min.



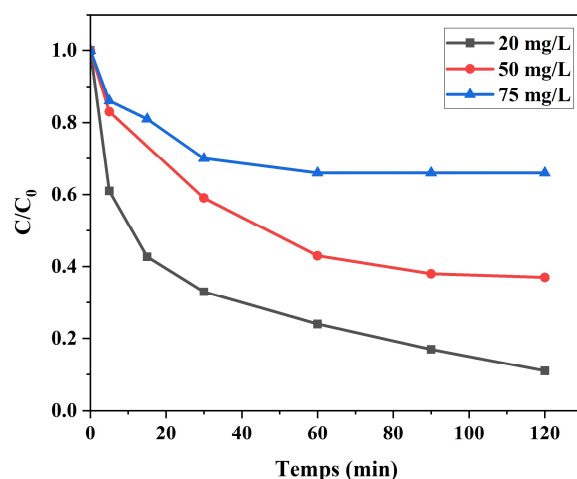
**Figure V.9** Effet de la dose de ZnO/CA sur la sonophotodégradation UV de BM ([BM] = 20 mg.L<sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t=120 min).

La figure V.9 illustre l'évolution du taux de dégradation sonophotocatalytique en fonction de la dose de catalyseur. L'augmentation de la quantité de catalyseur entraîne une croissance du nombre de sites actifs, ce qui favorise l'adsorption de BM à la surface de catalyseur qui conduit une dégradation du BM plus importante [12]. En effet, à partir d'une dose de 1g/L, le taux de dégradation du BM se stabilise à 92%. Cette stabilisation pourrait s'expliquer par deux phénomènes principaux, 1) l'effet d'écran, provoqué par l'augmentation de la concentration de catalyseur qui réduit le passage du rayonnement UV jusqu'à la surface de l'ensemble les particules photocatalytiques disponibles [13], 2) la désactivation des molécules de BM activé par la collision avec les molécules de BM restées à l'état fondamental [12].

### **Influence de la concentration initiale du BM**

Pour étudier l'effet de la concentration initiale de BM sur l'efficacité du procédé de sonophotocatalyse UV, des expériences ont été réalisées avec des concentrations de BM de 20, 50 et 75 mg/L. Comme indiqué dans la figure V.10, le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Après 120 min de la réaction de dégradation sonophotocatalytique en présence de ZnO/CA, le taux de dégradation observé pour les concentrations de 20, 50 et 75 mg/L sont respectivement 86, 58 et 39%. La présence excessive de molécules de colorant entraîne une couverture de la surface du catalyseur, saturant ainsi ses sites actifs. Cette couverture limite les réactions photocatalytiques et sonocatalytiques responsables de la génération de l'espèce oxydant,

empêchant aussi le catalyseur d'absorber l'énergie et la chaleur générées par les ondes ultrasonores. De plus, elle pourrait réduire la quantité des irradiations UV et US atteignant la surface du catalyseur, ce qui inhibe ainsi la génération des paires électron-trou. Enfin, la compétition entre les intermédiaires produits lors du processus de sono-photocatalyse et le composé initial pourrait également limiter l'efficacité de la dégradation [14, 15].



**Figure V.10** Effet de concentration initial du BM ( $\text{ZnO/CA} = 1 \text{ g. L}^{-1}$  ; pH libre~7 ;  $t=120$  min).

### Influence de pH réactionnel

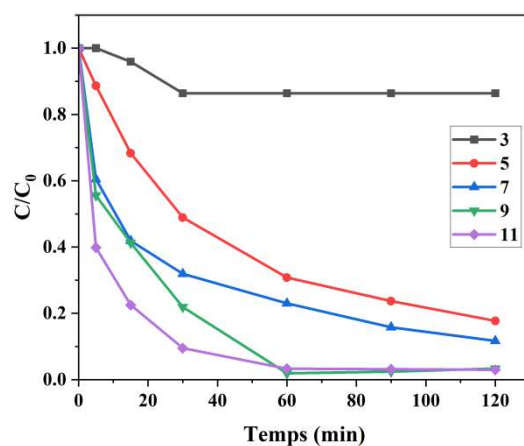
Après avoir optimisé le dosage de catalyseur et de concentration initiale du BM, il a été important d'identifier l'évaluation de l'effet du pH sur la vitesse de dégradation sonophotocatalytique. Pour cela, un mélange de 1 g/L de ZnO/CA placés dans une solution de BM à 20 mg/L et les tests de pH ont été réalisés pour des valeurs allant de 3 à 11 (Figure V.11).

Lorsque le pH initial de la solution est égal 3, il donne un taux d'élimination faible 14%, qui peut s'expliquer par la nature cationique du colorant BM et la charge de surface du catalyseur ZnO/CA, qui réduisent leurs interactions et par conséquent leur réaction photocatalytique [6].

En revanche, le taux est augmenté de manière significative lorsque le pH augmente à 5 et 7 pour atteindre des rendements de 78 à 83% et une élimination complète à pH 9 et 11.

L'amélioration de dégradation observée du BM peut être attribuée à l'effet sonophysique induit par l'irradiation ultrasons, tels que la génération de microjets et d'ondes de choc,

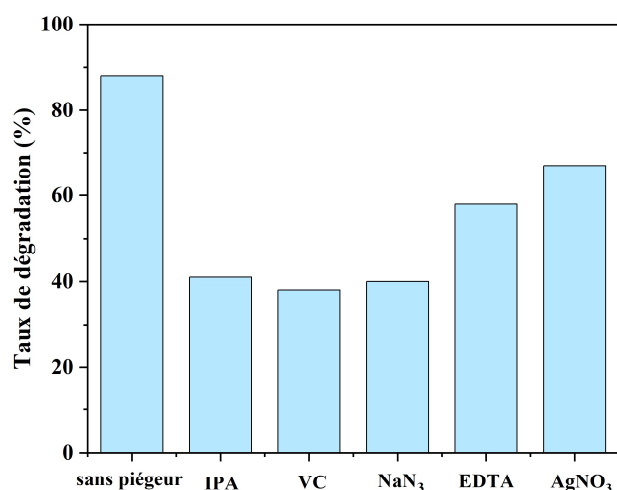
favorisant la rupture des liaisons moléculaires dans les systèmes hétérogènes [16]. Par ailleurs, les colorants chargés positivement pourraient facilement être adsorbés à la surface du ZnO/CA dans des conditions basiques (pH 9 et 11). Une adsorption plus importante pourrait améliorer la dégradation des polluants en raison des réactions photocatalytiques se déroulant à la surface du catalyseur [5].



**Figure V.11** Effet du pH réactionnel ( $[BM] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $ZnO/CA = 1 \text{ g. L}^{-1}$ ;  $t = 120 \text{ min}$ ).

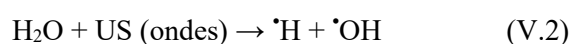
### V.2.2.2 Espèces réactives dans la sonophotodégradation UV

La nature des espèces réactives impliquées dans la dégradation sonophotocatalytique dépend fortement de la composition du catalyseur et le processus appliqué. Afin d'identifier les espèces prédominantes responsables de la dégradation du bleu de méthylène (MB) par le système UV/US/ZnO/AC, des expériences de piégeage par des agents antioxydants ont été réalisées dans les mêmes conditions (Figure V.12).



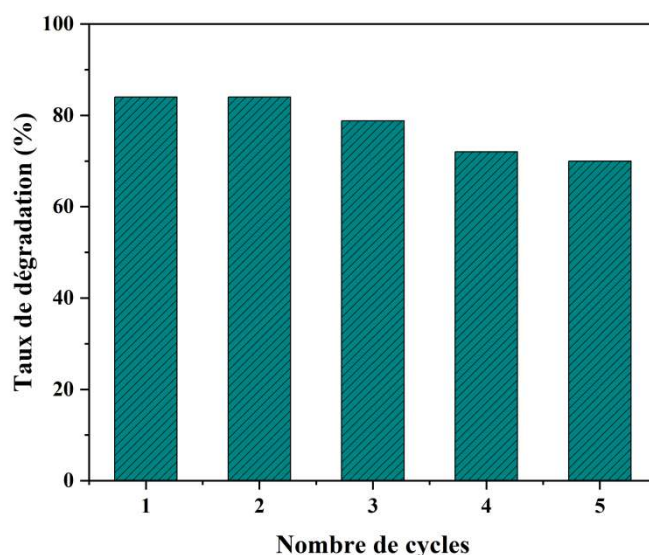
**Figure V.12** Effet des espèces réactives piégeant sur la sonophotodégradation du MB sous irradiation UV. ( $[BM] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $ZnO/CA = 1 \text{ g. L}^{-1}$  ; pH libre~7 ;  $t = 120 \text{ min}$ ).

La diminution des taux de dégradation observée en présence de piègeurs d'espèces réactives démontre clairement l'implication de différentes espèces actives dans le processus sonophotocatalytique. Dans le cas du système UV/US/ZnO/CA, le profil d'inhibition observé, suivant l'ordre  $\bullet\text{OH} > \text{O}_2\bullet^- > {}^1\text{O}_2 > \text{h}^+ > \text{e}^-$ , établit que les radicaux hydroxyle constituent l'espèce réactive prédominante. En revanche, pour le système sans ultrasons (UV/ZnO/CA) (Figure V.6), une implication comparable des différentes espèces réactives est observée, à l'exception des radicaux hydroxyle, dont l'inhibition entraîne une diminution significative du taux de réaction, passant de 84 à 44 % par ce système. Cette différence substantielle met en évidence le rôle important des radicaux hydroxyle générés en présence des ultrasons résultent principalement de la sonolyse de l'eau et de l'activation de l'oxygène dissous, conformément aux réactions (V.2–V.4) rapportées dans la littérature [17]



### V.2.2.3 Réutilisation et stabilité du ZnO/CA en sonophotocatalyse UV

La réutilisation du matériau est considéré comme l'un des principaux avantages dans le procédé de photocatalyse hétérogène. Afin d'évaluer la capacité de régénération du ZnO/CA par la sonophotocatalyse UV, le matériau a été récupéré après chaque cycle lavé et réutilisé dans les mêmes conditions expérimentales au cours de cinq cycles.



**Figure V.13** Cycles de réutilisation du ZnO/CA ( $[BM] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $\text{ZnO/CA} = 1 \text{ g. L}^{-1}$  ;  $\text{pH libre} \sim 7$  ;  $t = 90 \text{ min}$ ).

La Figure.V.13 montre clairement que la diminution de l'efficacité de dégradation débute à partir du troisième cycle de régénération, passant d'environ 84 à 70%, après cinq cycles d'utilisation.

En comparaison, les résultats de photocatalyse sous irradiation UV (Figure V.7) mettent en évidence une amélioration notable de stabilité du système en présence d'irradiation ultrason. Cette amélioration peut être attribuée à l'application simultanée d'irradiation UV et US, qui favorise l'élimination continue des espèces adsorbées et limite le colmatage de la surface du catalyseur par un nettoyage constant pendant le processus photocatalytique [18].

### V.2.3 Photocatalyse solaire pour la dégradation du BM

Afin de rendre le procédé rentable, l'irradiation solaire est utilisée dans le processus photochimique. Celle-ci présente l'avantage de permettre l'activation du photocatalyseur sur une gamme plus large de longueurs d'onde du spectre solaire [19]. Dans une démarche visant à optimiser davantage le procédé de dégradation du BM, la troisième partie a été consacrée à l'application de la photocatalyse solaire.

Cette approche s'appuie sur l'utilisation de la lumière solaire naturelle comme source d'irradiation, en remplacement la lampe UV artificielles, dans le but de développer un système plus durable et économiquement viable.

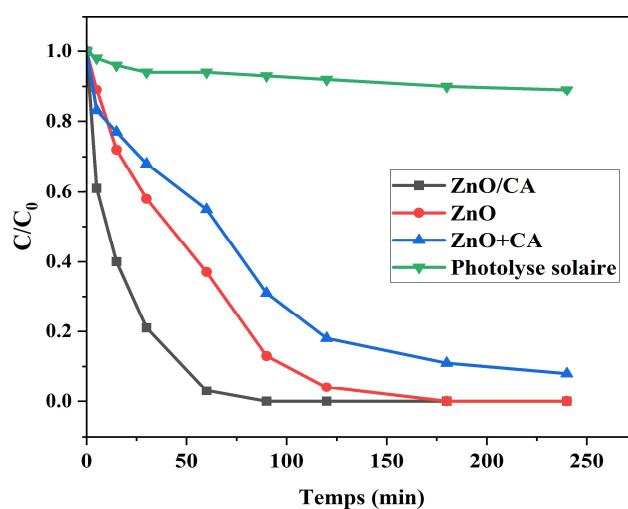
Dans le cadre de cette étude, une évaluation cinétique de la disparition du BM sous irradiation solaire a été réalisée en fonction du temps afin de comparer l'activité photocatalytique du composite ZnO/CA, du ZnO pur et du mélange mécanique ZnO/CA (50:50), sur une durée totale de quatre heures (Figure. V.14).

La photolyse directe du BM a montré une dégradation très limitée, avec un taux d'élimination n'excédant pas 10 %, indiquant ainsi l'effet négligeable du rayonnement solaire seul sur la dégradation du polluant.

En présence du composite ZnO/CA, une amélioration remarquable de l'activité photocatalytique a été observée. La cinétique de dégradation du BM révèle qu'environ 98 % du polluant est éliminé après seulement 60 minutes d'irradiation, contre 64 % obtenus avec le ZnO pur dans les mêmes conditions. Ces résultats mettent clairement en évidence l'effet bénéfique de l'incorporation du CA au ZnO sur l'efficacité de dégradation photocatalytique.

Par ailleurs, l'expérience réalisée avec un simple mélange physique BM+ZnO+CA a conduit à un taux d'élimination d'environ 45 % après 60 minutes de traitement, une performance nettement inférieure à celle du composite ZnO/CA. Cette observation suggère que la formation d'une hétérojonction entre le ZnO et le CA dans le composite joue un rôle déterminant dans l'amélioration de la décoloration du BM, comparativement au ZnO seul ou au mélange physique ZnO + CA. Par conséquent, les performances relatives des différents systèmes peuvent être classées comme suit : ZnO/CA > ZnO > ZnO + AC > photolyse.

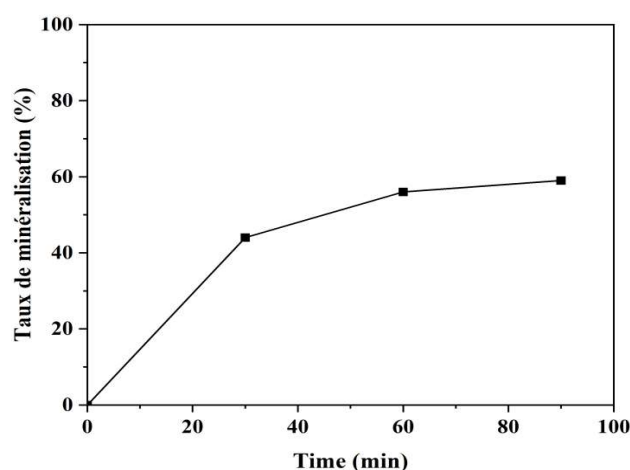
Le fait que l'efficacité du système ZnO/CA soit nettement supérieure à celle du mélange ZnO + CA indique l'existence d'interactions chimiques favorables entre les deux composants, permettant d'améliorer simultanément les propriétés d'adsorption et l'activité photocatalytique du matériau qui peut être attribuée à l'optimisation du transfert de charge entre le ZnO et le CA au sein du composite. Selon la littérature [9], la présence du CA favorise le transport interfacial des charges photo-générées et limite la recombinaison des paires électron-trou, contribuant ainsi à une efficacité photocatalytique accrue.



**Figure V.14** Photodégradation solaire du BM par différents systèmes ( $[BM] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $1 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $\text{pH libre} \sim 7$  ;  $t = 240 \text{ min}$ ).

#### Minéralisation du BM par le système ZnO/CA/solaire

Afin d'évaluer le taux de décomposition du BM en composés inorganiques non toxiques et de déterminer l'efficacité réelle du procédé de traitement, des analyses de la demande chimique en oxygène (DCO) ont été réalisées à différents temps d'irradiation.



**Figure V.15** Taux de minéralisation du BM par système ZnO/CA/solaire ( $[BM] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $\text{ZnO/CA} = 1 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $\text{pH libre} \sim 7$  ;  $t = 90 \text{ min}$ ).

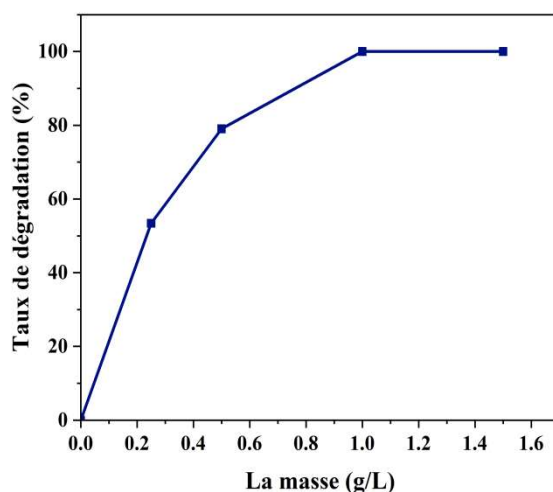
Les résultats présentés dans la figure V.15 mettent en évidence une minéralisation progressive de la charge organique au cours du traitement. Après seulement 30 minutes

d'irradiation, un taux de minéralisation d'environ 44 % est atteint, traduisant une cinétique initiale rapide du processus. En prolongeant la durée d'irradiation à 60 minutes, la réduction de la DCO atteint 56 %, indiquant que plus de la moitié des sous-produits issus de la dégradation du BM ont été efficacement minéralisés. Ces résultats confirment la capacité du procédé à favoriser une minéralisation avancée du polluant.

### V 2.3.1 Effet des paramètres sur la photodégradation du BM par ZnO/CA/solaire

#### Influence de la dose de catalyseur ZnO/CA

L'impact de dosage du catalyseur ZnO/CA sur l'élimination du BM par le procédé photocatalyse solaire est illustré dans la figure V.16 dans une plage de 0,25 à 1,5 g/L.

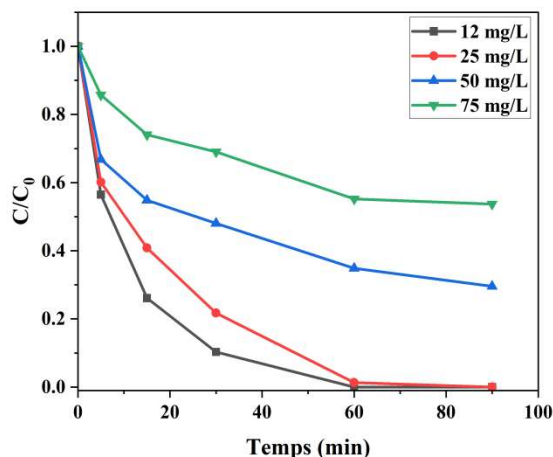


**Figure V.16** Effet de la dose de ZnO/CA sur la photodégradation solaire du BM ( $[BM] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{pH libre} \sim 7$ ;  $t = 90 \text{ min}$ ).

Le taux de dégradation augmente significativement, passant de 53 % à 100 % lorsque la concentration du catalyseur passe de 0,25 g/L à 1 g/L. Cette amélioration peut être attribuée à la disponibilité de sites actifs vacants, ce qui favorise la génération d'espèces réactives [20]. Cependant, lorsque le dosage du catalyseur passe de 1 à 1,5 g/L, l'efficacité de dégradation augmente légèrement. Ce résultat pourrait être dû à des collisions de particules, où les particules activées interagissent avec celles à l'état fondamental, entraînant une diminution de l'activité. De plus, l'inhibition de l'efficacité peut être liée à l'effet d'écran, qui empêche la pénétration de la lumière vers les particules de catalyseur situées loin de la surface du système hétérogène [21]

### Influence de la concentration initiale du BM

Pour évaluer l'influence de la concentration initiale du BM sur l'efficacité de dégradation photocatalytique solaire, nous avons varié sa concentration de 12 à 75 mg/L.

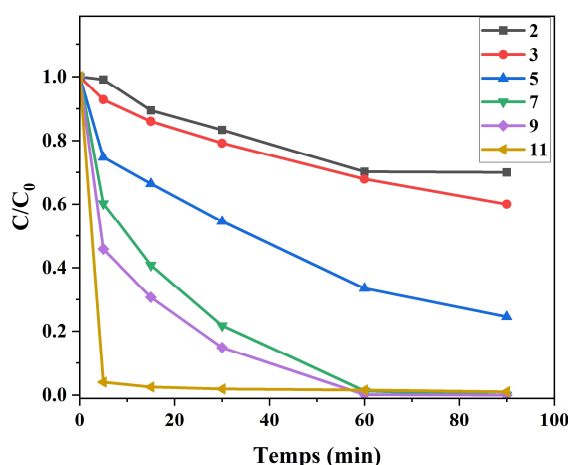


**Figure V.17** Effet de concentration initial du BM ( $\text{ZnO/CA} = 1\text{g. L}^{-1}$  ; pH libre~7 ;  $t = 90$  min).

La figure V.17 représente les résultats de l'influence de ce facteur sur l'élimination du BM par le procédé photocatalyse solaire pour des concentrations 12, 25, 50 et 75 mg/L. on peut observer que le taux de dégradation est plus efficace pour les faibles concentrations 12 et 25 mg/L qui conduisent à une dégradation complète après 90 min. En revanche, pour les concentrations 50 et 75 mg/L, les taux de dégradation sont respectivement de 64 et 41%. Cette relation entre la diminution de l'efficacité de dégradation avec l'augmentation de la concentration initiale du BM pourrait être attribuée à plusieurs facteurs ; 1) une diminution du rapport entre les espèces réactives disponibles et l'excès des molécules du BM entraîne la dégradation incomplet de l'ensemble des composés [22]. 2) une limitation du contact direct entre les polluants adsorbés et les sites actifs du catalyseur, peuvent entraver le processus de dégradation [23]. 3) une saturation des sites actifs par les molécules de BM conduit à une réduction de la production des espèces réactives. En plus l'augmentation de la concentration en BM réduit la longueur du trajet des photons d'irradiation solaire dans la solution, ce qui entraîne une diminution de leur adsorption à la surface du photocatalyseur, ce qui affecte l'efficacité photocatalytique [24].

### Influence de pH réactionnel

Le pH de la solution est le paramètre principal influençant la dégradation photocatalytique. Il a un impact direct sur l'efficacité du catalyseur. L'effet de pH de la solution du BM sur la vitesse de dégradation photocatalytique solaire a été étudié dans une plage du pH de 2 à 11 avec une quantité de 1g/L de ZnO/CA et de concentration 25 mg/L de BM (Figure V. 18)



**Figure V.18** Effet du pH réactionnel ( $[BM] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $ZnO/CA = 1 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $t = 90 \text{ min}$ ).

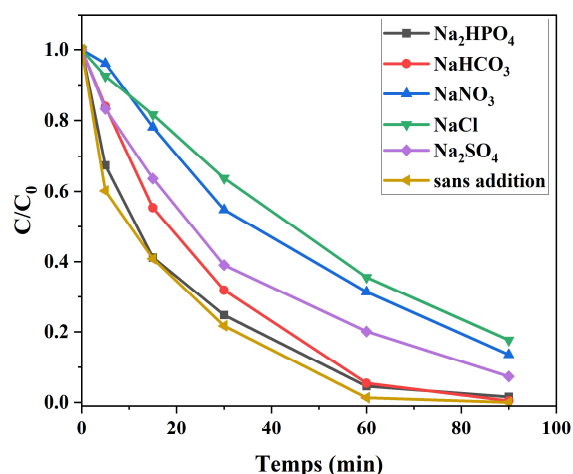
Les courbes ont révélé des taux de dégradation de 30 et 40 % à pH 2 et 3, respectivement. Cette faible efficacité peut être attribuée à une répulsion électrostatique entre le polluant cationique MB et la surface du matériau, également chargée positivement à ces pH [25]. Cette répulsion entrave l'adsorption qui réduit ainsi la dégradation.

Le matériau devient plus efficace à pH 5, probablement en raison des propriétés acido-basiques de la surface de l'oxyde métallique qui affectent l'activité photocatalytique [26]. À pH 7 et au-delà, une élimination complète (100%) du BM est observée. Cela s'explique par le renforcement des interactions électrostatiques attractives entre la surface du matériau, devenue négativement chargée, et le colorant cationique. De plus, la présence d'ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) en milieu basique favorise la génération de radicaux hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ) contribuant à l'amélioration de la dégradation du BM (Equation V.1) [27].

### Influence d'addition de sel au milieu réactionnel

La présence de divers ions dans les solutions aqueuses peut avoir un impact significatif sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique. Pour étudier cet effet, une étude a été

menée sur la dégradation du BM à l'aide de ZnO/AC, avec un dosage de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , une concentration de  $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de BM et un pH libre ( $\sim 7$ ). De plus,  $10 \text{ mM}$  de  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ont été ajoutés. Les résultats sont illustrés à la figure V.19.

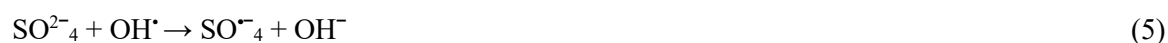


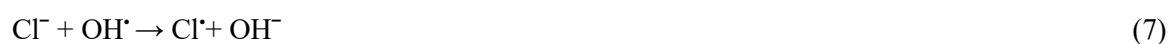
**Figure V.19** Effet des sels sur la photodégradation solaire du BM ( $[\text{BM}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $\text{ZnO}/\text{CA} = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ; pH libre  $\sim 7$  ;  $t = 90 \text{ min}$ ).

Le phosphate a eu un effet négligeable sur le taux d'élimination du BM. La réduction initiale de l'activité photocatalytique par le bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) pourrait résulter de la réaction bicarbonate-radicalaire qui crée du  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  (Equation V.4), lequel diffuse de la surface des particules vers la solution [28]. Ces ions  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ , bien que moins actifs que les radicaux  $\text{OH}\cdot$ , sont néanmoins des oxydants stables, mobiles et puissants ( $1,5 \text{ V}/\text{ENH}$  à pH 7). La vitesse de dégradation est ensuite accélérée (99 % après 90 min) par la réaction des radicaux  $\text{CO}_2$  avec le BM dans la masse totale de la solution.



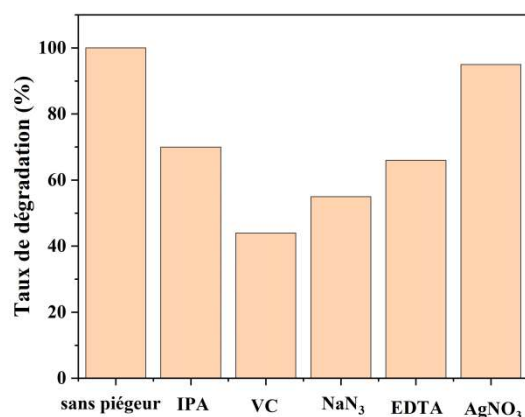
En revanche, l'ajout de sulfate, de nitrate et de chlorure a entraîné une diminution significative de l'efficacité de la dégradation. Les taux d'élimination du BM tombent respectivement à 92 %, 86 % et 82 %. Cette baisse est attribuée aux effets inhibiteurs résultant de réactions secondaires entre radicaux et anions ou aux propriétés spécifiques des trous de piégeage. Ces interactions peuvent être représentées par les équations suivantes (Equations 4 à 10) [29]:





### V.2.3.2 Espèces réactives dans le système ZnO/CA/solaire

Pour analyser le comportement des différentes espèces réactives lors de la photocatalyse solaire, des expériences de piégeage ont été réalisées en reproduisant les conditions précédemment établies (Section V.2.1.2).

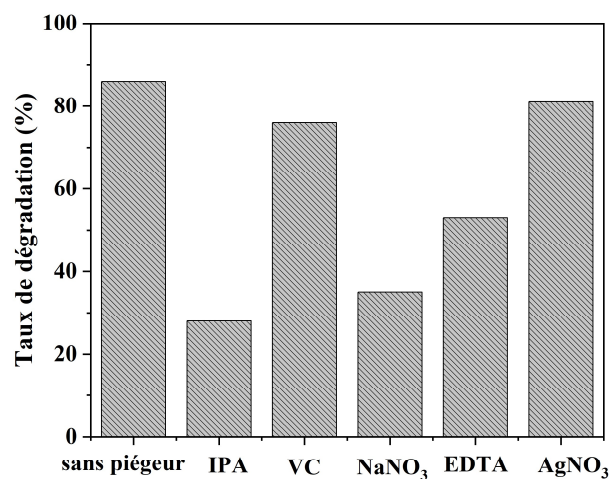


**Figure V.20** Effet des espèces réactives piégeant sur la photodégradation du MB sous irradiation solaire ( $[\text{MB}] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{ZnO/CA} = 1 \text{ g. L}^{-1}$ ;  $\text{pH libre} \sim 7$ ;  $t = 90 \text{ min}$ ).

Les résultats présentés dans la figure V.20 montrent un ordre similaire à celui observé dans la partie V.2.1.2. L'ajoute de VC réduit le taux de dégradation de 100 à 46%, confirmant que VC cible l'espèce réactive majeure dans cette oxydation photocatalytique. En revanche, l'ajout de NaN<sub>3</sub>, EDTA, AgNO<sub>3</sub> et IPA entraîne une diminution variable du taux de dégradation, avec des valeurs respectives de 56, 65, 98 et 71%.

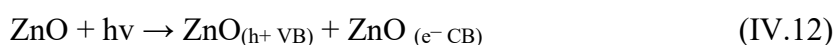
Afin de vérifier la production des radicaux superoxyde par le système photocatalyseur ZnO/CA, des expériences de piégeage ont été réalisées avec le ZnO seul afin d'approfondir l'étude du mécanisme photocatalytique. Dans des conditions

expérimentales similaires, les principales espèces réactives (radicaux et trous) ont été détectées de manière comparable, et les résultats sont illustrés dans la figure V.21.



**Figure V.21** Effet des espèces réactives piégeant sur la photodégradation du MB sous irradiation solaire ([BM] = 25 mg.L<sup>-1</sup> ; ZnO = 1g. L<sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t=90 min).

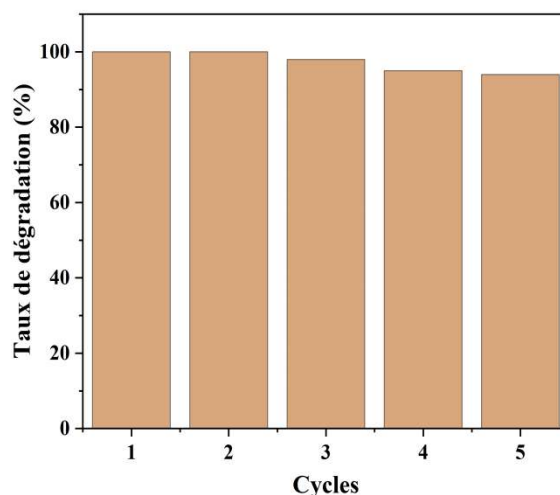
Une diminution significative du rendement de dégradation est observée en présence d’isopropanol (IPA), un piègeur des radicaux hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ), réduisant drastiquement la dégradation du bleu de méthylène (MB) de 100 % à 29 %. Cela indique que les radicaux  $\bullet\text{OH}$  constituent les principales espèces oxydantes générées par le matériau ZnO. La formation de ces radicaux par le ZnO peut être décrit par les équations (12) et (13). En revanche, l’inhibition des radicaux superoxyde entraîne seulement une légère diminution du rendement de dégradation, ce qui met en évidence la génération accrue de ces radicaux dans le système ZnO/AC. Cette augmentation résulte à la fois du transfert d’électrons depuis le ZnO photoexcité (Equation V.14) et de la capture supplémentaire d’électrons par le charbon actif, favorisant ainsi la réduction de l’oxygène (Equations V.15–16). Des mécanismes de transfert de charge similaires ont été rapportés pour les composites ZnO–carbone [8, 9].





### V.2.3.3 Réutilisation et stabilité du ZnO/CA en photocatalyse solaire

Afin d'évaluer la photostabilité et la durabilité potentielles du catalyseur, une étude a été menée sur la réutilisation du photocatalyseur ZnO/CA dans la dégradation du MB sous irradiation solaire.



**Figure V.22** Cycles de réutilisation du ZnO/CA ([BM] = 25 mg.L<sup>-1</sup> ; ZnO/CA = 1g. L<sup>-1</sup> ; pH libre~7 ; t =90 min).

D'après les histogrammes présentés en Figure V.22, une légère diminution du taux d'élimination, d'environ 6 %, est observée après cinq cycles de régénération, indiquant la bonne stabilité du photocatalyseur ZnO/CA sous irradiation solaire.

## IV.3 Ordre cinétique de dégradation photocatalytique du BM

La vitesse de dégradation du polluant par le processus d'oxydation photocatalytique a été évaluée en utilisant le modèle cinétique de pseudo-ordre [30].

La vitesse de photodégradation peut être exprimée par l'équation :

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_{app} C^n \quad (\text{V.17})$$

Où :

V : la vitesse de dégradation de polluant (mol·L<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>)

C : la concentration de polluant (mol·L<sup>-1</sup>) à l'instant t

t : temps de réaction (min)

$K_{app}$  : constante de vitesse apparente ( $\text{min}^{-1}$ )

$n$  : l'ordre de la réaction (déterminé expérimentalement)

### Dégradation cinétique pseudo premier ordre ( $n=1$ ) :

Pour  $n=1$ , la forme intégrée de l'équation (V.17) correspond le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (Equation.V.18).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_1 t \quad (\text{V.18})$$

### Dégradation cinétique pseudo second ordre ( $n=2$ ) :

Pour  $n = 2$ , l'équation se réécrit sous la forme (Equation V.19), correspondant à une cinétique de pseudo-second ordre, avec une relation linéaire entre  $C$  de polluant et le temps  $t$ .

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2 t \quad (\text{V.19})$$

Afin de modéliser la cinétique de dégradation du BM, les formes linéaire  $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$  et  $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$  ont été tracées en fonction du temps ( $t$ ) pour les trois systèmes étudiés (Figures V.23 et V.24). Les constantes apparentes ainsi que les coefficients de corrélation correspondants sont regroupés dans le tableau V.2.

**Tableau V.2** Paramètres cinétiques de dégradation du BM en présence du ZnO/CA (20  $\text{mg.L}^{-1}$  ; ZnO/CA = 1  $\text{g.L}^{-1}$  ; pH libre~7 ;  $t = 90$  min). par les différents systèmes.

Système	ZnO/CA/UV		ZnO/CA/US/UV		ZnO/CA/solaire	
	$k_{app}$	$R^2$	$k_{app}$	$R^2$	$k_{app}$	$R^2$
Pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )	0.0115	0.8195	0.0173	0.8408	0.01774	0.9854
Pseudo deuxième ordre ( $\text{M}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	0.0012	0.9280	0.0027	0.9780	0.0647	0.7995

D'après des résultats cinétiques, la dégradation photocatalyse solaire du BM est correctement représentée par le modèle cinétique pseudo-premier ordre ( $R^2 = 0,9845$ ). Tandis que, la réaction de dégradation photocatalyse et sonophotocatalyse UV montre un ajustement plus approprié à un modèle d'ordre 2.

Le pseudo-1er ordre donne une meilleure corrélation avec la photocatalyse qui est contrôlée uniquement par la concentration du polluant en solution. Le pseudo-second ordre donne une meilleure corrélation ( $R^2$  plus élevé) car il reflète mieux le mécanisme

réel de la sonophotocatalyse et sono-photodégradation UV ce qui n'est pas seulement une réaction en solution, mais une réaction de surface dépendante des sites actifs.

En photocatalyse, la cinétique de dégradation est généralement décrite à l'aide de modèles de pseudo-premier ordre. Le modèle pseudo-1er ordre (type Langmuir–Hinshelwood à faible concentration) suppose que :

L'adsorption est faible et linéaire avec un seul site actif. Selon ce modèle, le processus de la photocatalyse est contrôlé uniquement par la concentration du polluant en solution.

Mais en réalité, la photocatalyse est souvent plus complexe. Parfois, le modèle pseudo-second ordre donne une meilleure corrélation que le pseudo-premier ordre.

Le pseudo-2e ordre prend mieux en compte certains phénomènes :

Le modèle pseudo-second ordre (Ho et McKay) suppose que : - la vitesse dépend de la surface du photocatalyseur, la réaction implique l'adsorption chimique (chemisorption) ou l'occupation des sites actifs et la limitation peut venir de l'adsorption, pas seulement de la concentration en solution. C'est plus réaliste dans beaucoup de systèmes photocatalytiques où le polluant doit s'adsorber avant de réagir, les sites actifs sont limités, les intermédiaires produits peuvent occuper ces sites et des compétitions entre molécules existent. Alors, le pseudo-2e ordre s'ajuste mieux (meilleur  $R^2$ ), car il prend en compte : la saturation de la surface, les interactions donneur/récepteur entre polluant et surface, la contribution des espèces réactives ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{h}^+$ ,  $\text{e}^-$ ) aux sites et des réactions de surface contrôlées par deux concentrations (polluant et site). En général, le pseudo-2e ordre est meilleur lorsque : les concentrations de polluants sont élevées, l'adsorption est forte sur le catalyseur, en présence de système hétérogène c'est-à-dire la surface du catalyseur n'est pas uniforme, les polluants sont complexes ou aromatiques et la présence d'intermédiaires qui inhibent.

La constante de vitesse apparente de pseudo-second ordre de la sono-photodégradation UV du bleu de méthylène (BM) est environ deux fois supérieure que celle obtenue pour la photodégradation UV seule, ce qui met clairement en évidence l'amélioration de l'activité photocatalytique résultant de la combinaison de l'irradiation ultrasonore avec l'irradiation UV.

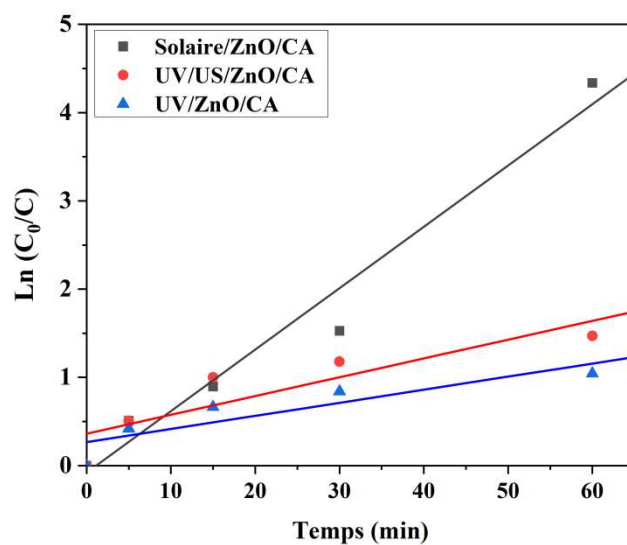


Figure V.23 Représentation de  $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$  en fonction du temps de dégradation de BM.

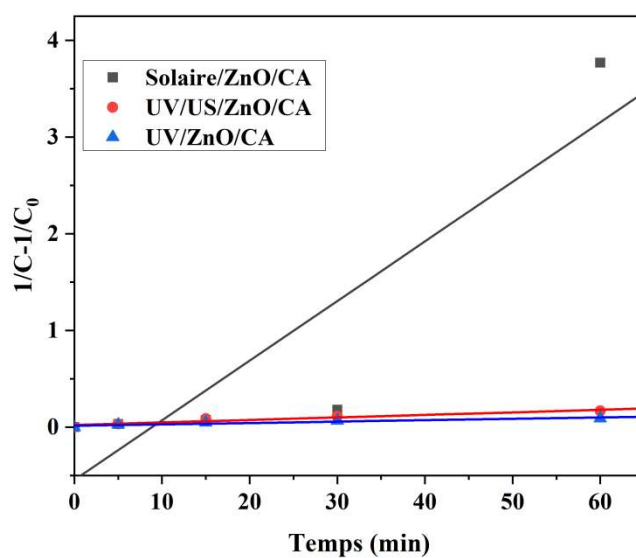


Figure V.24 Représentation de  $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$  en fonction du temps de dégradation de BM.

**Références bibliographiques**

- [1] Yu, Y., Yu, J.C., Chan, C.-Y., Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61(1–2), 1–11.
- [2] Ahmed, M.A., Mohamed, A.A., Advances in ultrasound-assisted synthesis of photocatalysts and sonophotocatalytic processes: A review. *Science*, 2024, 27(1).
- [3] Wen, X.J., Niu, C.G., Zhang, L., Liang, C., Guo, H., Zeng, G.M., Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme CeO<sub>2</sub>–Ag/AgBr photocatalyst: Influencing factors, possible degradation pathways, and mechanism insight. *Journal of Catalysis*, 2018, 358, 141–154.
- [4] Verma, M., Haritash, A.K., Photocatalytic degradation of Amoxicillin in pharmaceutical wastewater: A potential tool to manage residual antibiotics. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 20, 101072.
- [5] Tichapondwa, S.M., Newman, J.P., Kubheka, O., Effect of TiO<sub>2</sub> phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2020, 118, 102900.
- [6] Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Ruan, R., Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 268, 121725.
- [7] Rajamanickam, D., Shanthi, M., Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide–solar process. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9, S1858–S1868.
- [8] Mydeen, S.S., Kumar, R.R., Sambathkumar, S., Kottaisamy, M., Vasantha, V.S., Facile synthesis of ZnO/AC nanocomposites using *Prosopis juliflora* for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and antibacterial activity. *Optik*, 2020, 224, 165426.
- [9] Loke, J.Y., Zaki, R.S.M., Setiabudi, H.D., Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO supported on wood waste-derived activated carbon (ZnO/AC). *Materials Today: Proceedings*, 2022, 57, 1315–1321.

- [10] Karim, A.V., Shriwastav, A., Degradation of ciprofloxacin using photo-, sono- and sonophotocatalytic oxidation with visible light and low-frequency ultrasound: Degradation kinetics and pathways. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392, 124853.
- [11] Ahmad, M., Ahmed, E., Hong, Z.L., Ahmed, W., Elhissi, A., Khalid, N.R., Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using ZnO/CNTs composite photocatalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(2), 761–773.
- [12] Bansal, P., Chaudhary, G.R., Mehta, S.K., Comparative study of catalytic activity of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280, 475–485.
- [13] Arghavan, F.S., Al-Musawi, T.J., Allahyari, E., Moslehi, M.H., Nasseh, N., Panahi, A.H., Complete degradation of tamoxifen using FeNi<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZnO as a photocatalyst with UV light irradiation: a study on the degradation process and sensitivity analysis using ANN tool. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, 128, 105725.
- [14] Geng, N., Chen, W., Xu, H., Ding, M., Liu, Z., Shen, Z., A sono-photocatalyst for humic acid removal from water: Operational parameters, kinetics and mechanism. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 57, 242–252.
- [15] Kakavandi, B., Bahari, N., Kalantary, R.R., Fard, E.D., Enhanced sono-photocatalysis of tetracycline antibiotic using TiO<sub>2</sub> decorated on magnetic activated carbon coupled with US and UV: A new hybrid system. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 55, 75–85.
- [16] Son, Y., Cho, E., Lim, M., Khim, J., Effects of salt and pH on sonophotocatalytic degradation of azo dye reactive black 5. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(7S), 07HE05.
- [17] Ertugay, N., Acar, F.N., The degradation of Direct Blue 71 by sono-, photo- and sonophotocatalytic oxidation in the presence of ZnO nanocatalyst. *Applied Surface Science*, 2014, 318, 121–126.
- [18] Yap, H.C., Pang, Y.L., Lim, S., Abdullah, A.Z., Ong, H.C., Wu, C.H., A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono- and sonophotocatalytic treatments

to degrade emerging contaminants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(1), 601–628.

[19] Zewde, A.A., Zhang, L., Li, Z., Odey, E.A., A review of the application of sonophotocatalytic process based on advanced oxidation process for degrading organic dye. *Reviews on Environmental Health*, 2019, 34(4), 365–375.

[20] Abd Elkodous, M., El-Sayyad, G.S., Abdel Maksoud, M.I.A., Kumar, R., Maegawa, K., Kawamura, G., Tan, W.K., Matsuda, A., Nanocomposite matrix conjugated with carbon nanomaterials for photocatalytic wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410, 124657.

[21] Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R.N., Iqbal, M., Nadeem, M.A., Hussain, I., Yousaf, S., Mustafa, G., Zafar, M.I., Photocatalytic degradation of textile dyes on  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{TiO}_2$  anatase powders. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4, 2138–2146.

[22] Saeed, M., Muneer, M., Haq, A., Akram, N., Photocatalysis: An effective tool for photodegradation of dyes—A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29, 293–311.

[23] Ani, I.J., Akpan, U.G., Olutoye, M.A., Hameed, B.H., Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by  $\text{TiO}_2$ - and  $\text{ZnO}$ -based photocatalysts: Recent development. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 205, 930–954.

[24] Khan, I., Saeed, K., Ali, N., Zhang, B., Sadiq, M., Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight into different mechanisms and rate affecting parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8, 104364.

[25] Reza, R.A., Ahmaruzzaman, M., Comparative study of waste-derived adsorbents for sequestering methylene blue from aquatic environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3, 395–404.

[26] Rafiq, A., Ikram, M., Ali, S., Niaz, F., Khan, M., Khan, Q., Maqbool, M., Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 97, 111–128.

- [27] Din, M.I., Khalid, R., Najeeb, J., Hussain, Z., Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 298, 126567.
- [28] Dugandžić, A.M., Tomašević, A.V., Radišić, M.M., Šekuljica, N.Ž., Mijin, D.Ž., Petrović, S.D., Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 336, 146–155.
- [29] Gao, X., Zhang, X., Wang, Y., Peng, S., Yue, B., Fan, C., Photocatalytic degradation of carbamazepine using hierarchical BiOCl microspheres: Key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273, 156–165.
- [30] Tran, H.D., Nguyen, D.Q., Do, P.T., Tran, U.N., Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: A mini-review and new approach. *RSC Advances*, 2023, 13(25), 16915–16925.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans la mise au point de procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par des polluants organiques récalcitrants. L'objectif de ce travail concernait l'élaboration par voie sol-gel de ZnO en composites ZnO/charbon actif (ZnO/CA), ce dernier étant préparé à partir d'une biomasse issue de noyaux d'olive. Cette approche a permis d'optimiser divers paramètres, tels que la largeur de la bande interdite, le transport des porteurs de charge, la cristallinité, la surface spécifique et la stabilité, afin de répondre aux exigences spécifiques des différentes applications. L'activité photocatalytique a été évaluée à travers la dégradation du bleu de méthylène (BM) sous différentes sources d'irradiation, à savoir UV, UV/ultrasons (UV/US) et irradiation solaire.

Dans un premier temps, L'étude a porté sur la caractérisation des propriétés physiques et chimiques des matériaux synthétisés. L'ensemble des résultats obtenus sont résumés dans les points suivants :

- L'analyse DRX du composite ZnO/CA a révélé la présence d'une structure cristalline de type wurtzite, caractérisée par des pics de diffraction apparaissant aux mêmes positions que ceux du ZnO pur. Ainsi, la présence d'un faible pic attribué au carbone activé (CA) indique que son incorporation n'affecte pas la structure cristalline du ZnO.
- La réduction de la taille cristalline du composite ZnO/CA, déterminée selon la relation de Debye-Scherrer, vise principalement à accroître la surface spécifique, conformément aux observations issues de l'analyse BET.
- Le spectre IRTF du ZnO/CA permet de confirmer la réussite de la synthèse du ZnO par l'observation de la bande significative de la liaison du Zn-O. En outre, la bande caractéristique de l'étirement de la liaison C-O, indiquant l'interaction entre les atomes d'oxygène du ZnO et les atomes de carbone du CA.
- La morphologie de surface des échantillons, observée par MEB, révèle que les particules de ZnO adoptent une morphologie de bâtonnets rectangulaires, dispersés de manière irrégulière sur la surface dense du charbon actif.

- la surface spécifique du composite ZnO/CA est supérieure à celle du ZnO seul, offrant davantage de sites photocatalytiques actifs et contribue de manière importante l'amélioration des performances photocatalytiques du matériau en favorisant une production accrue des espèces réactives d'oxygène.

La photo réponse de photocatalyseur a été testée dans l'élimination de BM comme polluant modèle. Plusieurs paramètres ont été optimisés, tels que la dose du photocatalyseur, le pH de milieu réactionnel, la concentration du BM, tout en mettant en évidence la stabilité du composite et les espèces réactives responsable du mécanisme réactionnel sous chaque type d'irradiation.

Le système ZnO/CA exposé à l'irradiation solaire a montré la meilleure performance, avec un taux de dégradation de 100 %. Les performances photocatalytiques décroissent selon l'ordre : irradiation solaire (100 %) > sonophotocatalyse (84 %) > photocatalyse sous lumière UV (71 %).

La contribution du mélange réactionnel BM-ZnO/CA en l'absence de lumière montre une adsorption équilibrée de 39 % à pH naturel après 120 minutes. L'adsorption est directement influencée par le pH, augmentant avec sa valeur, reflétant l'influence des interactions adsorbat-adsorbant.

La photolyse directe par (UV-365nm ou solaire) et la sonolyse par ultrasons ont un effet négligeable sur la dégradation du BM, tandis que l'introduction du composite ZnO/CA augmente nettement l'efficacité initiale du procédé. De plus, les performances de composites ZnO/CA sont améliorées par rapport au ZnO en termes de séparation électron-trou grâce à l'ajout de CA comme support, qui présente à la fois une mobilité électronique et une capacité de stockage élevées.

En deuxième lieu, le couplage des ultrasons à l'irradiation UV a été étudié afin d'optimiser l'efficacité de la dégradation du polluant. La sonophotodégradation du BM en présence du ZnO/CA a montré un taux de dégradation supérieur à celui des procédés isolés, avec un indice de synergie évalué à 1,928. Cette efficacité résulte de l'augmentation des sites catalytiques actifs due aux phénomènes de cavitation, de l'amélioration du transfert de masse des molécules de MB vers le catalyseur, et de l'activation de voies additionnelles produisant des espèces radicalaires réactives. Les conditions optimales de dégradation ont été examinées afin d'évaluer l'influence des paramètres réactionnels sur l'efficacité du procédé. Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration initiale de BM entraîne une diminution significative du

taux de dégradation. Ainsi, les valeurs élevées de pH favorisent la dégradation en renforçant les interactions électrostatiques entre les molécules de BM et la surface du catalyseur, ce qui améliore l'adsorption et la réactivité photocatalytique.

La dégradation photochimique du BM a également été étudiée sous irradiation solaire avec ce système, révélant des vitesses de dégradation significativement supérieures à celles obtenues sous irradiation UV artificielle. En comparaison, un simple mélange physique BM/ZnO/CA a montré une performance beaucoup plus faible, soulignant que la formation d'une hétérojonction efficace dans le composite ZnO/CA joue un rôle important en favorisant la séparation des charges et en renforçant l'activité photocatalytique globale.

La minéralisation présente une cinétique initiale prometteuse, mais, elle ne permet pas d'atteindre une conversion totale, même en disparition complète du BM.

La présence de sels inorganiques dans le système limite les réactions photocatalytiques, l'effet inhibiteur variant en fonction de la nature des anions selon l'ordre suivant :  $\text{PO}_4^{3-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ .

Les essais de réutilisation sur cinq cycles consécutifs mettent en évidence une stabilité remarquable du composite ZnO/CA sous irradiation solaire, significativement supérieure à celle observée sous irradiation UV, susceptible d'induire des phénomènes de photocorrosion. Par ailleurs, la combinaison de l'irradiation UV avec l'ultrasonore contribue à limiter ces effets, renforçant la stabilité du composite et la durabilité globale du procédé.

Les expériences de piégeage des espèces réactives ont révélé que la dégradation du BM dans le système ZnO repose principalement sur l'action des radicaux hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ), tandis que les radicaux superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) jouent un rôle prépondérant dans le composite ZnO/AC. Par ailleurs, l'association de l'irradiation ultrasonore aux procédés photocatalytiques favorise la génération de radicaux  $\bullet\text{OH}$ , améliorant ainsi l'efficacité de la dégradation en sonophotocatalyse par rapport aux procédés pris individuellement.

Au terme de cette étude, ces systèmes apparaissent comme des approches efficaces et potentiellement économiques pour le traitement avancé des eaux contaminées par des polluants organiques récalcitrants, tout en respectant les exigences environnementales.

